



Planteo De Prueba De Desempeño Para Mezclas De Hormigón Expuestas Al Ataque De Cloruros

Trabajo Final de la Carrera Ingeniería Civil

**Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias
UNIVERSIDAD CATÓLICA ARGENTINA**

Autor: Thomas McQuay
Fecha de Presentación: 31 de Octubre 2024
Tutor: Mg. Ing. Enzo D. Gómez

Este proyecto se hizo en el marco del trabajo final de la carrera de grado de Ingeniería Civil bajo la cátedra de Estudio y Ensayos de Materiales de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias perteneciente a la Pontificia Universidad Católica Argentina.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo.

En primer lugar, agradezco a mi director de tesis, Mg. Ing. Enzo D. Gómez, por su constante guía, paciencia y valiosos consejos durante todo el proceso de investigación y redacción de este trabajo.

Agradezco también al Departamento de Corrosión Aplicada de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y a la cátedra de Estudio y Ensayos de Materiales de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias perteneciente a la Pontificia Universidad Católica Argentina, por brindarme acceso a los recursos necesarios y al espacio para poder realizar todos los preparativos y ensayos necesarios.

I – RESUMEN

La corrosión en armaduras de acero en el hormigón armado representa uno de los principales problemas que afecta la durabilidad de las estructuras. Este fenómeno se acelera en ambientes agresivos, especialmente cuando hay presencia de cloruros, que penetran el hormigón y activan el proceso de corrosión. Este trabajo tiene como objetivo desarrollar una metodología reproducible para evaluar el desempeño del sistema acero-hormigón frente al ataque de cloruros. La metodología contempla el diseño de prototipos de hormigón y un sistema de monitoreo electroquímico para medir el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión. Se realizaron dos programas experimentales, uno de prueba con prototipos de pasta cementicia y otro definitivo con diferentes mezclas de hormigón, para contrastar su desempeño bajo condiciones controladas. A través de la metodología diseñada se logra monitorear de manera precisa el inicio de la corrosión en ambientes controlados, utilizando el potencial de corrosión como parámetro indicador. Los resultados muestran que el hormigón autocompactante tiene mejor desempeño en cuanto a la protección contra la corrosión, en comparación con otros tipos de mezclas como el mortero y la pasta. La metodología propuesta permite realizar evaluaciones comparativas de forma eficiente, sin la necesidad de equipos complejos ni personal altamente calificado, lo que facilita su aplicación en contextos de investigación y control de calidad industrial.

II – ÍNDICE

I – RESUMEN.....	4
II – ÍNDICE.....	5
III – INTRODUCCIÓN	7
IV – OBJETIVOS Y ALCANCE	8
CAPÍTULO 1 – MARCO TEÓRICO.....	9
1.1 – Corrosión en Aceros	9
1.1.1 – Corrosión Electroquímica	9
1.1.2 – Teoría de Potenciales: Potenciales y Electrodo de Referencia	10
1.1.3 – Reacciones en celdas electroquímicas	12
1.1.4 – Diagrama de Pourbaix: Estados de inmunidad, pasividad y de corrosión activa.	13
1.2 – Corrosión de Armaduras en Estructuras de Hormigón Armado	15
1.2.1 – Corrosión por Carbonatación	16
1.2.2 – Corrosión por Cloruros	18
1.2.3 – Mecanismo de corrosión en armaduras.....	18
1.2.4 – Modelo de Vida Útil de Tutti	19
1.2.5 – Consecuencias del deterioro por corrosión en armaduras.....	20
1.2.6 – Mediciones electroquímicas para el seguimiento de la corrosión	21
CAPÍTULO 2 – MARCO METODOLÓGICO.....	23
2.1 – Generalidades	23
2.2 – Programa experimental 1: Prototipos de pasta	24
2.3 – Programa experimental 2: Contraste entre mezclas	26
2.4 – Metodologías y criterios de evaluación utilizados	28
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	31
3.1 – Monitoreo potencial en patrones prototipos de pasta.....	31
3.2 – Avances en la metodología planteadas.	35
3.3 – Contraste de desempeño entre diferentes tipos de mezclas cementicias.	36
CAPÍTULO 4 – DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	41
4.1 – Discusión.....	41
4.2 – Conclusiones	42
ANEXO 1: Fabricación de prototipos de pasta	43
A1.1 – Descripción general del prototipo	43
A1.2 – Proceso de fabricación.....	43
A1.2.1 – Preparación superficial de las armaduras	43
A1.2.2 – Fabricación del patrón de pasta.....	44

A1.2.3 – Materialización de las conexiones eléctricas.....	46
A1.3 – Lecciones aprendidas y propuestas de mejoras.....	46
ANEXO 2: Fabricación de probetas para contraste entre mezclas.....	48
A2.1 – Descripción general de probetas.....	48
A2.2 – Proceso de fabricación.....	48
A2.2.1 – Fabricación del sistema de colado.....	48
A2.2.2 – Fabricación de mezclas cementicias.....	50
ANEXO 3: Sistema de exposición y monitoreo.....	52
A3.1 – Descripción general del sistema.....	52
A3.2 – Registrador automático de E_{CORR} (RAE_{CORR}).....	53
A3.3 – Cámara de exposición ambiental controlada.....	54
REFERENCIAS	55

III – INTRODUCCIÓN

La corrosión de las armaduras de acero en el hormigón armado es un proceso lento y que suele ser detectado en instancias avanzadas, donde el daño es muy severo. Al ser un fenómeno que ocurre dentro de barras embebidas, no se detectan con una simple inspección visual. Este se acelera en presencia de agentes agresivos como los cloruros, que penetran en el hormigón a través de su red de poros y reaccionan con las armaduras, destruyendo la capa pasiva de óxido que las protege. Esto da lugar a procesos de corrosión que, con el tiempo, degradan el acero y comprometen la integridad de la estructura. Las consecuencias incluyen la pérdida de sección resistente en las armaduras, la fisuración y desprendimiento del recubrimiento de hormigón, y eventualmente, el colapso de la estructura si no se toman medidas correctivas. En este contexto, resulta fundamental desarrollar herramientas y metodologías que permitan evaluar el desempeño de las mezclas de hormigón frente al ataque de cloruros y prever el inicio y avance de la corrosión.

Este trabajo tuvo como objetivo principal diseñar y validar una metodología reproducible que permitiera evaluar el comportamiento del sistema acero-hormigón ante el ataque de cloruros, mediante técnicas electroquímicas. En particular, se buscó determinar el tiempo de inicio de la corrosión (T_i) como un indicador de la capacidad del hormigón para proteger las armaduras. Para ello, se planteó un programa experimental que incluye la fabricación de prototipos de hormigón y un sistema de exposición controlada a ambientes agresivos, con monitoreo continuo de parámetros como el potencial de corrosión (E_{CORR}) y la velocidad de corrosión (V_{CORR}). Estos parámetros permiten determinar con precisión cuándo se inicia el proceso de corrosión activa en las armaduras, y a partir de ello, establecer comparaciones entre diferentes tipos de mezclas cementicias.

El estudio se estructuró en dos fases experimentales. En la primera, se trabajó con prototipos de pasta cementicia, con el objetivo de analizar los procedimientos de fabricación y monitoreo, y ajustar las condiciones experimentales necesarias para obtener resultados en tiempos razonables. Se fabricaron probetas con barras de acero embebidas, que fueron expuestas a soluciones ricas en cloruros mientras se monitorearon sus parámetros electroquímicos. Esta fase experimental permitió también identificar posibles mejoras en el diseño de los ensayos, como la protección de las zonas vulnerables de las probetas y el control de las condiciones de curado.

En la segunda fase, se contrastaron diferentes mezclas cementicias, como pasta, mortero, hormigón convencional y hormigón autocompactante, bajo las mismas condiciones de exposición controlada. El objetivo fue establecer comparaciones de desempeño entre las diferentes mezclas, evaluando cuál de ellas ofrece una mejor protección contra la corrosión de las armaduras. Para ello, se monitorearon tanto el potencial de corrosión como la velocidad de corrosión, y se correlacionaron estos parámetros con los niveles de ataque observados en las probetas una vez finalizada la exposición.

El trabajo tuvo una doble relevancia: en primer lugar, aportó una metodología práctica para la evaluación de mezclas cementicias en ensayos de laboratorio, lo que puede ser útil en estudios de investigación y desarrollo de materiales. En segundo lugar, la simplicidad de las mediciones propuestas, basadas en el monitoreo de E_{CORR} , permitió la aplicación de esta metodología en contextos de control de calidad de hormigones utilizados en obras civiles, sin requerir equipos electroquímicos complejos ni personal altamente especializado.

IV – OBJETIVOS Y ALCANCE

Este plan de trabajo plantea objetivos generales asociados a tres aspectos de la formación del alumno: Científicos, tecnológicos y académicos:

- Objetivo científico: Diseñar y plantear una metodología reproducible que permita caracterizar el desempeño de un sistema Acero-Hormigón ante el ataque de cloruros.
- Objetivo tecnológico: Caracterizar el impacto del contenido de cemento de compuestos cementicios en el desempeño de la mezcla.
- Objetivo académico: Generar un dispositivo que permita realizar experiencias académicas para la formación de estudiantes y profesionales en degradación por corrosión de armaduras.

En términos de objetivos específicos se plantea:

- Diseñar un dispositivo y una metodología de ensayo que permita evaluar el desempeño de sistemas Acero-compuestos cementicios, de manera reproducible y en periodos de tiempo aceptables, como ensayos de control de calidad de materiales.
- Evaluar la influencia del contenido de cemento en el desempeño de un sistema “Compuesto Cementicio – Acero” ante el ataque de cloruros.
- Ejecutar ensayos de desempeño, utilizando el patrón de contraste y la metodología generada, sobre mezclas diseñadas bajo requerimientos de durabilidad.

Este trabajo final pretende avanzar sobre una metodología que contemple la utilización de patrones específicos para la evaluación del desempeño de una mezcla de hormigón como barrera física que protege a las armaduras. Para esto se plantean programas experimentales con el objetivo de diseñar una metodología reproducible que implique elaboración del patrón y la ejecución de pruebas de contraste con las mezclas evaluadas.

CAPÍTULO 1 – MARCO TEÓRICO

1.1 – Corrosión en Aceros

El acero usado comúnmente en armaduras es un material que se encuentra en estado metálico (Fe), es decir, está liberado de su ion óxido. Este no es un estado natural para el acero: no se siente cómodo y solo es cuestión de tiempo para que vuelva a su estado natural (óxido ferroso, Fe_2O_3). El fenómeno conocido como corrosión es el acero volviendo a su estado natural. Es una degradación que sufre el material debido al medio que lo rodea.

Un proceso de corrosión metálica (Figura 1.1) involucra la transferencia de electrones desde un lugar donde se produce la reacción que los libera (oxidación) hasta el lugar donde se produce la reacción que los consume (reducción). Es un fenómeno electroquímico, es decir implica reacciones químicas en simultáneo con flujo eléctrico [1].

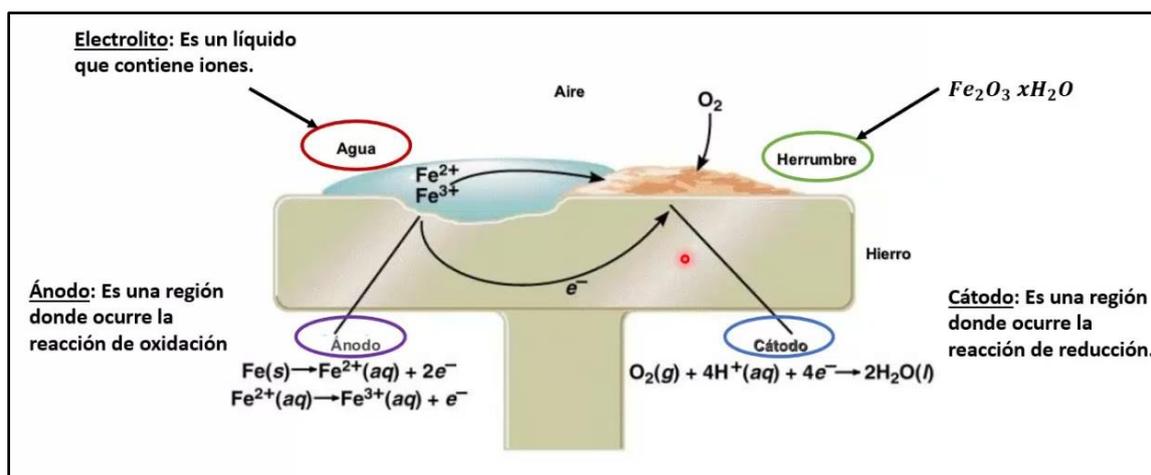


Figura 1.1: Ilustración del proceso de corrosión en el acero

1.1.1 – Corrosión Electroquímica

La teoría de la corrosión es la que describe qué tan rápido y con qué mecanismo el acero volverá a su estado oxidado. La corrosión electroquímica es un mecanismo en el cual el proceso de corrosión se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa. Este tipo de procesos se describe utilizando modelos de celdas electroquímicas (figura 1.1.1) donde se reconocen los siguientes componentes:

- **Ánodo:** Elemento metálico que cede electrones al circuito (reacción de oxidación) y se corroe.
- **Cátodo:** Elemento metálico que recibe electrones del circuito. Los electrones reaccionan con iones y forman un subproducto (reacción de reducción).
- **Contacto Eléctrico:** permite el flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo.
- **Electrolito:** Es el medio líquido a través del cual se produce el flujo de iones.

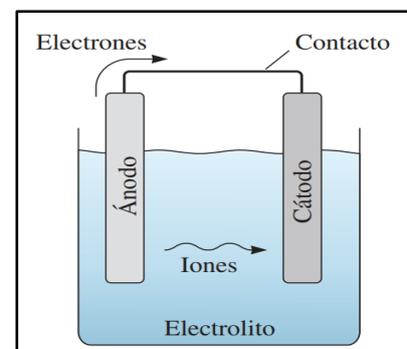


Figura 1.1.1: Celda Electroquímica

La diferencia de potencial que habrá entre los dos electrodos (el cátodo y el ánodo) será la fuerza impulsora para que se produzca el flujo de electrones (corriente eléctrica) y por ende las reacciones de oxidación y reducción.

1.1.2 – Teoría de Potenciales: Potenciales y Electrodo de Referencia

Cuando en un electrolito se coloca un metal puro se forma un “potencial del electrodo” que indica la tendencia del metal a ceder sus electrones. Para determinar el potencial de un electrodo, se mide la diferencia de potencial respecto a un electrodo de referencia estandarizado por medio de una semicelda [1].

Para entender el concepto de “potencial de un electrodo”, se plantea la siguiente experiencia:

Un metal (*Me*) es sumergido en una solución acuosa que contiene iones de ese mismo metal con concentración 1 molar (Figura 1.1.2.a). Al tomar contacto, se generará una diferencia de potencial entre la superficie del metal y la solución, induciendo el intercambio de iones entre ellos. Dependiendo de la naturaleza del metal, pueden ocurrir dos situaciones diferentes:

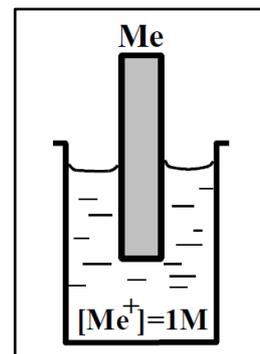
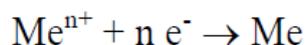


Figura 1.1.2.a: Ilustración de electrodo sumergido

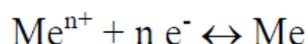
- a) Los iones metálicos tenderán a depositarse desde la solución al electrodo metálico mediante una reacción de reducción y el metal tomará un potencial positivo respecto a la solución.



- b) El electrodo metálico tenderá a disolverse, los iones metálicos pasan desde el metal a la solución mediante una reacción de oxidación, y tomará un potencial negativo respecto a la solución.



En ambos casos, la diferencia de potencial inicial induce una transferencia de cargas predominante de un lado al otro en la interfaz metal - solución. La diferencia de potencial inicial evolucionará en oposición al pasaje de cargas inicialmente predominante hasta que la transferencia de carga en ambos sentidos se iguale. En ese momento, en la interfaz metal - solución, la velocidad de reacción de reducción será igual a la velocidad de reacción de oxidación y se dice que se ha alcanzado el potencial de equilibrio:



La diferencia de potencial entre el metal y la solución es prácticamente imposible de medir en valor absoluto, pero sí se podría contrastar respecto a un segundo electrodo de referencia generando una celda electroquímica (pila) entre los dos electrodos (Figura 1.1.2.b) [3].

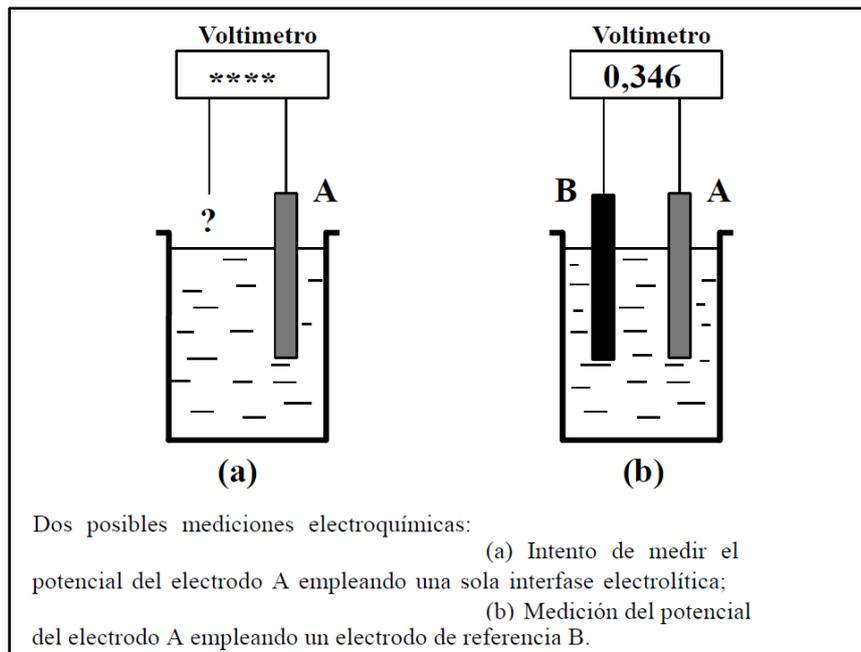


Figura 1.1.2.b: Ilustración de la medición del potencial de un electrodo respecto a un electrodo de referencia conectados como pila

De esta manera se podrá medir el potencial de cualquier electrodo cuando está conectado en forma de pila con el electrodo normal de hidrógeno (Figura 1.1.2.c).

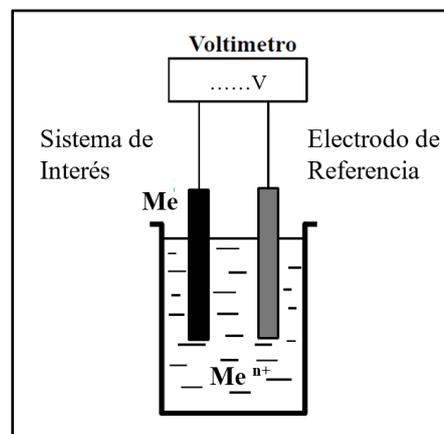
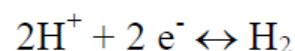


Figura 1.1.2.c: Ilustración de la medición del potencial de un electrodo respecto a un electrodo normal de hidrógeno.

Por convención se utiliza el electrodo normal de hidrógeno (ENH), al cual se le asigna un potencial igual a 0 Volts, como electrodo de referencia base. El equilibrio que determina el potencial de este electrodo está dado por la siguiente reacción:



El electrodo no es el único electrodo de referencia que se utiliza de manera estandarizada. La tabla 1.1 [3] muestra un listado de electrodos de referencia comúnmente utilizado y el valor de sus potenciales respecto al ENH.

<i>Tipo de electrodo</i>	<i>Reacción electroquímica</i>	<i>Potencial a 25°C V vs. ENH</i>
Calomelanos Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$E = 0.276 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$ KCL sat. E = 0.244 V coeficiente temperatura: - 0.65 mV/°C
Mercurio/sulfato mercurioso Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$E = 0.6151 - 0.295 \log [\text{SO}_4^{2-}]$ K ₂ SO ₄ sat. E = 0.710 V
Plata/cloruro de plata Ag/AgCl, Cl ⁻	$\text{AgCl} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$E = 0.2224 - 0.0591 \log [\text{Cl}^-]$ coeficiente temperatura: - 0.6mV/°C 0.1 M KCl E = 0.288 V 1 M KCl E = 0.222 V agua mar E = 0.250 V
Cobre/sulfato de cobre Cu/CuSO ₄ , Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$E = 0.340 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}]$ CuSO ₄ sat. E = 0.318 V, coeficiente temperatura: - 0.9mV/°C
Zinc/agua de mar	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	$E \cong - 0.80 \text{ V}$

Tabla 1.1: Potenciales de electrodo

Estos valores permiten calcular el valor de la diferencia de potencial generada por una pila determinada. Como regla general, cuando se arma una pila, el electrodo que tenga el potencial más bajo actuará como ánodo (se corroe, dando la reacción de oxidación), mientras que el que tenga el potencial más alto actuará como cátodo (dará la reacción de reducción).

1.1.3 – Reacciones en celdas electroquímicas

En una pila como la de la figura 1.1.3.a, a la derecha, un electrodo de zinc está inmerso en una solución que contiene iones de zinc (Zn²⁺), en disolución 1M, mientras que, a la izquierda, un electrodo de cobre está inmerso en una solución que contiene iones de cobre (Cu²⁺), en disolución 1M. Las hemiceldas (electrodos inmersos) se encuentran conectados por un lado con un puente salino que permite el flujo de iones entre las soluciones de ambas celdas e impide acumulación de cargas., y por otro lado, mediante una conexión eléctrica directa entre electrodos.

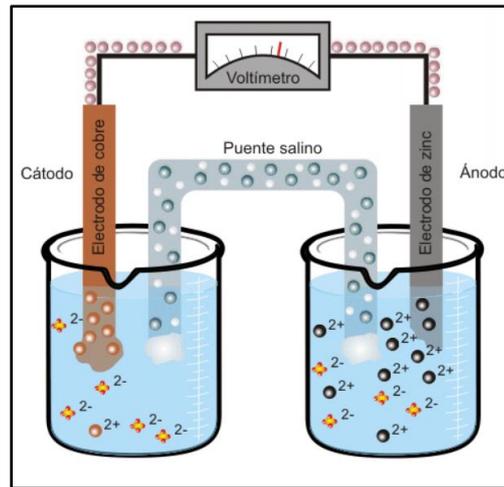


Figura 1.1.3.a: Pila con electrodos de Cobre y Zinc conectadas con puente salino

Si se conecta un voltímetro a la conexión entre electrodos, este marcará un valor de diferencia de potencial de 1,1V. Este valor podría haber sido calculado con la tabla de potenciales normales. El electrodo de cobre tiene un potencial normal de +0,342 V y el de zinc -0,763. Entonces:

$$\Delta V = +0,342 - (-0,763) = 1,105V$$

Si se quitara el voltímetro dejando una conexión directa entre electrodos, empezaran a circular electrones de un lado al otro dando lugar a cambios en ambas hemiceldas debido a la ocurrencia de reacciones electroquímicas en la superficie de los electrodos sumergidos. Como regla general, el electrodo que tenga el potencial más bajo (Zinc) actuará como ánodo (se corroe – reacción de oxidación) y el de mayor potencial (Cobre) actuará como cátodo (Se reduce - reacción de reducción). De acuerdo con esto:

- Se reduce el cobre: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- Se oxida el zinc: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

1.1.4 – Diagrama de Pourbaix: Estados de inmunidad, pasividad y de corrosión activa.

Los diagramas de Pourbaix (Figura 1.1.2) son de utilidad para entender cuándo están dadas las condiciones para que ocurra el fenómeno de corrosión. Se trata de un esquema en donde se definen los mecanismos de corrosión electroquímica en función del potencial del metal y el pH de la solución.

La figura 1.1.4 muestra un ejemplo de un diagrama de Pourbaix en donde se puede reconocer diferentes zonas en función de valores de potencial y pH. Hay dos grandes regiones básicas a entender:

- Región de inmunidad: Bajo estas condiciones el metal actúa como cátodo y por lo tanto no hay deterioro por corrosión.
- Región de pasividad: Bajo estas condiciones el metal actúa como ánodo, se oxida, pero genera un tipo de óxido morfológicamente estable que lo recubre y protege.
- Región de corrosión: Bajo estas condiciones el metal actúa como ánodo, se oxida, pero genera un tipo de óxido morfológicamente inestable que se forma y destruye constantemente manteniendo la reacción de oxidación activa y por lo tanto generando el deterioro constante del metal.

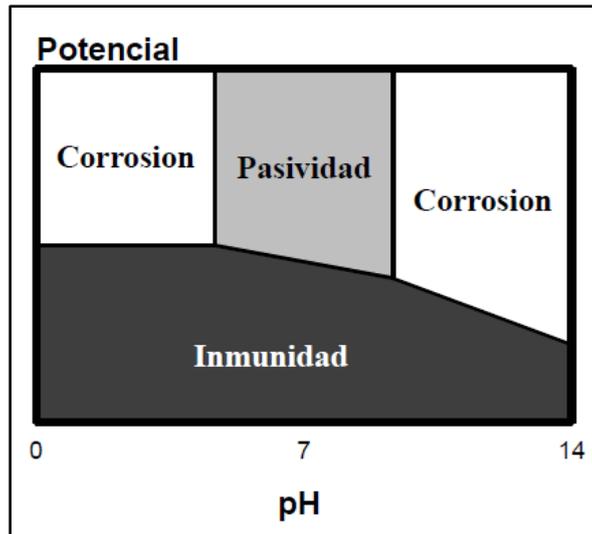


Figura 1.1.4: Diagramas de Pourbaix

Estos diagramas indican los diferentes estados en los que se puede encontrar un metal frente al proceso corrosivo. Se observa que, para determinados rangos de potencial, la variación del pH puede inducir el cambio entre los estados de oxidación del metal, pasando de pasividad a corrosión activa. Más adelante se explica que este fenómeno es un proceso importante en la corrosión de armaduras en el hormigón.

1.2 – Corrosión de Armaduras en Estructuras de Hormigón Armado

En un elemento de hormigón armado, el hormigón les brinda a las barras de acero una doble protección. Actúa como una barrera física que separa al acero del medio ambiente que puede tener agentes agresivos. Por otro lado, los poros del hormigón contienen un líquido altamente alcalino que permite formar sobre la superficie del acero una capa adherente y compacta de óxidos que lo protege y evita el proceso corrosivo. Se la conoce como capa pasiva del acero [2].

La solución que se encuentra en los poros del hormigón es altamente alcalina debido a la presencia de iones OH^- , proveniente del hidróxido de calcio que es un producto de las reacciones de hidratación de los componentes del cemento. En consecuencia, a la alta concentración de iones oxidrilo y la presencia de otras especies alcalinas como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio provenientes de las materias primas, el hormigón fresco tiene un pH entre 12,4 y 14.

En este estado se dice que el acero se encuentra *pasivado*. Si el acero mantiene esa capa pasiva, no habrá un proceso de corrosión. Sin embargo, eventualmente esta capa puede ser destruida debido al ingreso de agentes agresivos. Las especies agresivas más comunes que conducen a la destrucción de la capa pasiva son el dióxido de carbono y el ion cloruro.

Cuando el dióxido de carbono ingresa al hormigón desde la superficie se produce una reacción de carbonatación que reduce el pH del hormigón. Al caer lo suficiente el pH, la capa pasiva desaparece alrededor de toda la armadura y por lo tanto la corrosión avanza de manera **generalizada** en la armadura provocando que la barra se degrade de manera casi uniforme a lo largo de toda la barra. Por otro lado, cuando ingresa iones cloruros, los mismos inducen la destrucción localizada de la capa pasiva generando un proceso de **corrosión localizada** que solo degradará a las armaduras en sectores puntuales [2,3].

Sea cual sea el mecanismo de contaminación, una vez destruida la capa pasiva, se inicia el proceso de corrosión activa cuyas principales consecuencias son la pérdida de sección y adherencia de las armaduras y el eventual daño y/o destrucción del recubrimiento de hormigón.

La figura 1.2.a esquematiza de manera resumida los mecanismos de contaminación y avance de la corrosión descritos. En la figura 1.2.b se muestra cómo avanza el proceso de corrosión generalizada dentro de una sección de hormigón armado con el objetivo de esquematizar el mecanismo por el cual el recubrimiento del hormigón se ve dañado al acumularse productos de corrosión.

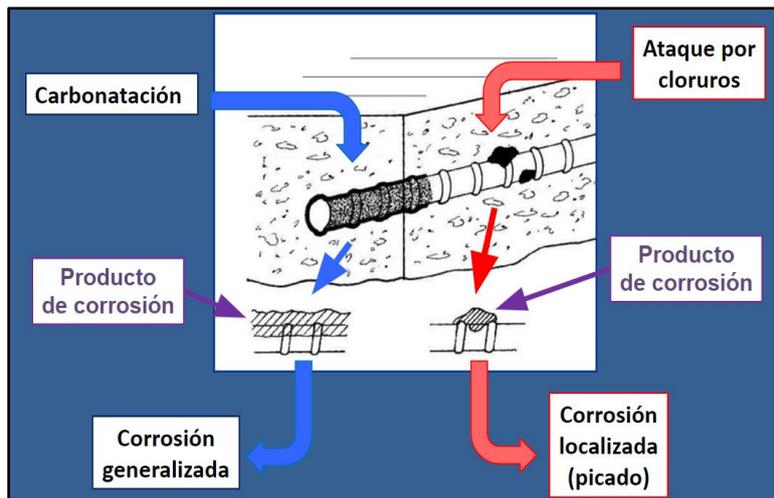


Figura 1.2.a: Esquema de tipos de corrosión en barras de acero

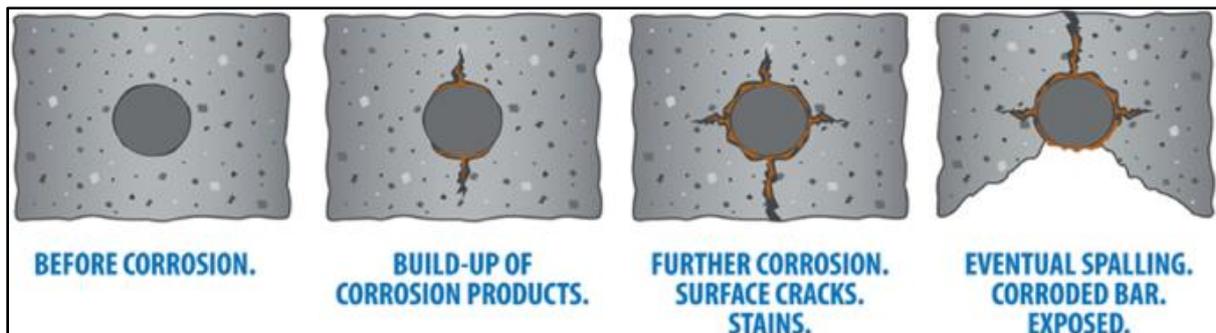


Figura 1.2.b: Esquema de los efectos de la corrosión generalizada en barras embebidas en hormigón.

Como muestra la figura, a medida que se deposita óxido (producto de corrosión), sobre la superficie de las barras, se empieza a ejercer una presión contra el hormigón. Pasado el tiempo esta la presión irá aumentando, creando tensiones dentro del material que harán que primero se fisure, pero en una última instancia rompa y desprenda.

1.2.1 – Corrosión por Carbonatación

Cuando un gas ácido como el CO_2 penetra al hormigón a través de la red de poros interconectados (Figura 1.2.1.a), este reacciona en presencia de humedad con los componentes alcalinos del hormigón consumiendo iones OH^- .

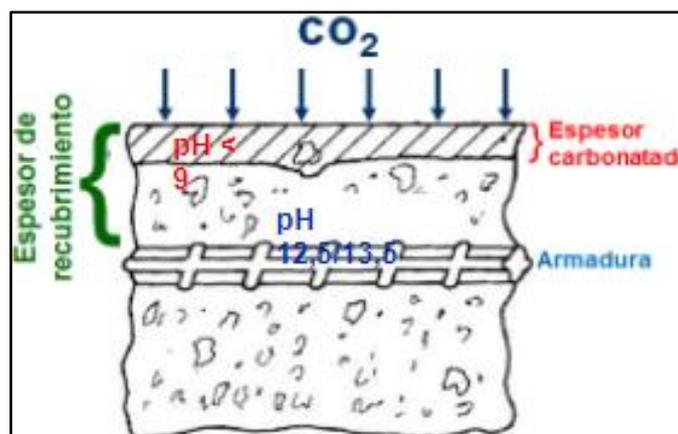


Figura 1.2.1.a: Ilustración del fenómeno de carbonatación

Principalmente ocurren dos reacciones:

1. $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \text{ (o KOH)} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (o K}_2\text{CO}_3) + \text{H}_2\text{O}$

Debido a que se consumen iones oxidrilo (OH⁻) se reduce el pH en la solución que se encuentra en los poros (suele ser de 13, es un ambiente alcalino). Este puede disminuir hasta valores cercanos a 8. Para que las reacciones ocurran es necesaria la presencia de agua. A este proceso, en donde el resultado es la pérdida de pH, se lo denomina carbonatación.

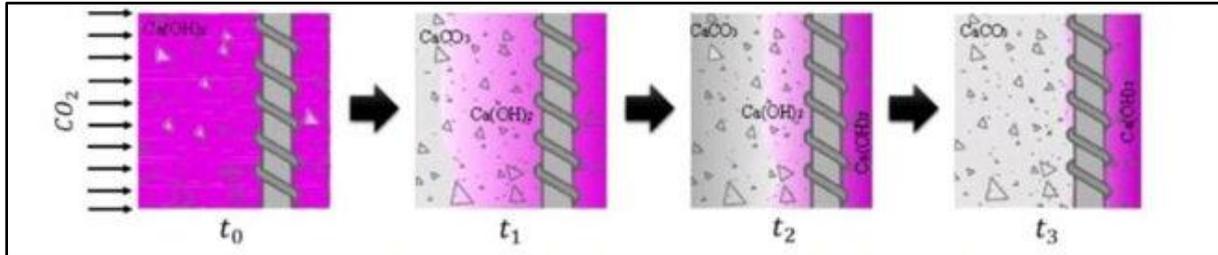


Figura 1.2.1.b: Ilustración del avance de la carbonatación en el hormigón

Como se muestra en la figura 1.2.1.b, inicialmente el hormigón no se encuentra carbonatado (región violeta). A medida que el dióxido de carbono va difundiéndose en el hormigón y acercándose a la armadura, va carbonatando al hormigón (región gris) bajando el pH. Al llegar a las barras, el pH 9 destruirá la capa pasiva de las barras y dará lugar al proceso de corrosión generalizada.

Esto también se describe en la figura 1.2.1.c (Diagrama de Pourbaix del acero), al haber disminuido el pH, el acero pasa de la zona pasiva a la zona de corrosión activa.

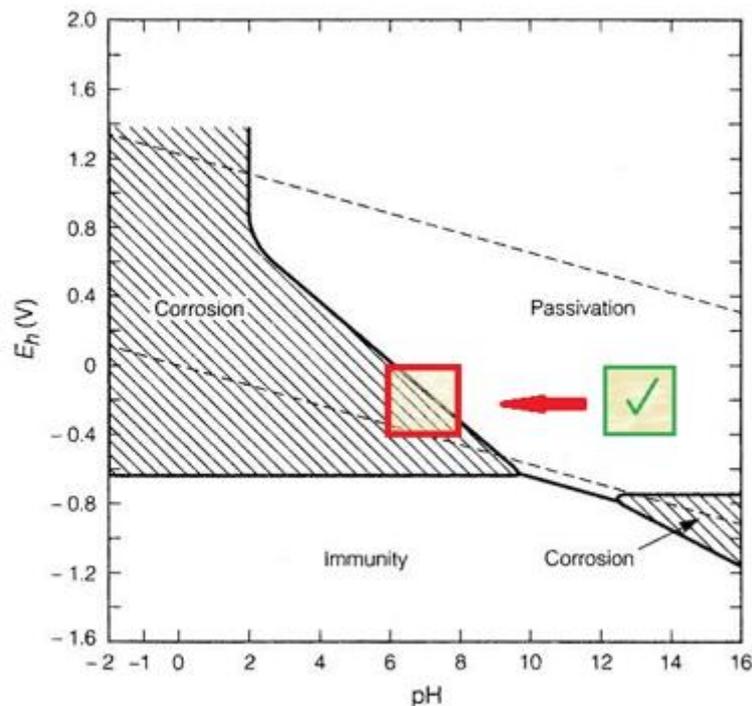


Figura 1.2.1.c: Diagrama de Pourbaix del acero

1.2.2 – Corrosión por Cloruros

Este mecanismo de corrosión, también conocido como corrosión por picado o por picaduras, es el ataque más agresivo para el acero. Se da cuando ingresan iones cloruros a través de la red interconectada de poros del material y llegan hasta las barras para reaccionar con el acero. Al acumularse cloruros en el acero, se alcanzará una concentración que rompe la capa pasiva que mantiene químicamente estable al material. Debido a que la desestabilización no es uniforme y solo pasa en ciertos lugares puntuales de las barras (figura 1.2.2), se le pone el nombre de corrosión localizada [3].

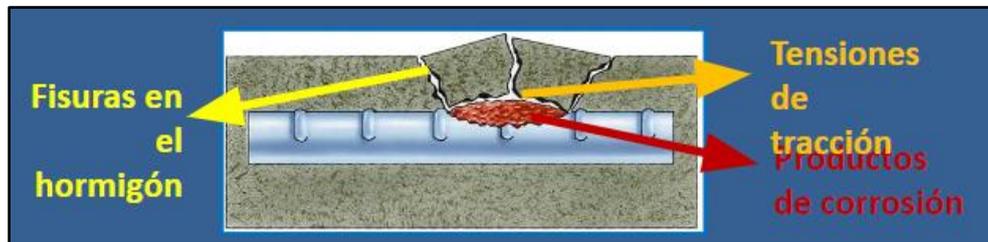


Figura 1.2.2: Ilustración del fenómeno de corrosión por cloruros en barras embebidas en hormigón

El gran problema con este tipo de corrosión es que afecta a capas profundas del metal mientras que gran parte de la superficie puede estar intacta o con signos de una leve corrosión. Es decir, puede estar afectando seriamente al acero en un punto, pero en el resto de la barra parece que no.

1.2.3 – Mecanismo de corrosión en armaduras

La corrosión de armaduras en el hormigón es un proceso electroquímico. Es decir, se producirá flujos de corrientes, inducidos por diferencias de potencial, en simultáneo con reacciones químicas de oxidación y reducción. El desarrollo del proceso de corrosión dependerá del pH del hormigón, de la presencia de agua (H_2O) en los poros y de la presencia de oxígeno (O_2) en la solución de los poros. Entonces, estos son tres parámetros relevantes para considerar dentro del hormigón en cuanto al proceso corrosivo.

Como se muestra en la figura 1.2.3 [3], para que ocurra el proceso de corrosión, regiones en la superficie de la misma armadura deben actuar como cátodos y ánodos de una celda electroquímica. A su vez el metal de la armadura proporciona la conexión eléctrica directa entre las regiones anódicas y catódicas para que circule la corriente eléctrica necesaria. Finalmente, la solución de poros en el hormigón, rica en iones, actúa como electrolito de la celda electroquímica permitiendo el flujo iónico a través de ella.

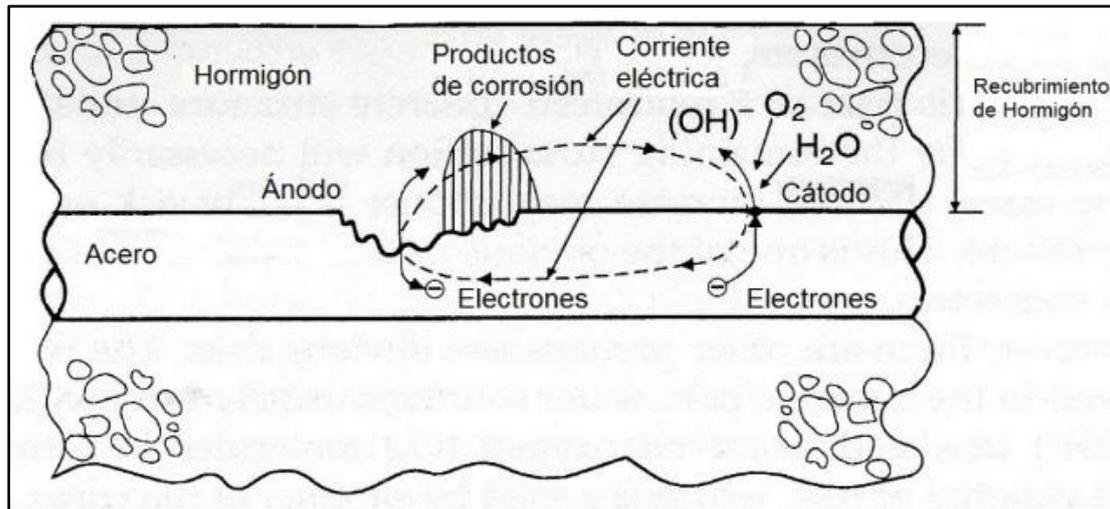


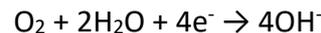
Figura 1.2.3: Modelo de corrosión en barras de acero embebidas en hormigón

En este modelo se plantean cuatro procesos parciales que ocurren simultáneamente:

1. Oxidación del Hierro (Región Anódica): ocurre en la región donde el hierro se empieza a corroer. Aquí el acero se disuelve, liberando electrones e iones de hierro (Fe^{2+}):



2. Reducción del Oxígeno (Región Catódica): Los electrones liberados que llegan a la región catódica reaccionan para reducir al oxígeno disuelto la solución de poros, formando iones hidroxilo (OH^{-}):



3. Transporte de electrones: los electrones liberados en la región anódica son transportados a través del metal hacia la región catódica.
4. Flujo de iones: los iones ferrosos (Fe^{2+}) generados en la región anódica migran a través del hormigón y pueden reaccionar con los iones oxidrilo producidos en la región catódica para formar hidróxido de hierro ($Fe(OH)_2$), que puede oxidarse aún más para formar óxido de hierro (Fe_2O_3) y otros productos de corrosión similares. Esto indica una tendencia de que los iones ferrosos se moverán de la región anódica a la catódica y los iones oxidrilo desde la región catódica a la región anódica.

En consecuencia a estos procesos, el acero se degrada perdiendo su sección resistente y por ende nos deja con un material con menos resistencia para el cual fue diseñado. Como el óxido formado por estas reacciones tiene mayor volumen que el acero, pueden ejercer presión sobre el hormigón provocando fisuras o desprendimientos del recubrimiento. La ausencia de oxígeno y/o agua pueden detener estos procesos.

1.2.4 – Modelo de Vida Útil de Tutti

Un elemento estructural puede verse afectado por la corrosión en sus armaduras. El modelo de vida de Tutti (Figura 1.2.4) [3] caracteriza el impacto del avance del proceso de corrosión en las armaduras en el tiempo de elementos estructurales. EL modelo plantea la existencia de dos etapas claves:

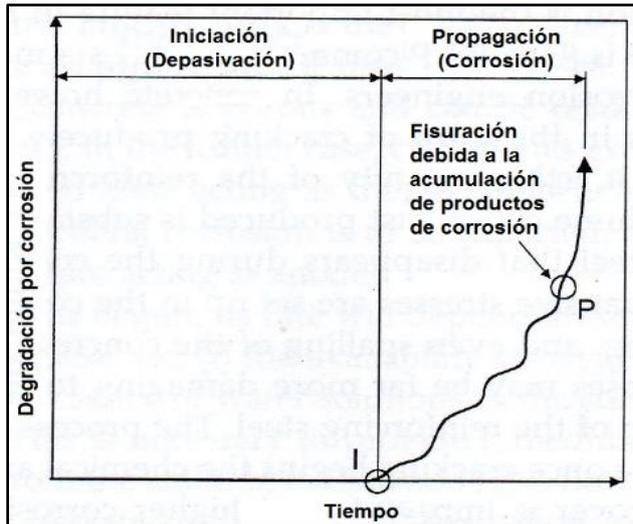


Figura 1.2.4: Gráfico del modelo de vida útil de Tutti

Etapa de Iniciación: los agentes agresivos (CO_2 y Cl^-) penetran a través del recubrimiento hasta alcanzar las armaduras. No hay corrosión ni deterioro en las armaduras.

Etapa de Propagación: se produce la degradación de la armadura. Esta etapa termina cuando la degradación es tal que la estructura queda fuera de servicio.

En el punto I se produce la pérdida total de la capa pasiva y comienza la corrosión. Los problemas asociados a la corrosión aparecen durante la etapa de propagación.

1.2.5 – Consecuencias del deterioro por corrosión en armaduras

La figura 1.2.5 ilustra las etapas de deterioro del hormigón debido a la corrosión del acero embebido, mostrando cómo el daño acumulativo y los costos de reparación aumentan con el tiempo (curva roja).

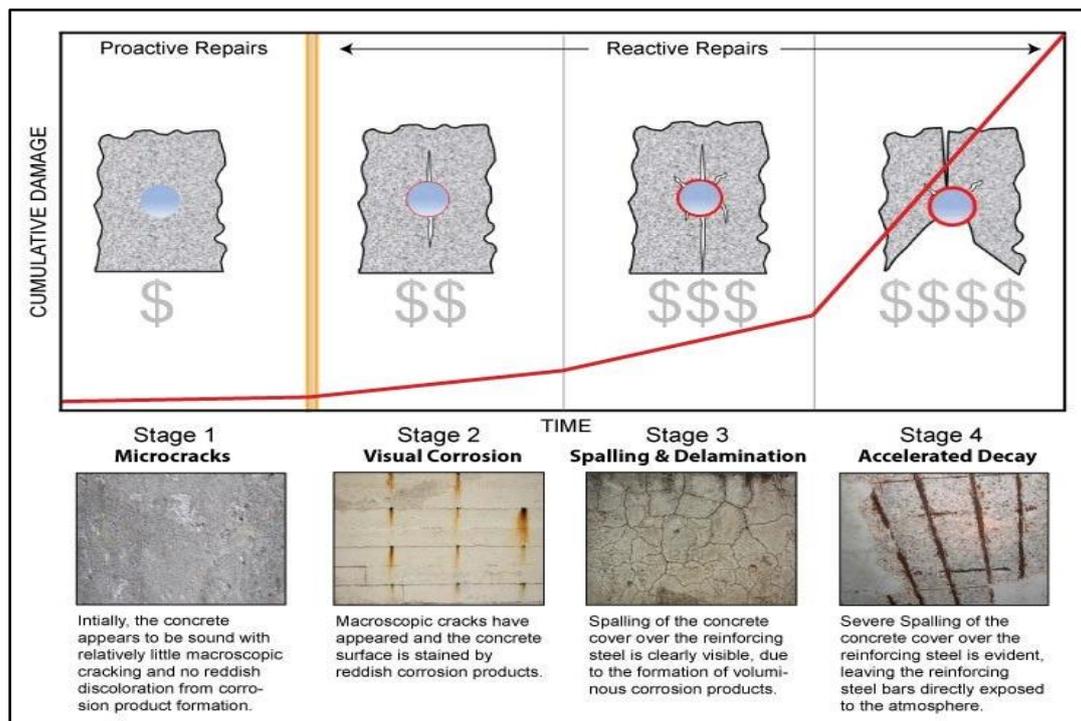


Figura 1.2.5: Ilustración e imágenes de los efectos de corrosión en estructuras de hormigón

Inicialmente en la primera etapa y la segunda etapa hay una diferencia entre reparaciones realizadas en etapas tempranas (proactivas) y las que se hacen cuando el daño es severo (reactivas), lo que implica un aumento significativo en los costos.

En esta etapa, pueden estar ocurriendo microfisuras internas debido a la penetración de cloruros y otros agentes agresivos, pero no hay signos visibles de corrosión. Los costos de

reparación son relativamente bajos si se detecta y se trata a tiempo. A partir de esta etapa estas fisuras podrían agrandarse y facilitar aún más el ingreso de agentes agresivos.

A partir de la segunda etapa aparecen fisuras macroscópicas y la superficie del hormigón muestra manchas rojizas debido a los productos de corrosión del acero. La corrosión del acero ha progresado hasta el punto de ser visible en la superficie del hormigón. Los productos de corrosión (óxidos e hidróxidos de hierro) generan presión interna que provoca fisuras visibles en el hormigón. Los costos reparación aumentan ya que se requiere tratar tanto el hormigón como la corrosión del acero.

En la tercera etapa se empiezan a ver signos de desprendimiento y delaminación del hormigón. El desprendimiento del recubrimiento de hormigón es evidente debido a la formación de productos de corrosión voluminosos. Los productos de corrosión han crecido lo suficiente como para causar la separación (delaminación) y el desprendimiento de partes del recubrimiento de hormigón, exponiendo más áreas del acero a la corrosión. Aquí los costos de reparación son significativamente altos debido a la necesidad de reparar o reemplazar partes grandes de la estructura.

En la etapa más severa el desprendimiento del recubrimiento es severo, dejando el acero de refuerzo severamente expuesto a la atmósfera. La corrosión del acero se ha acelerado significativamente, y la estructura está en riesgo de fallos estructurales graves. El acero de refuerzo expuesto se corroe mucho más rápido cuando está en contacto directo con el aire y la humedad. La reparación tendrá un costo extremadamente alto, ya que puede requerir una reconstrucción completa de la estructura.

1.2.6 – Mediciones electroquímicas para el seguimiento de la corrosión

Hay tres parámetros importantes a tener en cuenta que pueden ser medidos a partir de diferentes ensayos:

El potencial de corrosión (E_{corr}): es una medición cualitativa que permite evaluar el riesgo de corrosión en armaduras. Define la susceptibilidad o la resistencia de un material metálico a la corrosión, cuyo valor varía en dependencia de la composición del electrolito. Cuanto más positivo sea el valor de este potencial, más resistente es el material. En el caso contrario, cuanto más negativo sea este, más reactivo es el material a la corrosión. Tanto el estado de la armadura como las condiciones ambientales que las rodean marcan el valor del potencial de corrosión.

La velocidad de corrosión (V_{corr}): es el único parámetro electroquímico que permite cuantificar el avance de la degradación por corrosión en las armaduras, ya que cuantifica la velocidad instantánea de la reacción de corrosión (cuatro reacciones ocurriendo en simultáneo) mediante la aplicación de una técnica eléctrica. Utilizando mediciones periódicas de velocidad de corrosión (monitoreo) se pueden establecer con precisión el inicio de la corrosión y la pérdida de sección promedio de las armaduras.

La resistividad del hormigón (ρ_M): es un parámetro clave que mide la capacidad del material para oponerse a la circulación de una corriente eléctrica. Refleja su capacidad para permitir o inhibir los procesos electroquímicos relacionados con la corrosión, ya que la corrosión del acero es un proceso eléctrico que involucra el flujo de electrones y la transferencia de iones. Un hormigón con alta resistividad tiene una capacidad reducida para conducir electricidad, lo que disminuye el riesgo de corrosión en las armaduras de acero. De lo contrario, una resistividad baja facilita el flujo de corriente, aumentando la susceptibilidad a la corrosión. Además, este parámetro es un indicador indirecto tanto de las condiciones ambientales como de la susceptibilidad a la corrosión de las barras de acero en el hormigón. Esto se debe a que varios factores ambientales:

- Contenido de Agua: Cuando el hormigón está seco, su resistividad es alta, lo que disminuye la probabilidad de que se produzca corrosión. Sin embargo, si el hormigón absorbe agua, su resistividad disminuye, lo que favorece el movimiento de iones y, por lo tanto, el proceso de corrosión.
- Presencia de Cloruros: Los cloruros, disminuyen la resistividad del hormigón y aceleran el proceso de corrosión en las armaduras.
- Temperatura y Humedad: La temperatura y la humedad relativa del ambiente también influyen en la resistividad del hormigón. Un ambiente húmedo reduce la resistividad y, por ende, incrementa la susceptibilidad a la corrosión.

Al medir la resistividad, se pueden prever las condiciones favorables para la corrosión y tomar medidas preventivas necesarias.

CAPÍTULO 2 – MARCO METODOLÓGICO

2.1 – Generalidades

Se diseñó un ensayo para monitorear el potencial de corrosión (E_{CORR}) de armaduras embebidas en diferentes mezclas cementicias, expuestas a un ambiente controlado rico en cloruro, con el objetivo de indagar la posibilidad de establecer el tiempo de inicio del proceso de corrosión (T_i) como un indicador de desempeño del hormigón como protección del acero y mediante el contraste de los resultados de T_i evaluar la calidad de las mezclas ensayadas.

La bibliografía sobre el tema [2], establece que la medición de la velocidad de corrosión en la superficie del acero (V_{CORR}) es el único parámetro electroquímico capaz establecer el inicio y caracterizar avance de la corrosión de manera precisa bajo cualquier condición. Sin embargo, debido a que los registros de E_{CORR} se puede ejecutar con equipos simples de fácil automatización, es de interés tecnológico indagar la posibilidad de utilizar el monitoreo de este parámetro, bajo condiciones ambientales controladas, para establecer T_i . Utilizar valores de T_i como indicadores de desempeño permite contrastar la calidad de diferentes mezclas cementicias sin la necesidad de contar con equipos complejos y personal calificado que ejecute, trate y analice registros de V_{CORR} .

Ante la posibilidad de establecer T_i para diferentes mezclas cementicias, se concibió un programa experimental para contrastar dos mezclas de hormigón de igual relación agua cemento (a/c) y a su vez contratar ambas mezclas de hormigón con mezclas patrón de pasta, con a/c igual a la de los dos hormigones, y de mortero, con contenido de agregado fino (AF) igual a una de las mezclas de hormigón. Las mezclas patrones de pasta y mortero se plantean como indicadores de desempeño mínimo para las mezclas de hormigón evaluadas. Particularmente, para utilizar mezcla patrones de pasta, se planteó un programa experimental inicial que permita evaluar condiciones de medición y fabricación de las probetas ante el riesgo de fisuración debida a la contracción por secado. La figura 2.1 muestra un esquema del plan de trabajo planteado.

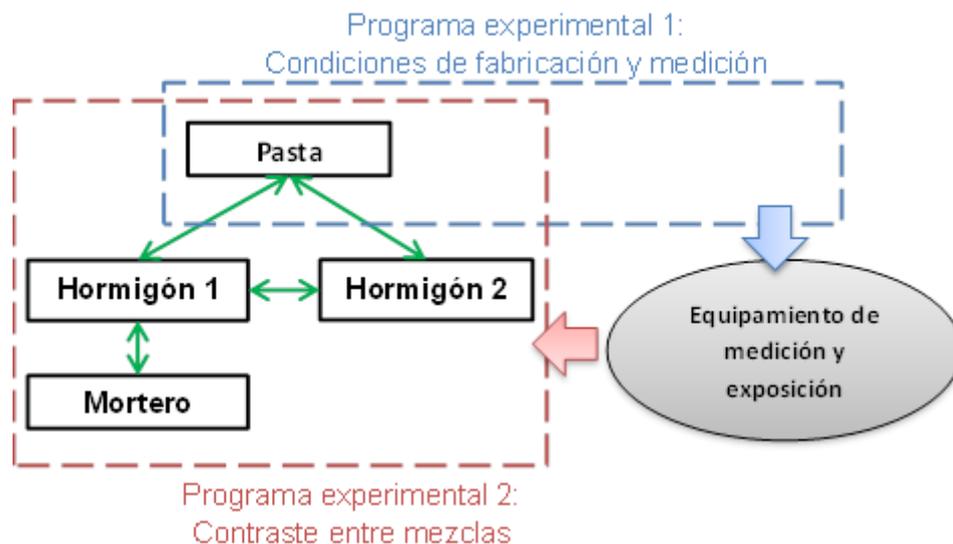


Figura 2.1: Esquema del plan de trabajo

2.2 – Programa experimental 1: Prototipos de pasta

Con el fin evaluar las condiciones necesarias para poder obtener resultados en tiempos aceptables (< 1 mes), se planteó un primer programa experimental para analizar procesos de fabricación y medición de probetas prototipo. Se fabricaron probetas cilíndricas, de 50mm de diámetro por 50 mm de alto, con una barra de acero de construcción ADN420, de 10 mm de diámetro por 100 mm de longitud, embebida en el centro de la sección de la probeta, generando un recubrimiento protector de 20 mm respecto a la superficie. Utilizando un Cemento Portland Compuesto de 50 MPa de resistencia a la compresión (CPC50) y tres relaciones a/c diferentes (0,40-0,45-0,50), se fabricaron 3 probetas para cada relación a/c (A-B-C), es decir 9 probetas en total. El ANEXO 1 describe en detalle el proceso de fabricación de las probetas prototipo de pasta. La figura 2.2.a muestra un esquema de la probeta prototipo de pasta.

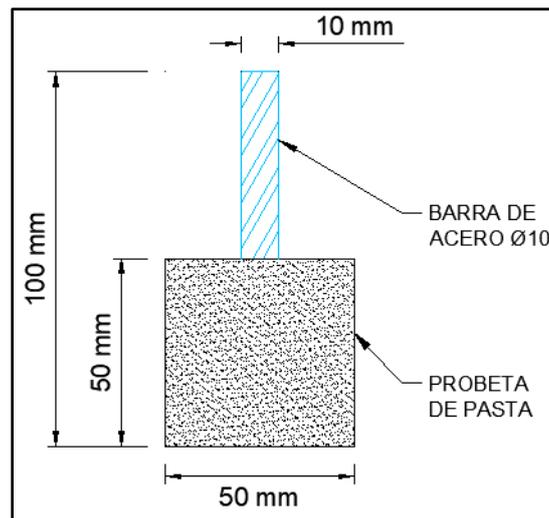


Figura 2.2.a: Esquema de probeta prototipo de pasta.

Las probetas fueron coladas y desmoladas 48 hs. después. Posterior al desmolde, se curaron por 28 días en inmersión en agua de red. Terminado el curado, las probetas fueron inmersas parcialmente en una solución de cloruro de sodio (NaCl) con 10% de Cloruros (Cl⁻) en masa (m/m), en una cámara cerrada y a temperatura ambiente de laboratorio (20±5°C) durante 73 días.

Previo a la exposición a la solución rica en cloruros, las probetas fueron acondicionadas con una protección aislante de pintura epoxi (en la barra y las secciones transversales de la pasta), con un cable monofilamento unipolar soldado a la cabeza de la barra para lograr conexión eléctrica y un recubrimiento de sellador de silicona para proteger la conexión generada. Luego de iniciada la exposición, se tomaron registros de E_{CORR} de cada probeta cada 24 hs., utilizando un multímetro de alta impedancia y un electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) inmerso en la misma solución de cloruros que las probetas. La Figura 2.2.b muestra el acondicionamiento de la barra y las condiciones de medición durante la exposición.



Figura 2.2.b: Acondicionamiento de probetas y sistema de medición.

Luego de los 73 días de exposición, el material cementicio fue abierto para evaluar el estado superficial de las barras y correlacionar el ataque con los registros de E_{CORR} obtenidos.

A partir de los resultados obtenidos, presentados en la sección 3.1, se evaluaron las condiciones de fabricación, exposición y monitoreo a fin de adecuar el ensayo de contraste de mezclas objetivo. A su vez, se hizo una primera evaluación del tiempo necesario para inducir el inicio de la corrosión y de la capacidad de establecer T_1 en base a los registros de E_{CORR} .

2.3 – Programa experimental 2: Contraste entre mezclas

A partir de los resultados obtenidos en programa experimental 1, presentados en la sección 3.1, se adecuaron las condiciones de fabricación, exposición y medición para la ejecución del programa experimental que permita contrastar las diferentes mezclas cementicias evaluadas.

Utilizando diferentes mezclas cementicias, se fabricaron probetas cilíndricas de 50x50 mm con una armadura de acero de construcción ADN420 de 10 mm de diámetro embebida en su interior. Sobre cada armadura, de 60 mm de longitud, se delimitó el área de contacto con la mezcla cementicia (12,6 cm²) utilizando pintura epoxi y se ejecutó, en uno de sus extremos, una conexión eléctrica soldada a un cable multifilamento unipolar de 1 mm de diámetro y 1000 mm de longitud. Para la conformación de la probeta, previo al colado de las mezclas, el extremo conectado de las armaduras fue embebido en resina epoxi de encapsulamiento para proteger la conexión eléctrica del ambiente agresivo, generar una base de encastre para el molde y mantener la posición de la armadura durante la ejecución del colado de las mezclas de manera que se garantice 2 cm de recubrimiento en todas las direcciones. El ANEXO 2 describe en detalle el proceso de fabricación de las probetas para múltiples mezclas. La Figura 2.3.a muestra las características de las probetas.



Figura 2.3.a: Características de las probetas para múltiples mezclas.

Posterior al colado, 24 horas después, las probetas se desmoldaron y colocaron dentro de una cámara húmeda con 98 %HR durante 28 días para su curado. Finalizado el curado, todas las piezas fueron inmersas, y se mantuvieron durante 30 días, en una solución acuosa de NaCl con 10% de cloruros (m/m) a 50 °C mientras se monitoreaba su potencial de corrosión en contraste con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS).

En total, se ensayaron 8 (ocho) probetas utilizando 4 (cuatro) tipos de mezclas: 2 (dos) probetas de pasta cementicia (PC), 2 (dos) probetas de mortero cementicio (MC), 2 (dos) probetas de hormigón autocompactante H-40 (HAC40) y 2 (dos) probetas de hormigón convencional H-30 (H30). Todas las mezclas utilizadas contaban con relación a/c de 0,45. La Tabla 2.1 presenta las dosificaciones de los hormigones, el mortero y la solución de exposición. Los materiales componentes utilizados fueron cemento CPC50, una mezcla (60-40 m/m) de arena silíceo del río Paraná y arena de trituración granítica 0/6, piedra granítica 6/12 y aditivo híper-fluidificantes de base policarboxilato (HF) para el caso de los hormigones.

Componente	Dosis [kg/m ³]			Dosis [g/kg _{SOL}]
	H30	HAC40	MC	Solución de exposición
Cemento CPC-50	350	420	655	-
Agua	159	189	295	835
Arena silíceo	571	607	786	-
Arena granítica 0/6	381	405	524	-
Piedra granítica 6/12	879	690	-	-
Aditivo HF	1,58	2,14	-	-
Cloruro de Sodio	-	-	-	165 (100 g Cl)

Tabla 2.3: Dosificaciones de mezclas con agregado y solución de exposición.

Para garantizar la estabilidad de temperatura y concentración de solución de exposición, se fabricó una cámara de exposición, aislada térmica e hidráulicamente, con una serpentina polimérica de intercambio de calor interna por la que circuló agua a 55°C impulsada por un baño termostático externo. Acoplada a la cámara de exposición se utilizó un equipo recolector de datos de 12 (doce) canales (resolución: 0,001V / precisión: $\pm 0,010V$), para monitorear E_{CORR} sobre cada probeta con una frecuencia de toma de datos de 1 hora. En complemento al monitoreo de E_{CORR} , se ejecutaron mediciones de V_{CORR} sobre cada una de las probetas para correlacionar el estado superficial de las armaduras con los registros de potenciales obtenidos. Durante y finalizada la exposición, la V_{CORR} se midió utilizando la técnica de pulso galvanostático ejecutada con un potenciostato GAMRY REFERENCE 1015. El ANEXO 3 describe en detalle la fabricación del sistema de exposición y de monitoreo de potenciales. La Figura 2.3.b muestra el sistema de exposición y monitoreo.

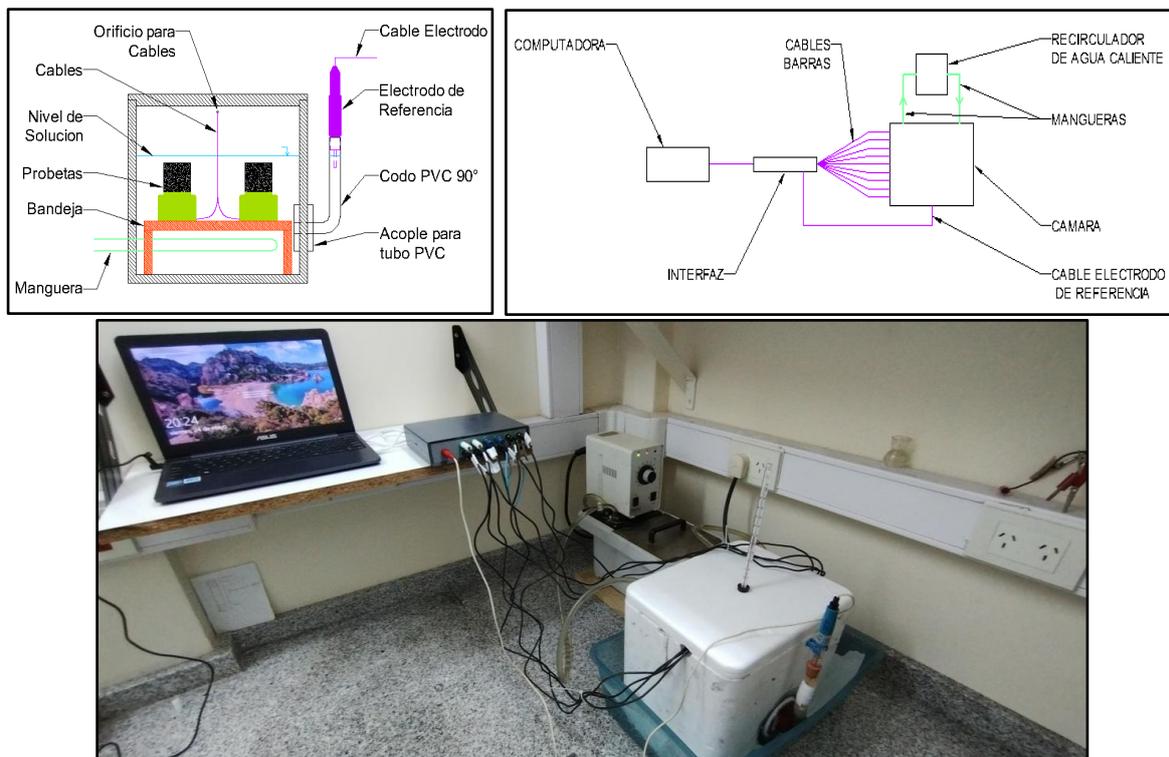


Figura 2.3.b: Sistema de exposición y monitoreo de E_{CORR} en probetas.

Luego de los 30 días de exposición, el material cementicio fue abierto para evaluar el estado superficial de las barras y verificar el ingreso de cloruros al material cementicio utilizando una solución de Nitrato de plata 0,1M.

A partir de los resultados obtenidos, presentados en la sección 3.2, se evaluaron:

- La viabilidad de la utilización de monitoreo de E_{CORR} para reconocer el T_I bajo condiciones de exposición controladas.
- La utilización de T_I como indicador de desempeño de mezclas cementicias como protección de armaduras.
- Los contrastes de desempeños entre las mezclas cementicias ensayadas.

2.4 – Metodologías y criterios de evaluación utilizados

2.4.1 – Mediciones de potencial de corrosión (E_{CORR})

La medición del potencial de corrosión (E_{CORR}) se puede realizar gracias a la conformación de una celda electroquímica. En presencia de un electrolito conductor, se puede registrar el potencial de una armadura en contraste con un electrodo de referencia. El electrodo de referencia usualmente utilizado en estructuras de hormigón armado es el electrodo de Cobre-Sulfato de cobre (CSC). Sin embargo, en este trabajo se utilizó un electrodo de Calomel saturado, que utiliza solución saturada de cloruro de potación en su interior, al utilizar ambientes de exposición ricos en cloruros. El valor de E_{CORR} define la susceptibilidad del acero a la corrosión y su valor es el resultado del estado de la armadura, las condiciones ambientales en torno a la armadura y la composición del electrolito que compone la celda electroquímica.

Como criterio de evaluación, se utilizaron las recomendaciones del manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado [4] que relaciona el valor de E_{CORR} y las condiciones ambientales de exposición, con la probabilidad de ocurrencia del proceso de corrosión y el tipo de corrosión que se produce. La tabla 2.2 [5] muestra los criterios de evaluación aplicables a los registros de E_{CORR} .

Condición	E_{corr} (V_{CSC})	Observaciones	Riesgo de daño
Estado pasivo	+0,200 a -0,200	Sin Cl^- , pH > 12,5, H_2O (HR↑)	Despreciable
Corrosión localizada	-0,200 a -0,400	Presencia de Cl^- En H_2O o HR alta	Moderado
Corrosión uniforme	-0,400 a -0,600	Contenido alto de Cl^- En H_2O o HR alta	Alto
Corrosión uniforme	< -0,600	Contenido alto de Cl^- En H_2O y sin O_2	Despreciable

Tabla 2.4: Recomendación basada en el valor del potencial de corrosión y las condiciones ambientales.

2.4.2 – Mediciones de velocidad de corrosión (V_{CORR})

Las mediciones de V_{CORR} se realizaron mediante la técnica de pulso galvanostático. Para la aplicación de esta técnica se conforma una celda electroquímica compuesta por tres electrodos, en donde la armadura actúa como electrodo de trabajo, y en el exterior de la probeta se sitúa un contraelectrodo de acero inoxidable y el electrodo de referencia en contacto con la matriz cementicia a través de un paño conductor para garantizar la continuidad eléctrica. Bajo este esquema, se aplica una corriente continua a la barra a la armadura durante 60 segundos y se registra el cambio de potencial que la barra sufre debido a la corriente aplicada. La corriente aplicada debe ser tal que no se altere el potencial del electrodo de trabajo más de 30 mV respecto a su potencial inicial. La figura 2.4.2.a muestra la configuración de medición utilizada.

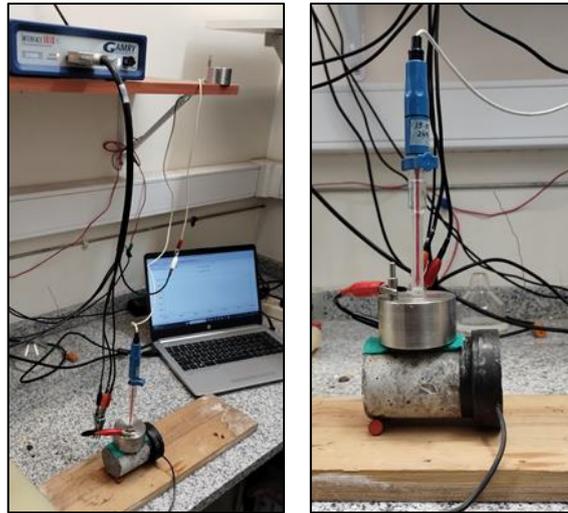


Figura 2.4.2.a: Configuración de conexión para la medición de V_{CORR} .

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

- Saltos instantáneos de potencial, en el ingreso (B) y salida (A) de la corriente aplicada, debidos a la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Esta caída está relacionada con la resistividad del recubrimiento cementicio.
- Variación gradual del potencial durante los 60 segundos de duración del ensayo. El cambio de potencial total (ΔE) medido durante este tiempo está relacionado con la resistencia a la polarización de la barra y es el que permite calcular posteriormente el valor de la velocidad de corrosión.

La figura 2.4.2.b muestra un gráfico “E vs t” obtenido durante un ensayo de pulso galvanostático.

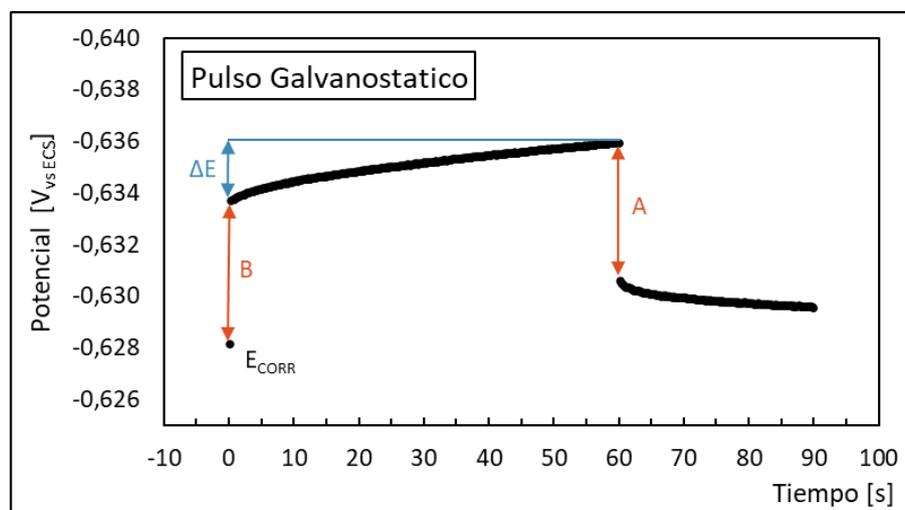


Figura 2.4.2.b: Diagrama “E vs t” obtenido del pulso galvanostático.

El valor de ΔE obtenido durante el ensayo permite calcular la resistencia a la polarización de la armadura (R_P), indicador del estado superficial de la barra y utilizable para calcular luego la velocidad de corrosión de la armadura de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$V_{CORR} = 0,0116 * i_{CORR} \quad ; \quad i_{CORR} = \frac{R_P}{B} \quad ; \quad R_P = \frac{\Delta E}{I_{AP}} * S$$

Dónde:

- V_{CORR} : Velocidad de corrosión [mm/año]
- i_{CORR} : Densidad de corriente de corrosión [$\mu A/cm^2$]
- R_p : Resistencia a la polarización [$\Omega.cm^2$]
- B : Constante de Tafel [V]
- ΔE : Variación de potencial obtenida en el ensayo de pulso galvanostático [V]
- I_{AP} : Corriente aplicada en el pulso galvanostático en [μA]
- S : Superficie expuesta de medición [cm^2]

Para armaduras embebidas en hormigón el valor de B se establece en 0,026 V para barras en condiciones activas, mientras que para barras en condiciones pasivas es de 0,052 V.

Como criterio de evaluación, para los valores de V_{CORR} obtenidos, se utilizaron las recomendaciones, mostradas en la Tabla 2.3 [6], que califican la velocidad de corrosión de acuerdo al riesgo que ella genera si actúa de manera constante durante periodos de tiempos de entre 40 y 60 años.

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

Tabla 2.4.2: Recomendación basada en el valor de la velocidad de corrosión.

2.4.3 – Mediciones de contaminación con nitrato de plata

Consiste en un método colorimétrico cualitativo para identificar la presencia de cloruros libres en materiales a base de cemento y establecer, en base a la pigmentación de la matriz cementicia, la profundidad del frente de penetración de cloruros. Cuando la solución de nitrato de plata es rociada en la superficie de una mezcla cementicia, ocurre una reacción fotoquímica de manera tal que donde hay presencia de cloruros libres se forma un precipitado blanco de cloruro de plata, mientras que, en la región sin cloruros, o con cloruros combinados, se forma un precipitado marrón de óxido de plata. La figura 2.4.3 muestra un ejemplo de la coloración obtenida al rociar una pieza parcialmente contaminada con cloruros.

Utilizando esta técnica se evaluó cualitativamente la capacidad del ambiente agresivo para incorporar cloruros en la mezcla.

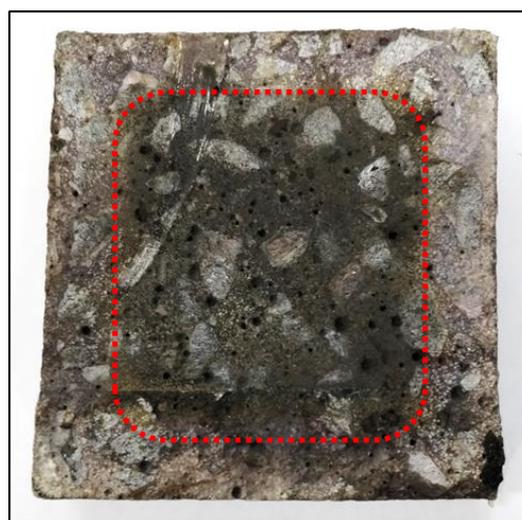


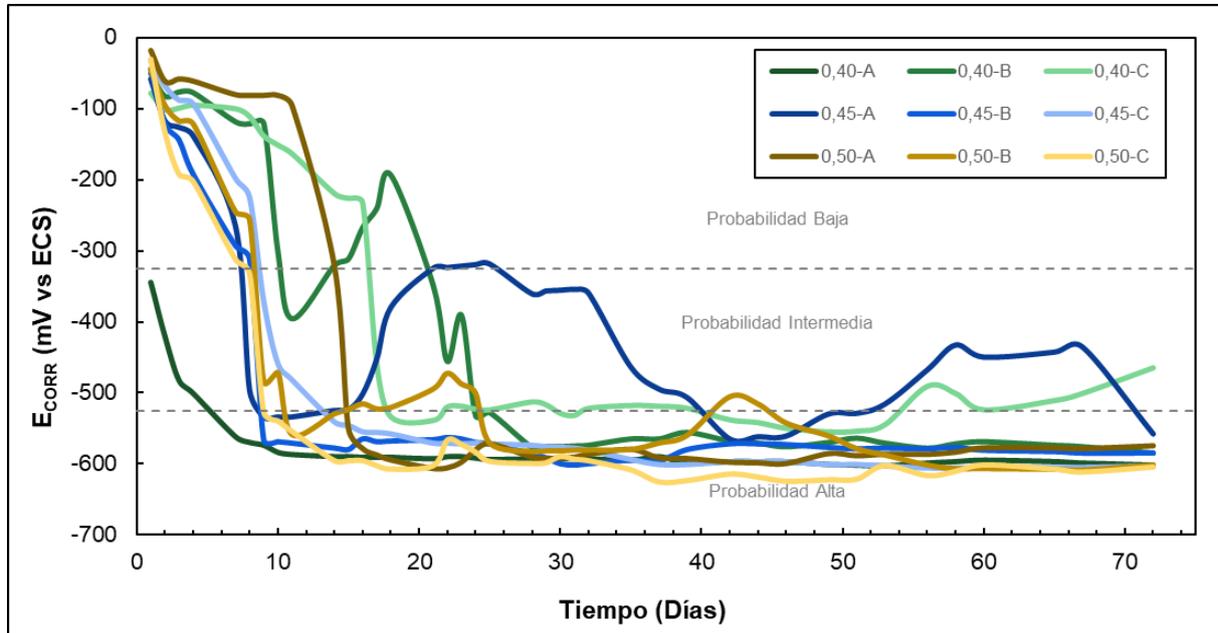
Figura 2.4.3: Coloración por el rociado de nitrato de plata en una matriz cementicia parcialmente contaminada.

En conjunto con la observación del deterioro en la superficie de las armaduras, esta técnica permitió corroborar que el ambiente controlado de exposición utilizado logró activar de manera afectiva un proceso corrosivo sobre las armaduras.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 – Monitoreo potencial en patrones prototipos de pasta

La Figura 3.1 muestra el monitoreo del potencial de corrosión sobre los patrones prototipo de pasta cementicia fabricados con diferentes relaciones agua–cemento, durante un periodo de 72 días indicando los rangos de probabilidad de corrosión (ver sección 1.2.5).



Figuras 3.1: Monitoreo de potenciales de corrosión sobre patrones prototipo de pasta.

Como se esperaba, luego de un determinado tiempo de exposición, el potencial de corrosión evidencia una caída desde el rango de “baja probabilidad” de corrosión ($E_{CORR} > 325$ mV_{vsECS}) a un rango de valores que denotan “alta probabilidad” de corrosión ($E_{CORR} < 525$ mV_{vsECS}). Salvo excepciones, se observa que el potencial se mantiene estable luego de la caída. Se puede notar que el tiempo en el que se produce la caída de potencial es variable y no evidencia un patrón claro en primera instancia.

Para evaluar el impacto de la relación agua–cemento, las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 muestran las curvas de evolución temporal del potencial de corrosión (CET- E_{CORR}) promedio en contraste con los registros individuales de cada patrón, indicando los rangos de probabilidad de corrosión, asociadas a las relaciones a/c de 0,40, 0,45 y 0,50 respectivamente.

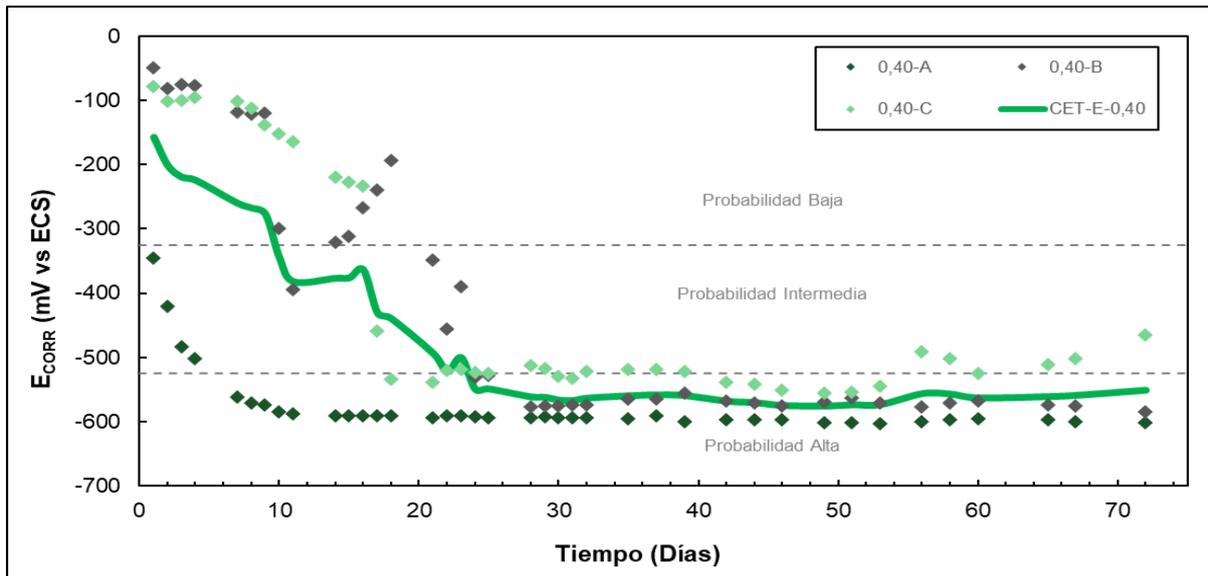


Figura 3.2: Curva de evolución temporal del potencial de corrosión (CET- E_{CORR}) promedio de patrones con relación a/c = 0,40.

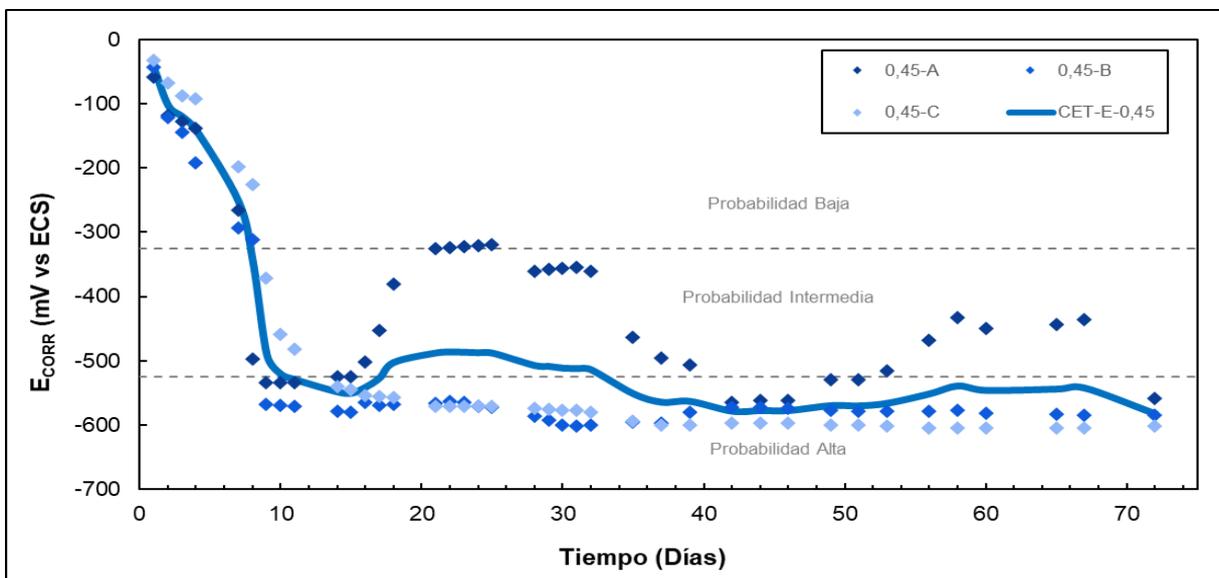


Figura 3.3: a de evolución temporal del potencial de corrosión (CET- E_{CORR}) promedio de patrones con relación a/c = 0,45.

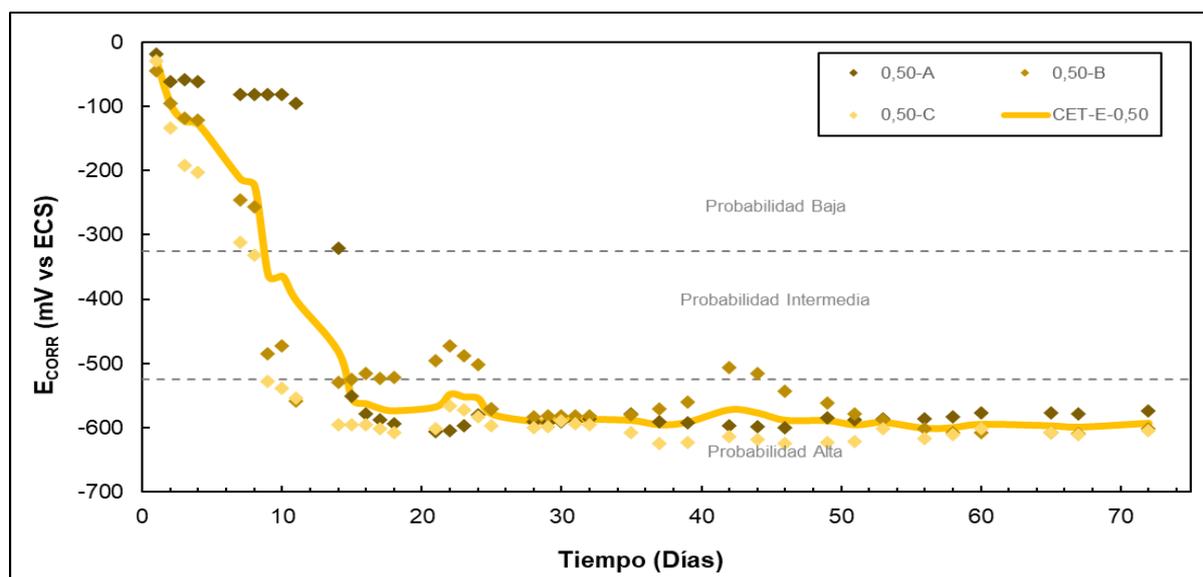


Figura 3.4: Curva de evolución temporal del potencial de corrosión (CET- E_{CORR}) promedio de patrones con relación $a/c = 0,50$.

Al observar la morfología de las CET- E_{CORR} promedio resultantes se hace notoria la estabilización de potenciales en rangos de alta probabilidad de corrosión luego de la caída inicial. Sin embargo, el contraste de la CET- E_{CORR} promedio con los valores registrados en cada patrón pone en evidencia la variabilidad de resultados experimentada, aspecto que afecta al establecimiento preciso del valor del tiempo en el cual se produce la caída del potencial (T_1) como indicador del inicio de la corrosión.

Particularmente, si prestamos atención a la determinación de T_1 , podemos observar que la CET- E_{CORR} promedio para patrones con relación $a/c = 0,45$ tiene una buena coincidencia con los registros individuales de cada patrón. En contra parte, para las CET- E_{CORR} promedio asociadas a las relaciones a/c de 0,40 y 0,50, los valores de T_1 resultantes se ven afectados por registros de patrones particulares, 0,4-A y 0,5-A respectivamente, cuyo comportamiento general no coincide con el del resto de los patrones de su misma especie.

Como comparativa final, la Figura 3.5 contrasta las CET- E_{CORR} promedio de las relaciones a/c evaluadas, indicando los rangos de probabilidad de corrosión. Para este gráfico las CET- E_{CORR} promedio asociadas a las relaciones a/c 0,40 y 0,50 fueron conformadas sin tener en cuenta los registros de los patrones 0,4-A y 0,5-A respectivamente. Se puede notar que el valor T_1 se encuentra entre los 15 y 20 días. En particular el contraste de valores de T_1 muestra el hecho de que mayores relaciones a/c , resultan en menores desempeños, es decir, inicios de ataque más rápidos.

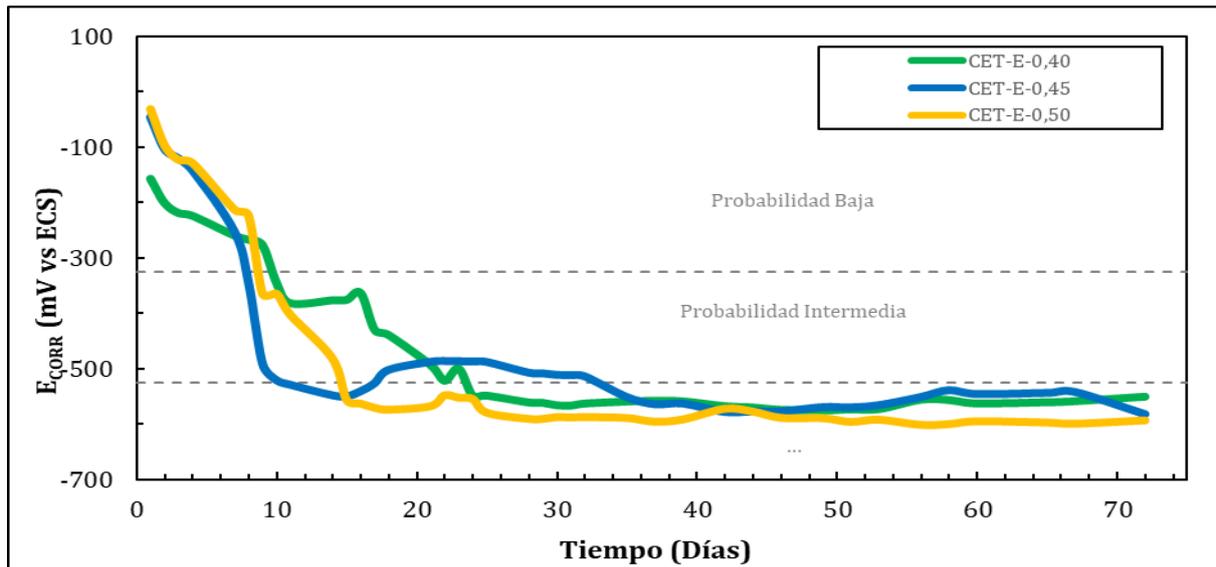


Figura 3.5: Contraste de curvas de evolución temporal de potencial de corrosión (CET-E_{corr}) promedio.

De manera complementaria, terminada la exposición ambiental agresiva, se abrieron las probetas para evaluar la extensión y morfología del ataque. La Figura 3.6 muestra el estado de la superficie expuesta y las zonas de desarrollo del deterioro. Se puede notar que en la mayoría de los casos la zona expuesta no evidencia gran deterioro. En contraparte, se observa que hubo notorios fallos en la protección epoxi de las zonas en donde la barra emerge de la pasta. En particular, la pasta de la probeta 0,40-A, cuya barra se ve con mayor ataque, formó una fisura al contraer por secado que facilitó la degradación de la superficie expuesta.

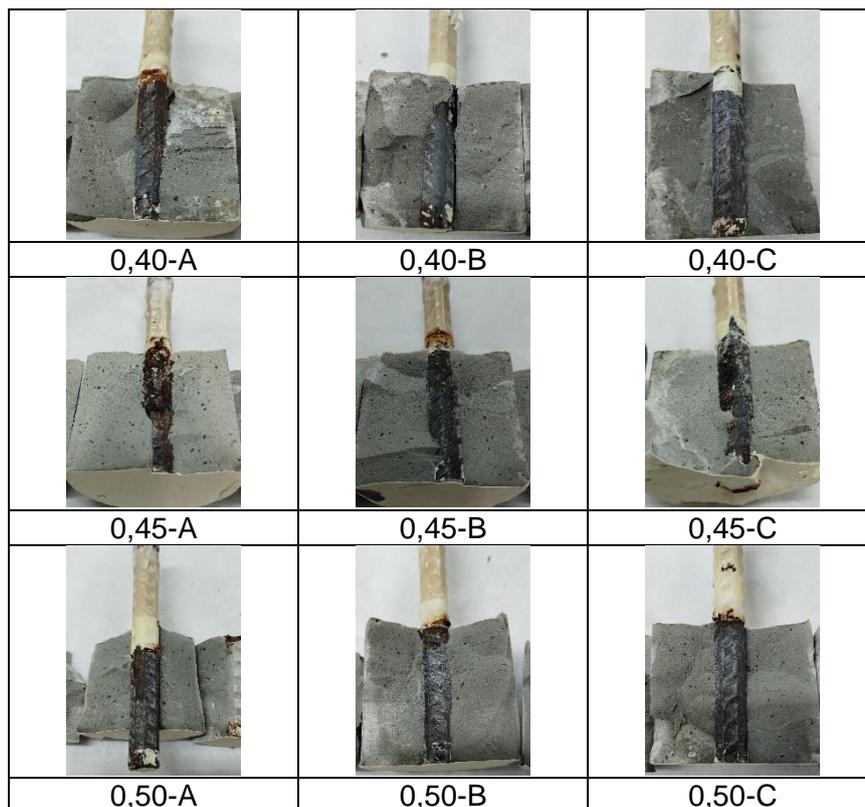


Figura 3.6: Imágenes de probetas abiertas luego del monitoreo.

La morfología de ataque resultante es un indicador de falla en la impermeabilización y delimitación de la zona expuesta. Bajo este contexto, las caídas de potencial registradas probablemente estén asociadas al tiempo en el que fallo la impermeabilización y no a la llegada de cloruros a la superficie expuesta a través de la matriz cementicia. Sin embargo, múltiples aspectos metodológicos fueron confirmados y comprendidos, pudiendo garantizar que:

- Es posible monitorear en simultáneo múltiples probetas utilizando un único electrodo de referencia.
- El monitoreo del potencial de corrosión si permite evidenciar degradación en el acero a través de una caída súbita del valor del potencial.
- A temperatura ambiente, y aun con elevada concentración de cloruros (10% en masa), no se llega a atacar las superficies expuestas en el interior de las probetas en tiempos deseables, siendo necesario aumentar la temperatura de ensayo.
- Es necesario mejorar la protección de las zonas impermeabilizadas para no tener ataques en zonas no deseadas.
- Es necesario controlar las condiciones de curado para evitar secados bruscos que puedan inducir fisuración en probetas fabricadas con pasta.

3.2 – Avances en la metodología planteadas.

Teniendo en cuenta los resultados descriptos en la sección 3.1, y con el fin mejorar la precisión de los resultados en próximas experiencias de medición, se propusieron las siguientes mejoras a la metodología de ensayo:

- Desarrollo y utilización de un equipo de recolección de datos automático (Datalogger).
- Fabricación y utilización de una cámara de exposición ambiental que permita mantener a las probetas a una exposición controlada de hasta 50°C.
- Revisión y replanteo del diseño de probetas para reducir la vulnerabilidad de las zonas impermeabilizadas con epoxi.

La sección 2.2 y el Anexo 1 detallan las modificaciones generadas para el programa experimental de contraste de desempeño entre diferentes tipos de mezclas cementicias. El Anexo 2 describe y muestra detalles del equipo de recolección de registros de potencial de corrosión, elaborado específicamente para poder medir simultáneamente el potencial de múltiples armaduras en contraste con un único electrodo de referencia. Por otro lado, el Anexo 3 describe y muestra detalles de la cámara de exposición ambiental generada para mantener probetas en inmersión en soluciones ricas en cloruros a temperatura controlada. La cámara generada es un prototipo de un sistema integral que podrá mantener soluciones ricas en cloruros a temperaturas constantes de hasta 50°C, manteniendo a la solución con mínimas pérdidas por evaporación, y por ende con concentración controlada de cloruros durante periodos de tiempo prolongados (al menos 30 días).

Funcionando en conjunto, el equipo de recolección de datos y la cámara de exposición controlada, permiten desarrollar pruebas de laboratorio aplicables tanto a programas de investigación como a experiencias de laboratorio dentro de la cátedra “Estudio y Ensayos de Materiales”, asociada a la carrera de Ingeniería Civil perteneciente a la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias de Pontificia Universidad Católica Argentina (FICA-UCA). Algunas de las aplicaciones potenciales son:

- Contraste de desempeño de armaduras con diferente estado superficial inicial.
- Contraste de desempeño de probetas fabricadas con diferentes mezclas cementicias.
- Verificación de activación del proceso de corrosión en probetas contaminadas.
- Contraste de desempeño de armaduras con diferentes protecciones físicas y químicas.

3.3 – Contraste de desempeño entre diferentes tipos de mezclas cementicias.

Teniendo en cuenta los resultados descritos en la sección 3.1, y de acuerdo con la metodología planteada en la sección 2.3, se monitorearon los E_{CORR} y las velocidades de corrosión (V_{CORR}) en probetas elaboradas con diferentes tipos de mezclas cementicias. A partir de los resultados se analizó la precisión del método para establecer el parámetro T_I y se utilizó este último como indicador para contrastar el desempeño de las mezclas evaluadas.

La Figura 3.3.a muestra las CET- E_{CORR} de las 8 probetas monitoreadas, indicando los rangos de probabilidad de corrosión (ver sección 1.2.5) y los momentos de medición de V_{CORR} , mostrados como puntos sobre el eje horizontal.

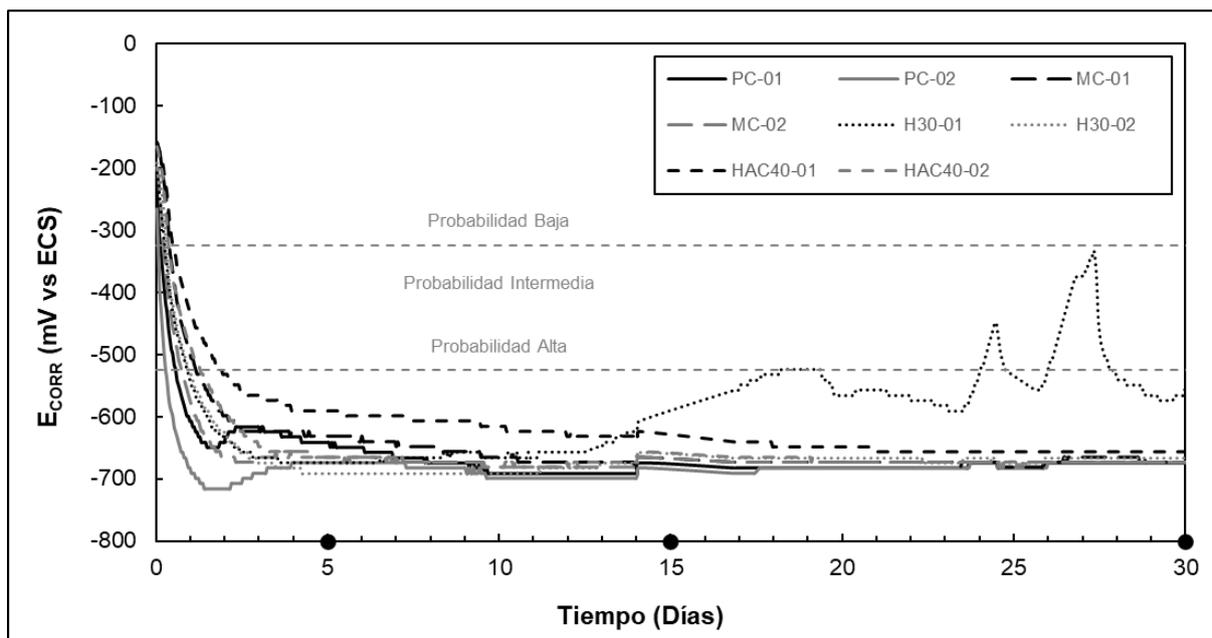


Figura 3.3.a: Curvas de evolución temporal de potencial de corrosión (CET- E_{CORR}) y momentos de medición de velocidad de corrosión (V_{CORR}) marcado con puntos en el eje tiempo.

Los resultados obtenidos mostraron que el comportamiento característico observado en la sección 3.1 (caída en el potencial y posterior estabilidad) se desarrolla en la mayoría de las probetas monitoreadas. Es notorio que los resultados de las CET- E_{CORR} obtenidos son mucho más homogéneos que los analizados en la sección 3.1. El contraste entre las CET- E_{CORR} y los registros de V_{CORR} permitió establecer el T_I de manera más confiable.

La Figura 3.3.b muestra las CET- E_{CORR} promedio para cada tipo de mezcla, indicando los rangos de probabilidad de corrosión (ver sección 1.2.5). Se puede notar que en todos los casos la caída de potencial se produce en los primeros 5 días bajo las condiciones ambientales de exposición ejecutadas (50°C – 10%Cl⁻ m/m), y que las morfologías de las CET- E_{CORR} responden al contraste de desempeño entre mezclas esperado: Hormigón > Mortero > Pasta.

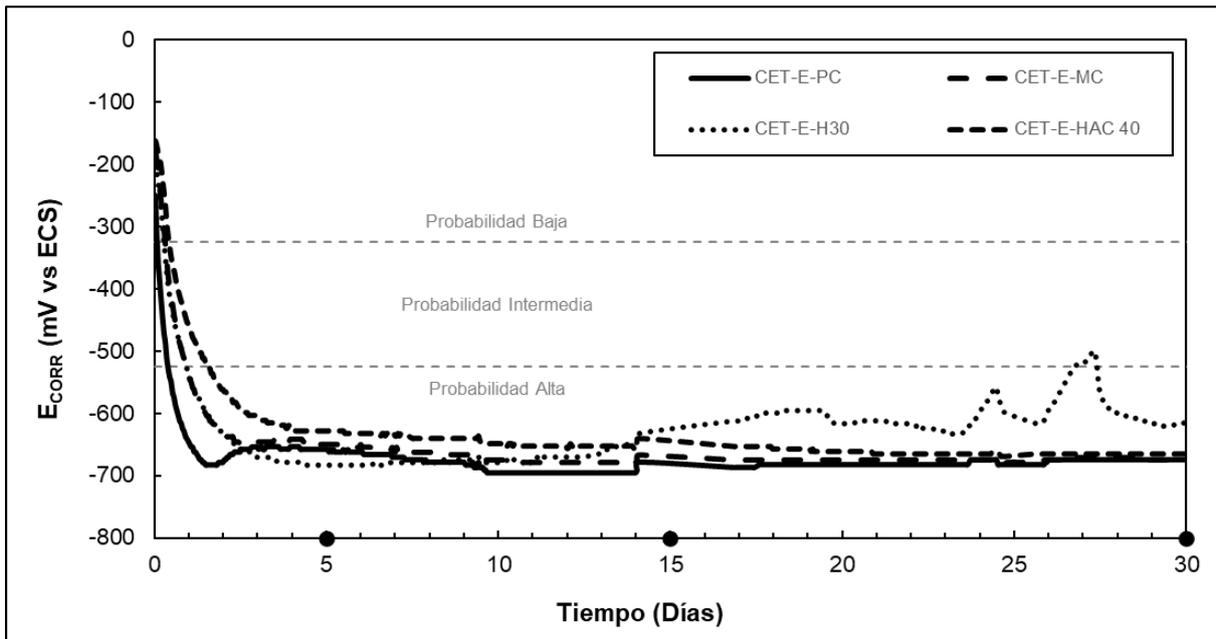
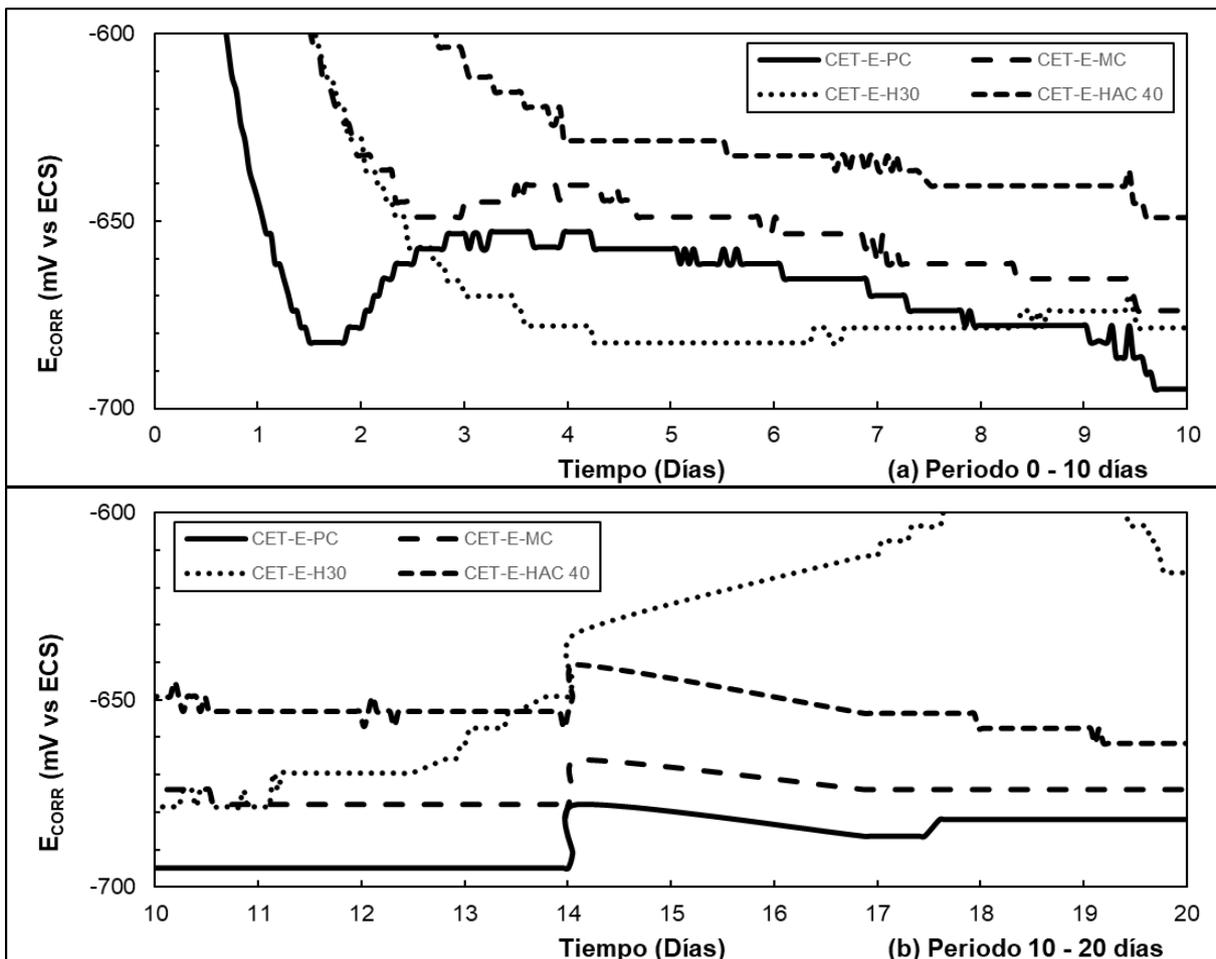


Figura 3.3.b: Curvas de evolución temporal de potencial de corrosión (CET- E_{CORR}) promedio para las mezclas evaluadas.

Para un análisis más detallado, la figura 3.9 muestra las CET- E_{CORR} promedio subdivididas en tres periodos de interés: entre días 0 – 10, entre días 10–20 y entre días 20–30.



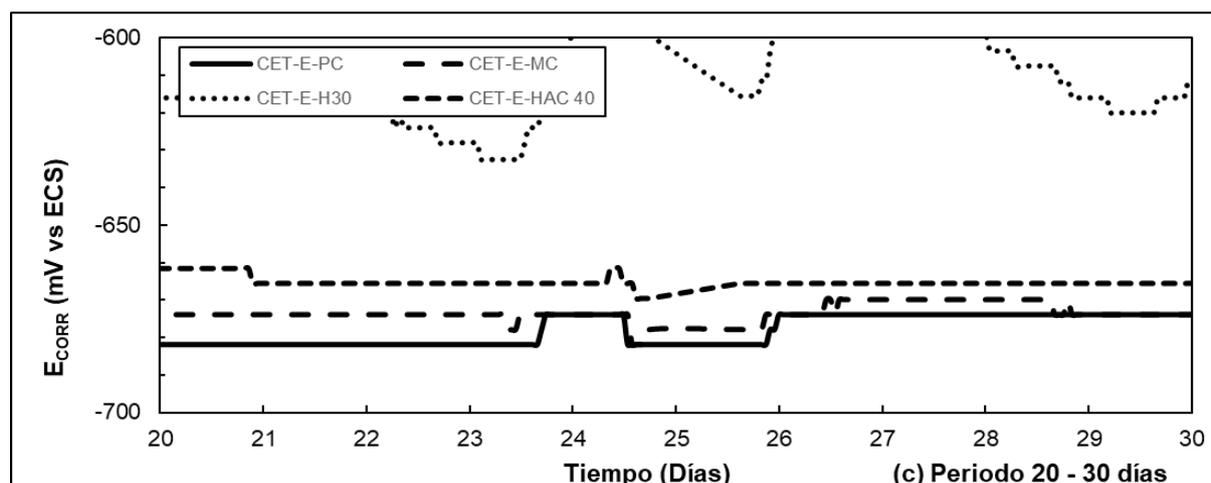


Gráfico 3.3.c: Morfología de curvas de evolución temporal de potencial de corrosión ($CET-E_{CORR}$) promedio. (i) Periodo de 0 a 10 días (ii) Periodo de 10 a 20 días (iii) periodo de 20 a 30 días.

La obtención de $CET-E_{CORR}$ de comportamiento más homogéneo permitió reconocer 3 etapas generales en el comportamiento del E_{CORR} durante la exposición monitoreada:

1. Etapa de adecuación ambiental (EP_1): segmento de variación constante de potencial, que inicia en rangos de “baja probabilidad” de corrosión y tiende a estabilizarse en rangos de “alta probabilidad” de corrosión.
2. Etapa de inestabilidad intermedia (EP_2): segmento de fluctuaciones del potencial de corrosión (variaciones > 20 mV en dos días) dentro del rango de “alta probabilidad” de corrosión. El final de este periodo puede asociarse al T_1 .
3. Etapa de estabilidad final (EP_3): segmento de estabilidad del potencial (variaciones < 20 mV en dos días) dentro del rango de “alta probabilidad” de corrosión.

La Tabla 3.3 muestra los valores de EP_1 e T_1 establecidos para cada probeta evaluada a partir de la morfología de su $CET-E_{CORR}$. En términos generales, se puede notar que bajo las condiciones ambientales controladas utilizadas el inicio de la corrosión se da en términos de días. Como observaciones particulares la etapa EP_1 se desarrolla entre los días dos y cuatro dependiendo el tipo de mezcla. En las curvas promedio de pastas y morteros, T_1 se alcanza a los diez días aproximadamente, mientras que para hormigones puede tardar hasta veinte días. Para la probeta H30-01, particularmente, no se pudo establecer un valor de T_1 ya que no evidencia claramente el inicio de la corrosión en la morfología de su $CET-E_{CORR}$.

Probeta	EP_1 (días)	T_1 (días)
PC-01	2	10
PC-02	2	10
MC-01	3	11
MC-02	2	10
H30-01	3	-
H30-02	4	17
HAC40-01	4	21
HAC40-02	4	19

Tabla 3.3: Valores de tiempos de interés establecidos a partir de la morfología de las curvas de evolución temporal de potencial de corrosión ($CET-E_{CORR}$).

La Figura 3.3.d muestra la evolución de las mediciones de velocidad de corrosión, la calificación de V_{CORR} de acuerdo con el criterio de evaluación planteado en la sección 2.3 y los momentos de inicio de corrosión medio (T_i) establecidos para cada mezcla a partir del monitoreo de E_{CORR} .

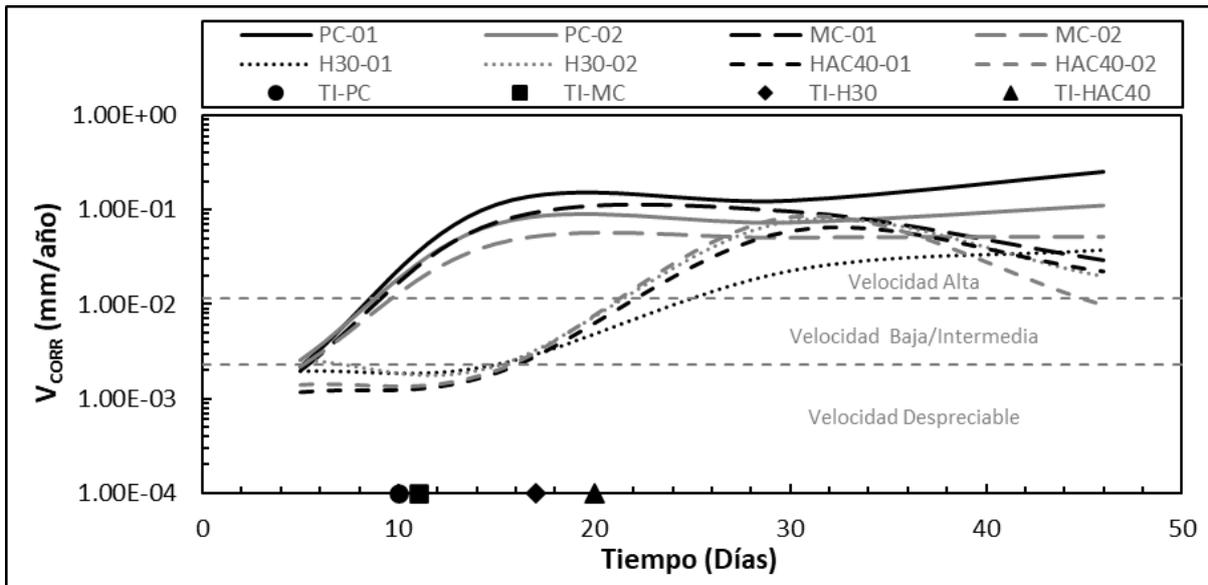
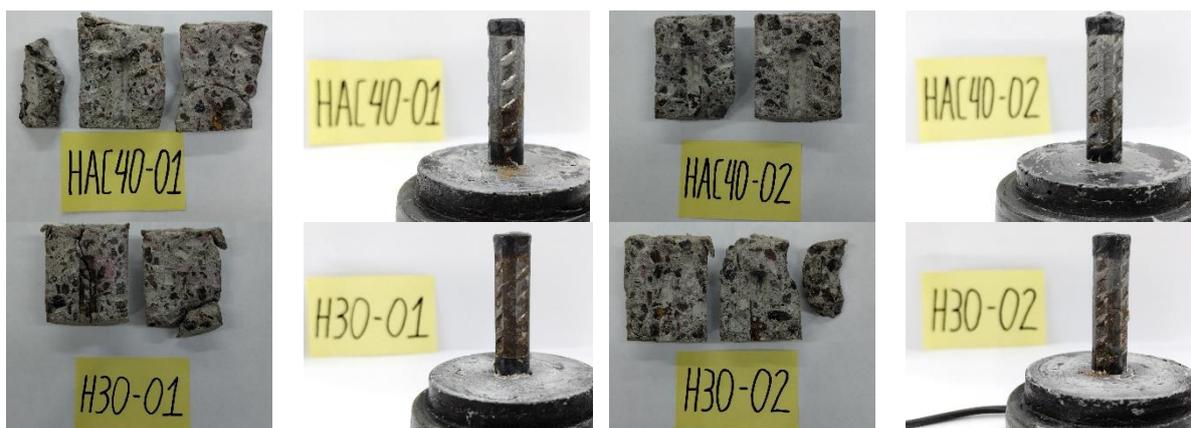


Figura 3.3.d: Evolución de la velocidad de corrosión (V_{CORR}) en las probetas y tiempo de inicio de corrosión (T_i) de cada mezcla marcado con puntos en el eje tiempo.

Complementando el análisis con los valores de V_{CORR} registrados, se puede confirmar que todas las barras quedan efectivamente despasivadas y que elementos de la morfología de las CET- E_{CORR} asociados con T_i coinciden con los saltos en los valores de V_{CORR} que indican activación del proceso de corrosión.

Al igual que en la sección 3.1 y terminada la exposición ambiental agresiva, se abrieron las probetas para evaluar la extensión y morfología del ataque. La Figura 3.3.e muestra el estado de la superficie expuesta y las zonas de desarrollo del deterioro. En este caso se logró abrir las probetas de manera que queda expuesta la barra. Se puede notar que en las probetas de hormigón autocompactante (HAC40) la zona expuesta no evidencia gran deterioro. Pero en las otras probetas si, siendo la más afectada la de pasta (PC).



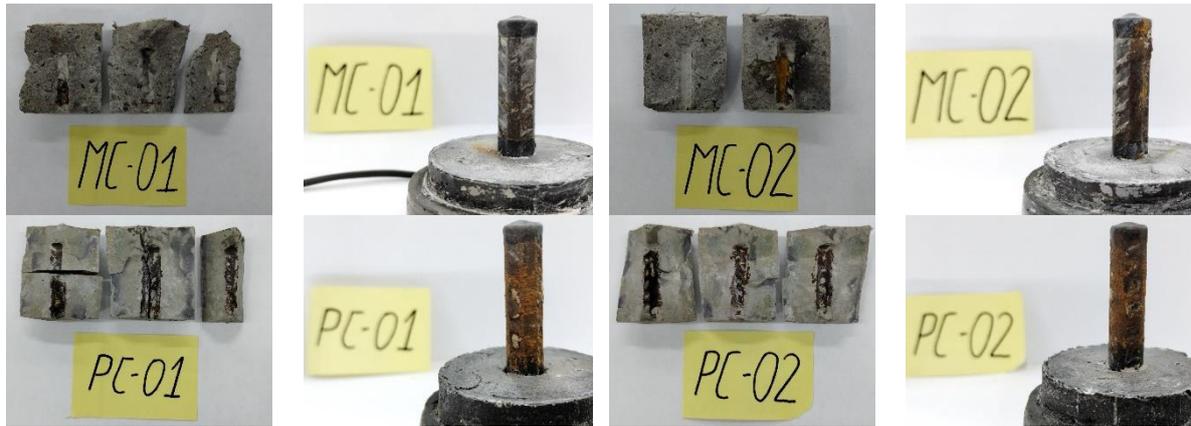


Figura 3.3.e: Imágenes de probetas abiertas luego del monitoreo.

La morfología de ataque resultante muestra que efectivamente las barras han sido despasivadas y el proceso de corrosión está activo. Los efectos de corrosión que se aprecian en la figura 3.11 están asociados con los valores de E_{corr} y V_{corr} que se ven en las figuras 3.8 y 3.10 respectivamente.

CAPÍTULO 4 – DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

4.1 – Discusión

En el capítulo 3 se desarrolló el análisis de resultados obtenidos del monitoreo de potenciales de corrosión (E_{CORR}) y velocidades de corrosión (V_{CORR}) de probetas elaboradas con diferentes tipos de mezclas expuestas a ambientes de exposición agresivos controlados ($50^{\circ}C - 10\%Cl^{-}$ m/m) y se plantearon 3 etapas que caracterizan su comportamiento general de los sistemas evaluados en base a la morfología de las curvas de evolución temporal de potencial de corrosión (CET- E_{CORR}) y el contraste con los registros de V_{CORR} :

- Etapa de adecuación ambiental (EP_1).
- Etapa de inestabilidad intermedia (EP_2).
- Etapa de estabilidad final (EP_3).

Las etapas planteadas son asociables al modelo de vida útil de hormigón armado degradado por corrosión (ver sección 1.2.4):

- Las etapas EP_1 e EP_2 son compatibles con el periodo de iniciación del proceso de corrosión. Dentro del periodo EP_1 , el comportamiento puede asociarse a que la estructura de poros se satura y la concentración de cloruros aumenta en la superficie del acero. Luego, la inestabilidad reflejada en EP_2 puede asociarse a un proceso de destrucción y regeneración de la capa pasiva cuando el contenido de cloruros en la superficie del acero es cercano al umbral necesario para mantener al proceso de corrosión activo de manera permanente.
- La etapa EP_3 es asociable al periodo de propagación de la corrosión en donde la degradación avanza de manera activa en la superficie del acero.

Dentro de este modelo, el límite entre el periodo de iniciación (EP_1+EP_2) y el de propagación (EP_3) determina el T_1 (tiempo de inicio de la corrosión), valor utilizable como indicador del desempeño de la mezcla cementicia como barrera física y química de protección de la armadura.

En base al análisis realizado, la metodología desarrollada permite utilizar las CET- E_{CORR} para establecer el valor de T_1 de manera confiable, gracias a las condiciones de exposición ambiental controladas. Es necesario remarcar el alcance de esta metodología aclarando que no permite cuantificar el avance de la corrosión una vez iniciado el proceso activo de degradación, es decir durante la etapa de propagación. Se limita a la determinación del T_1 únicamente.

La ventaja de la metodología planteada reside en la simpleza de la medición de E_{CORR} . Su registro y monitoreo se puede materializar con equipos simples de fácil automatización. En este sentido, si bien la bibliografía disponible confirma que la medición de V_{CORR} es la única forma para determinar el inicio y avance de la corrosión de manera precisa ante cualquier caso, la posibilidad de establecer T_1 a partir de mediciones de E_{CORR} bajo condiciones ambientales controladas permite valorar la calidad de las mezclas cementicias sin la necesidad de contar con equipos complejos y personal calificado que ejecute, trate y analice registros de V_{CORR} .

Finalmente, al enfocarse en el análisis del desempeño de las mezclas que fueron evaluadas, era esperable que hormigones tuvieran mejores desempeños que morteros y pastas ya que la presencia de agregados complejiza la conectividad de la estructura de poros. De igual manera, al contrastar desempeño entre hormigones, el mayor contenido de cemento y mortero por unidad de volumen en el hormigón autocompactante permite presuponer que la conectividad de su estructura de poros será más tortuosa que la del hormigón convencional. Al evaluar los valores de EP_1 e T_1 establecidos, se puede notar que se mantiene el orden de

desempeño esperado: Pasta < Mortero < Hormigón convencional < Hormigón autocompactante.

4.2 – Conclusiones

A través de programas experimentales se han tratado aspectos metodológicos para desarrollar un ensayo de laboratorio que permita contrastar el desempeño de mezclas cementicia utilizando el T_i como parámetro indicador. Se concluye que:

1. Es posible registrar potenciales de corrosión de múltiples armaduras contra un único electrodo de referencia al sumergir probetas (sistema acero–mezcla cementicia) en una solución rica en cloruros que actúe como electrolito.
2. La morfología general de las CET- E_{CORR} de armaduras expuestas a ambientes agresivos permite reconocer cambios ambientales y del estado superficial del acero.
3. Bajo las condiciones ambientales controladas ejecutadas ($50^{\circ}\text{C} - 10\%\text{Cl}^- \text{ m/m}$) las CET- E_{CORR} obtenidas evidencian etapas de comportamiento (EP_1 , EP_2 y EP_3) asociables al modelo de vida útil de elementos de hormigón armado afectados por la corrosión de armaduras.
4. Se desarrollaron equipos para el monitoreo de E_{CORR} y de exposición ambiental que operando en conjunto permitieron lograr las condiciones de ensayo controladas utilizadas. Este equipamiento es reutilizable para otro tipo de ensayos de contraste entre probetas para evaluar otras variables que afectan al inicio de la corrosión.
5. La metodología final utilizada permite establecer el valor de T_i de manera precisa bajo condiciones de exposición ambiental controlada.
6. La metodología planteada es una alternativa, al monitoreo de V_{CORR} , de fácil aplicación.
7. De acuerdo a lo esperado, los desempeños de las mezclas evaluadas responden a la tortuosidad de las trayectorias que los iones cloruros deben superar a través de la estructura de poros de las mezclas para llegar a la superficie del acero. De acuerdo con esto el desempeño obtenido fue: Pasta < Mortero < Hormigón convencional < Hormigón autocompactante.

ANEXO 1: Fabricación de prototipos de pasta

A1.1 – Descripción general del prototipo

Como patrones prototipo se fabricaron probetas cilíndricas de pasta con una barra de acero (armadura) embebida alineada con el eje de la probeta. Previo al embebido, la armadura fue tratada superficialmente para garantizar un área de contacto definida con la pasta. El esquema general de la pieza se muestra en la figura A1.

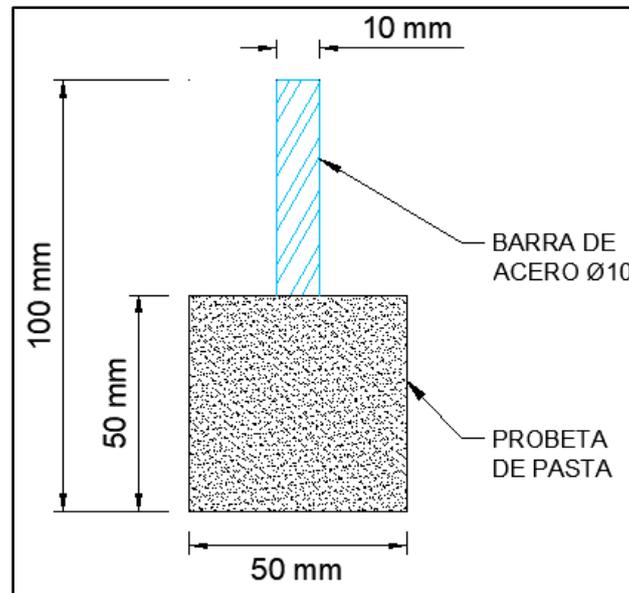


Figura A1.1: Esquema de primer prototipo de probeta.

A1.2 – Proceso de fabricación

Para la confección de los patrones prototipo, se utilizaron barras de acero ADN 420 con un diámetro de 10 mm, las cuales fueron tratadas superficialmente previo a ser embebidas, y se prepararon pastas cementicias con 0,40; 0,45 y 0,50 de relación a/c. Materializada la pieza, a cada barra se les ejecuto una conexión eléctrica que permita monitorear su potencial eléctrico. El proceso de fabricación se puede describir en tres etapas:

- Preparación superficial de las armaduras.
- Fabricación del patrón de pasta.
- Materialización de las conexiones eléctricas.

A1.2.1 – Preparación superficial de las armaduras

En primer lugar, las barras fueron cortadas para que tengan una longitud de 100mm y se redondearon mecánicamente los bordes, utilizando una lima manual, para eliminar ángulos rectos y mejorar adherencia de pintura y soldadura.

Luego se limpió manualmente la superficie de las barras utilizando esponjas de acero para quitarles el óxido superficial. Una vez libres de óxido, se limpiaron las barras con acetato de etilo para eliminar grasas y aceites adheridos.

Finalmente, las barras fueron recubiertas con pintura epoxi para definir el área de contacto con la pasta cementicia y aislar tanto la punta y como la zona donde la barra que emerge de la pasta. El objetivo de esto es que las zonas vulnerables (punta y transición) queden aisladas y solo exponer a los ataques la porción que nos interesa: la que está embebida en la pasta. La figura A2 se muestra un esquema de cómo fueron pintadas y una imagen de las barras tratadas.

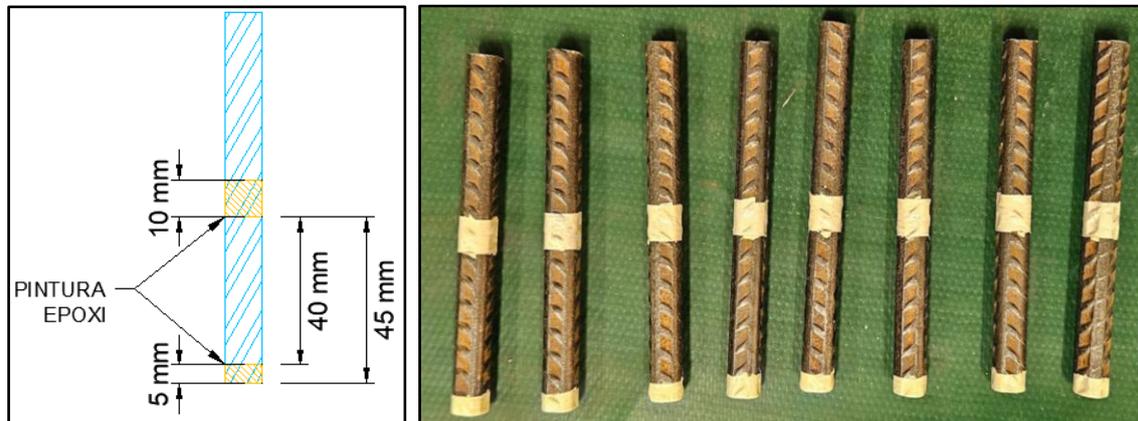


Figura A1.2: Detalle de recubrimientos epoxi para barras y foto de las barras ya pintadas

A1.2.2 – Fabricación del patrón de pasta

La fabricación de las pastas con diferentes relaciones a/c, se utilizó cemento CPN40 y agua potable de red. Ambos materiales se pesaron con una balanza de 0,1 gr de sensibilidad. Para el mezclado se siguieron los lineamientos de la norma ASTM C-305 con relación al equipo necesario y la secuencia de mezclado. El equipo utilizado fue una mezcladora de moteros/pastas de dos velocidades, cuya paleta mezcladora tiene la capacidad de moverse en rotación y traslación rotacional simultánea. La secuencia de mezclado se describe a continuación:

- Se colocaron la paleta mezcladora y el recipiente de mezcla secos en su posición de trabajo en la mezcladora.
- Luego se introdujeron los materiales en el recipiente y se mezclaron en la siguiente forma:
 - Se vertió toda el agua de mezclado en el recipiente.
 - Se agregó el cemento al agua y se dejó reposar 30s para que el agua se absorba.
 - Se mezcló durante 30s a velocidad lenta.
 - Se paró la mezcladora por 15s y durante este tiempo se arrastró la pasta adherida a la pared del recipiente hacia el fondo con un raspador.
 - Se mezcló durante 60s a velocidad media.

Para el colado de las piezas cilíndricas de pasta, se utilizaron moldes de PVC de 50mm de diámetro, previamente lubricados con aceite para facilitar el desmolde. Para mantener la posición de la barra, se utilizó un sujetador hecho con madera balsa sobre el molde (Figura A3).

El colado se realizó hasta el tope del molde (filo superior). Luego del colado se golpeó suavemente 10 veces las paredes del molde con un martillo de goma para garantizar una compactación que permita que la mezcla se esparza bien en todo el volumen del recipiente, recubra efectivamente al acero y se evite la segregación.

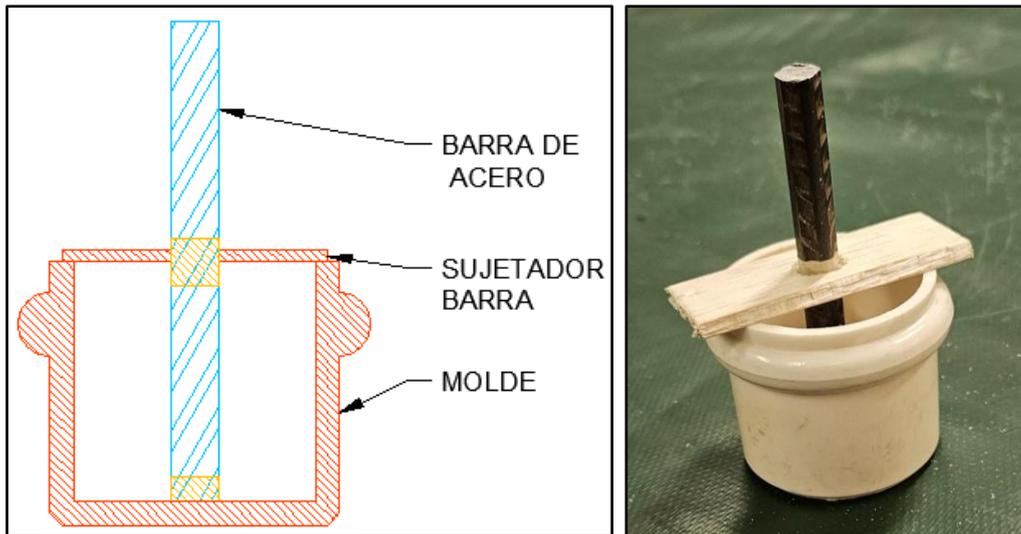


Figura A1.3: Molde con la barra y el sujetador previo al volcado.

Posterior al colado, los patrones colados se dejaron fraguando en un ambiente húmedo por 48hs. El desmolde se realizó procurando no dañar las piezas y se luego se pusieron en un recipiente inmersos en agua de potable de red (hasta $\frac{3}{4}$ de su altura del cilindro de pasta, sin que el agua toque el acero que no está recubierto) por 14 días para el curado de la pasta (Figura A4).



Figura A1.4: Probetas fraguadas y pasadas a curado.

Finalizado el curado, las probetas fueron secadas y se les aplicó una capa de pintura epoxi para recubrir la cara superior e inferior de la probeta y la porción de barra que sobresale de la misma dejando solo la punta descubierta para materializar la conexión eléctrica (Figura A5).

A1.2.3 – Materialización de las conexiones eléctricas

Las conexiones eléctricas se realizaron utilizando cables multifilamento de cobre de 1,5 mm de diámetro, soldados con estaño a la cabeza superior de las barras. Para mejorar la unión soldada, las barras contenían un orificio (2 mm de diámetro) en las cabezas el cual fue rellenado de estaño y en donde quedaron insertados los cables al soldar.

Materializada la conexión eléctrica, tanto las cabezas expuestas del acero junto con la unión soldada fueron protegidas con un recubrimiento vinílico. De esta manera, los patrones prototipo quedaron listos para ser sumergidas en la solución de cloruro y poder ser monitoreadas sin tener que extraerlas de la solución, como se muestra en la figura A5.



Figura A1.5: Tratamiento final y conexiones eléctricas de patrones.

A1.3 – Lecciones aprendidas y propuestas de mejoras

Los patrones prototipo fueron el primer paso dentro de la metodología experimental planteada. La información que se obtuvo en esta etapa sirvió de parámetro para evaluar el proceso de fabricación de probetas, de ambientes de exposición y la metodología de medición. El objetivo general de los patrones prototipo fue saber si el sistema planteado permitía obtener resultados concretos y medibles en un tiempo razonable.

Dentro del proceso de fabricación y ensayo de los patrones prototipo se reconocieron múltiples aspectos a mejorar:

- Limpieza de las barras de acero: la metodología manual utilizada no garantizó la eliminación del óxido superficial de las barras de acero. Fue necesario pasar a una metodología mecánica más efectiva.
- Fallas en el posicionamiento de las barras: el sistema de sujeción utilizado fue defectuoso y causó que algunas barras queden levemente inclinadas. Es necesario implementar un sistema de sujeción que garantice la posición correcta de la barra para evitar diferencias de recubrimiento.
- Fallas en la aislación hidráulica de barras y conexiones eléctricas: tanto la pintura epoxi como el recubrimiento vinílico logran aislar hidráulicamente al sistema, sin embargo, ante pequeñas fisuras o zonas mal recubiertas el sistema se degrada fácilmente ante la exposición a un ambiente muy agresivo. Es necesario garantizar una protección que no pueda ser vulnerada durante el ensayo.
- Colado de la pasta: La metodología de compactación utilizada no fue suficiente, se observaron oquedades y mucho aire atrapado. Es necesario imprimir más energía en la compactación. Se propone mezclar golpes y varillado para la compactación.
- Desmolde de piezas: el desmolde de estas piezas no fue fácil, todos los moldes debieron ser cortados para poder quitar la pieza de su interior. Algunas piezas también

sufrieron daños al ser desmoldadas por esta misma razón. Es necesario fabricar moldes de fácil desarme para evitar daños en las piezas.

- Curado de la pasta: La pasta fue curada por inmersión en agua de red y luego se dejó expuesta al aire hasta iniciar el ensayo. El cambio de humedad generó figuración debida a la contracción por secado. En pastas es necesario tener en cuenta los ciclos de humedad de la pieza para evitar grandes movimientos dimensionales.
- Activación del proceso de corrosión: Terminado el ensayo la mayoría de las barras no se habían activado. Las barras corroídas correspondían con probetas fisuradas. Las probetas que midieron potenciales de activación mostraban deterioro en las zonas donde falló la aislación hidráulica. Para garantizar la activación de la barra en tiempos viables se propone aumentar la temperatura del ensayo.

En base a lo mencionado, se rediseñaron las probetas y el sistema de ensayo en post de asegurar la obtención de resultados concretos y medibles en un tiempo razonable. Entre las mejoras adoptadas se puede nombrar:

- Tratamiento superficial de las barras: Mejora y estandarización de la metodología de limpieza y protección hidráulica.
- Encapsulamiento de conexión eléctrica y barra: Mejora y estandariza la posición de la barra y la protección hidráulica de la conexión eléctrica.
- Fabricación de molde encastrable: Facilita el desmolde y, en conjunto con el encapsulado, garantiza las dimensiones estandarizadas de las probetas.
- Cámara con aislación hidráulica y térmica: garantiza el mantenimiento de la concentración de la solución y de la temperatura para la ejecución de un ensayo acelerado y controlado.
- Sistema de medición automatizado: Permite monitorear con mayor resolución el avance del ensayo.

ANEXO 2: Fabricación de probetas para contraste entre mezclas

Para poder llevar a cabo el segundo programa experimental se tuvieron en cuenta las lecciones aprendidas detalladas en el ANEXO 1. En post de mejorar el armado de las probetas, se diseñó un sistema de fabricación que acopla un molde desarmable con una base de encastre permitiendo un buen posicionamiento de la barra de armadura y un fácil desmolde. La base de encastre además de garantizar el buen posicionamiento de la barra de armadura, aloja y protege la conexión eléctrica con el cable de conexión.

A2.1 – Descripción general de probetas

Para el contraste entre mezclas se fabricaron probetas cilíndricas con una barra de acero (armadura) embebida, alineada con el eje de la probeta, similar a la probeta prototipo. La armadura fue tratada superficialmente para garantizar la limpieza y el área de contacto con las mezclas. A diferencia de las probetas prototipo, la conexión eléctrica al cable fue ejecutada previo al colado de las mezclas y fue embebida en la base de encastre a fin de protegerla y garantizar el posicionamiento de la barra durante el colado. El Figura A2.1 muestra el molde construido con impresión 3D y la base que aloja la armadura, tratada y posicionada, previa al colado. El molde se pensó para ser desarmable, de manera que se pueda abrir para facilitar el proceso de desmolde.

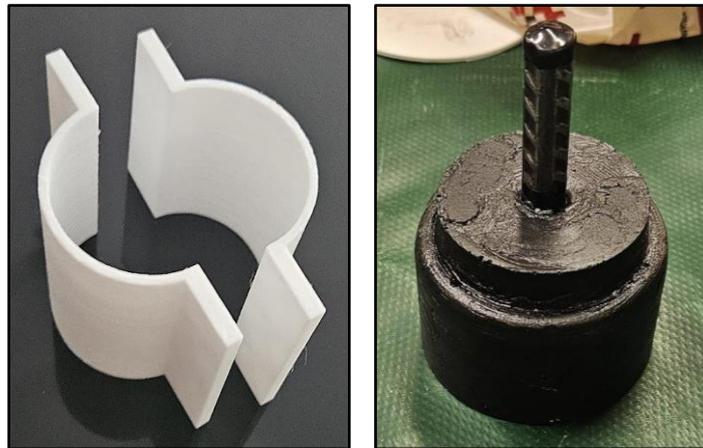


Figura A2.1: Molde y base con armadura previa al colado.

A2.2 – Proceso de fabricación

Para la fabricación de las probetas, se utilizaron barras de acero ADN 420 con un diámetro de 10 mm y se prepararon cuatro tipos de mezclas cementicias (Pasta – Mortero – Hormigón convencional – Hormigón autocompactante) con relación a/c = 0,45. El proceso de fabricación se puede describir en dos etapas:

- Fabricación del sistema de colado.
- Fabricación de mezclas cementicias.

A2.2.1 – Fabricación del sistema de colado

El primer paso en la fabricación del sistema de colado es el tratamiento de las armaduras. Se cortaron barras de 10 mm de diámetro con 60 mm de longitud y se trataron los bordes de cada sección de corte para mejorar adherencia de pintura y soldadura. Para la limpieza se trató la superficie de las barras con acetato de etilo con el objetivo de eliminar grasas y

aceites. Luego se realizó una limpieza mecánica para eliminar óxidos superficiales utilizando taladro mecánico con cabezal de cepillo de alambre de acero inoxidable. Por último, se realizó una limpieza con alcohol para eliminar residuos superficiales de la limpieza mecánico. Finalizada la limpieza, las piezas de acero fueron recubiertas con pintura epoxi para dejar expuesta a la mezcla 40 mm de longitud de barra (12,6 cm²) y se les ejecuto una conexión solada, en una de las cabezas de las barras, a un cable multifilamento unipolar de 1 mm de diámetro y 1000 mm de longitud. La Figura A2.2 muestra un esquema del tratamiento realizado sobre las barras de acero para armadura.

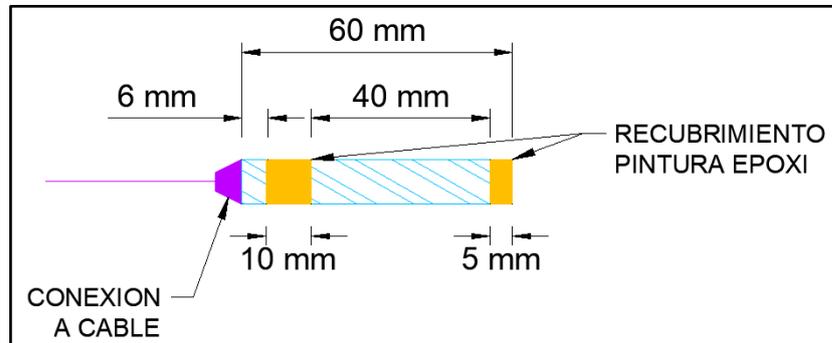


Figura A2.2: Detalle del tratamiento realizado sobre las barras de armadura.

El sector donde se materializó la conexión eléctrica de las armaduras fue embebido en una base de resina epoxi de encapsulamiento. Para la fabricación de las bases se utilizó un molde cilíndrico de PVC con una base de sujeción para el posicionamiento de la barra. Una vez ubicada la barra se coló la resina epoxi en estado fresco sobre el molde previamente lubricado con grasa de vacío. El desmolde de la base se ejecutó a las 48 hs. La Figura A2.3 muestra un esquema de la conformación de la barra de armadura con la base de resina epoxi.

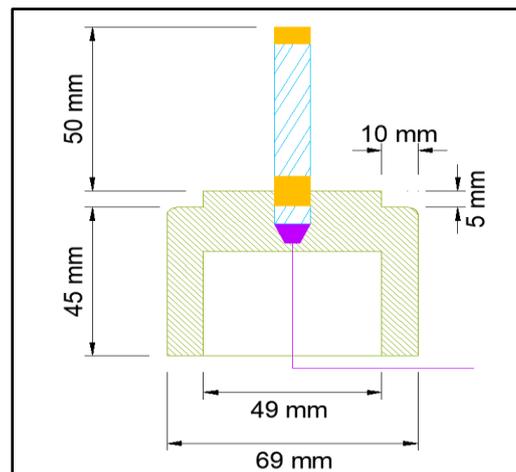


Figura A2.3: Detalle de la conformación de armadura y base de resina epoxi

Conformada las bases con armaduras, fue necesario complementar la preparación del sistema de colado ubicando el molde para la mezcla. El molde se conformó de dos piezas semi cilíndricas con orejas fabricadas con una impresora 3d a partir de filamento de ácido poliláctico (PLA). El modelo está disponible en este [link](#). Cada molde fue sujeto con 4 tornillos con arandelas para distribuir la presión debida al ajuste y evitar que se rompa el plástico. El ajuste de los tornillos debió ser el mínimo necesario para unir las dos piezas y evitar cualquier derrame de pasta una vez llenado. La figura A2.4 muestra esquemas del molde y su montaje sobre la base con armadura.

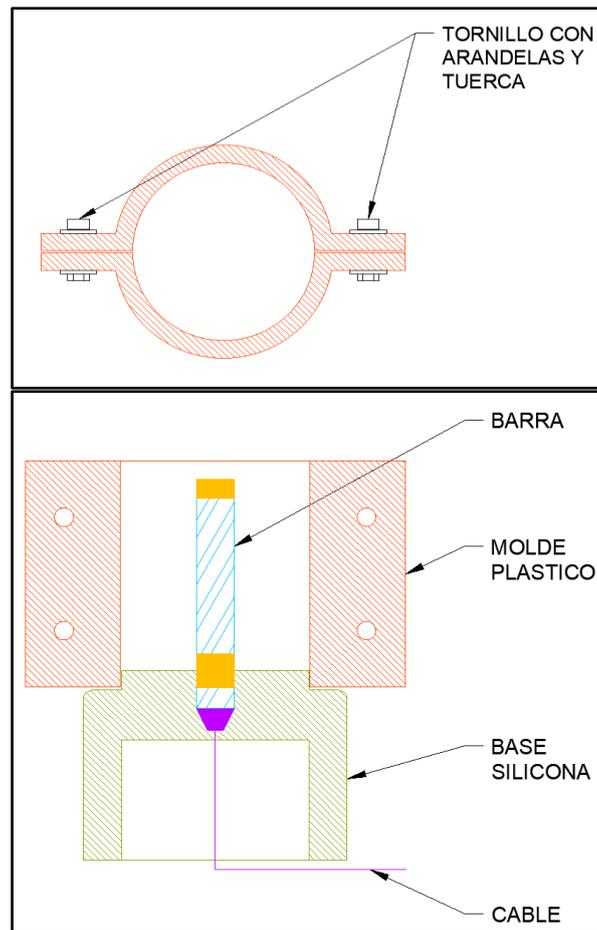


Figura A2.4: Esquema de molde y su montaje.

Finalmente, montado el molde sobre la base, se lubricó con aceite ambas caras internas del molde quedando el sistema listo para el colado de las mezclas.

A2.2.2 – Fabricación de mezclas cementicias

Se utilizaron 4 tipos diferentes de mezcla: pasta, mortero hormigón convencional y hormigón autocompactante. Todas las mezclas con relación a/c de 0,45. El mortero se fabricó utilizando la misma relación de agregados que el mortero del hormigón convencional.

Para la elaboración de pasta y mortero se siguieron los lineamientos de mezclado la norma ASTM C-305 [7]:

Mezclado de Pasta

Se colocaron la paleta mezcladora y el recipiente de mezcla secos en su posición de trabajo en la mezcladora. Luego se introdujeron los materiales en el recipiente y se mezclaron en la siguiente forma:

- Se vertió toda el agua de mezclado en el recipiente.
- Se agregó el cemento al agua y se dejó reposar 30s para que el agua se absorba.
- Se mezcló durante 30s a velocidad lenta.
- Se paró la mezcladora por 15s y durante este tiempo se arrastró la pasta adherida a la pared del recipiente hacia el fondo con un raspador.
- Se mezcló durante 60s a velocidad media.

Mezclado de Mortero

Se colocaron la paleta mezcladora y el recipiente de mezcla secos en su posición de trabajo en la mezcladora. Luego se introdujeron los materiales en el recipiente y se mezclaron en la siguiente forma:

- Se vertió toda el agua de mezclado en el recipiente.
- Se agregó el cemento al agua y se comenzó a mezclar durante 30s a velocidad lenta.
- Se vertió la arena uniformemente durante un periodo de 30s mientras continua el mezclado a velocidad lenta.
- Se paró la mezcladora por 15s y durante este tiempo se arrastró la pasta adherida a la pared del recipiente hacia el fondo con un raspador.
- Se mezcló durante 30s a velocidad media.
- Se paró la mezcladora por 90s y durante este tiempo se arrastró la pasta adherida a la pared del recipiente hacia el fondo con un raspador.
- Se mezcló durante 60s a velocidad media.

Los hormigones fueron tomados como muestra de hormigones comerciales fabricados en una planta ubicada en la localidad de zarate. Los materiales componentes utilizados para la elaboración fueron extraídos, y se utilizaron en estado de acopio, de la planta donde se elaboraron los hormigones. Para la elaboración de pasta y mortero se pesaron todos los materiales utilizando una balanza de 0,1gr de precisión para lograr cada dosificación deseada.

Respecto al colado, las probetas de mortero y hormigón se ejecutaron en 2 capas de igual altura (2,5 cm) compactando cada una con 25 varillados (varilla de 8mm de diámetro). En el caso de las probetas de pasta, el llenado se realizó en una única colada hasta tope de molde. La compactación se realizó mediante 25 golpes al molde con martillo de goma cuidando no aflojar el molde ni segregar la mezcla. En todos los casos, una vez completado el colado, se enrazaron las superficies.

Coladas las mezclas se dejó fraguar en una cámara húmeda con 98%HR y se desmoldaron las probetas 48 hs después. Luego del desmolde, utilizando la misma cámara, las probetas fueron curadas por 28 días. La cámara húmeda fue conformada con un recipiente plástico cerrado donde se mantuvo la humedad utilizando una solución saturada de sulfato de potasio (K_2SO_4). La figura A2.5 muestra el fraguado y desmolde de las probetas.



Figura A2.5: Fraguado y desmolde de probetas.

ANEXO 3: Sistema de exposición y monitoreo

A3.1 – Descripción general del sistema

Teniendo en cuenta las lecciones aprendidas presentadas en el ANEXO 1, se mejoró el sistema de exposición y monitoreo. El ensayo de contraste entre mezcla requirió la capacidad de poder monitorear el potencial de corrosión de una serie de probetas de manera conjunta mientras se sometían a un ambiente de exposición agresivo controlado. Para lograr este objetivo fue necesario construir dos dispositivos que funcione de manera conjunta:

- Un registrador de potenciales capaz de medir el potencial de múltiples probetas, contra un electrodo de referencia, de manera automatizada [8].
- Una cámara de exposición ambiental capaz de mantener un ambiente de exposición controlado a 50°C y con variación mínima de la concentración de la solución agresiva de exposición.

Ambos dispositivos, funcionando en conjunto, permitió monitorear los potenciales de las barras de cada probeta mientras estas están sumergidas en una solución a temperatura y concentración controlada por 30 días. La figura A3.1 muestra la composición del sistema de exposición y monitoreo armado. La Figura A3.2 muestra una imagen del sistema en funcionamiento.

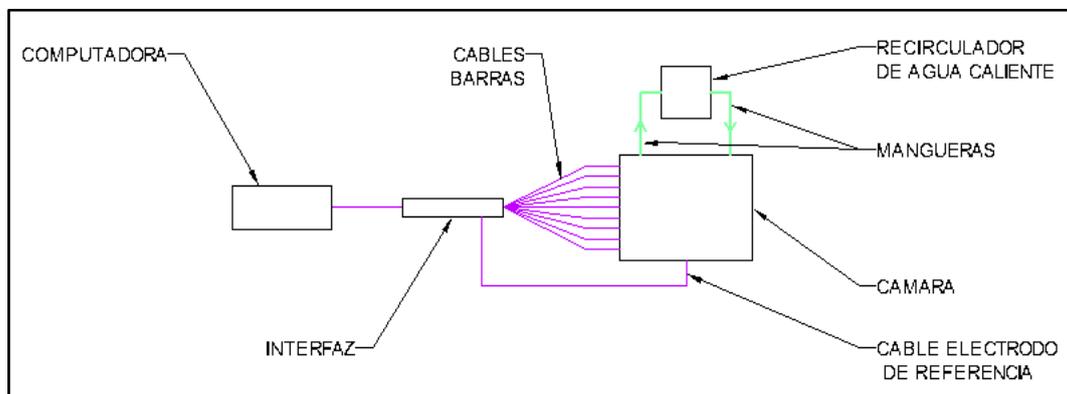


Figura A3.1: Esquema de composición general del sistema de exposición y monitoreo.



Figura A3.2: Sistema de exposición y monitoreo en funcionamiento.

A3.2 – Registrador automático de E_{CORR} (RAE_{CORR})

Utilizando una tarjeta de desarrollo de código abierto “Nodemcu ESP32” (32 bit – WIFI) y un conjunto de conversores analógicos “ADS1115”, se diseñó y ensambló un equipo capaz de medir diferencias de voltaje, entre un único canal primario (electrodo de referencia) y doce canales secundarios (electrodos de trabajo), y enviar los datos registrados en tiempo real a una planilla de registros alojado en un almacenamiento en la nube.

El conjunto “Tarjeta + conversores analógicos” fue ensamblado en conjunto con conectores hembra tipo “banana” de 4 mm de diámetro, para recibir las conexiones de los electrodos asociado a cada canal de medición, y un cable de conexión USB para alimentación del equipo. Todo el sistema fue embebido en un gabinete plástico. La figura A3.3 muestra el equipo ensamblado.



Figura A3.3: Equipo de registro automático de potenciales de corrosión ensamblado.

Utilizando la plataforma “Arduino IDE”, se desarrolló un programa de configuración y operación de código abierto que permite adecuar la frecuencia de toma de datos global, calibrar cada canal y establecer el almacenamiento de los registros realizados.

Con estas características el equipo puede funcionar bajo dos modos:

- Conectado directamente a una computadora mediante la conexión USB, que alimenta de energía el equipo y almacena la información registrada.
- Conectado a la red eléctrica mediante una fuente USB (Entrada 220V/0,5A – Salida 5 V/3A) para alimentación de energía, enviando los datos registrados en tiempo real a una planilla alojada en un almacenamiento en la nube gracias a la conectividad WIFI de la tarjeta.

Previo a la utilización del registrador, se contrastaron mediciones sobre probetas de referencia mortero-acero, utilizando un equipo comercial Potenciostato/Galvanostato “GAMRY REFERENCE 1010” calibrado y un electrodo de referencia de calomel saturado, para establecer la precisión de medición global del equipo y calibrar cada canal mediante ajustes de programación en caso de ser necesario. El desvío medio establecido fue menor a 0,005 V, valor aceptable para el programa experimental planteado, no siendo necesaria la calibración por programación de cada canal. La Tabla A3.1 muestra el contraste de mediciones realizados como método de verificación/calibración.

Requerimiento $\Delta E \leq 0,020$ V	Potenciales de Electrodo [V]											
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
RAE _{CORR}	0,125	0,142	0,110	0,069	0,252	0,200	0,286	0,245	0,563	0,603	0,620	0,625
REF. 1010	0,126	0,144	0,110	0,058	0,251	0,207	0,284	0,249	0,561	0,609	0,633	0,628
ΔE	0,001	0,002	0,000	0,011	0,001	0,007	0,002	0,004	0,002	0,006	0,013	0,003

Tabla A3.1 – Contraste de mediciones para verificación.

A3.3 – Cámara de exposición ambiental controlada

Con el objetivo de mantener un ambiente de exposición controlado a 50°C y con variación mínima de la concentración de la solución agresiva de exposición, se fabricó una cámara de exposición ambiental utilizando una caja de poliestireno expandido (aislamiento térmico) cuyas paredes interiores fueron impermeabilizadas utilizando resina epoxi de encapsulamiento (aislamiento hidráulico). Para mantener la temperatura interior constante, la cámara fue instrumentada con una serpentina de manguera polimérica por donde circulaba agua limpia a 55°C impulsada por un baño termostático exterior. La manguera, inmersa en la solución agresiva en forma de serpentina, funcionaba como intercambiador de calor impidiendo que la temperatura de la solución baje de los 50°C. A la cámara se le ejecutaron una serie de penetraciones, también impermeabilizadas con resina epoxi, para poder incorporar funciones importantes:

- Canal para el electrodo de referencia: Se ejecutó con un acople de caño regulable y un codo de PVC, de ½ pulgada, para poder ubicar el electrodo de referencia en el exterior de la cámara y que no se vea afectado por la temperatura interior.
- Entrada y salida de manguera serpentina: Se ejecutaron con dos acoples de caño regulables de PVC, de ½ pulgada, a los que se conectaban las mangueras de serpentina interior y exterior conectada al baño termostático.
- Salida de cables de electrodos: Penetración libre, impermeabilizada, en la parte superior de las paredes de la cámara (por encima del nivel de agua) por donde salían el conjunto de cables de las probetas alojadas en la cámara. La penetración se sella con un tapón de goma troncocónico.
- Canal superior para termómetro/termocupla: Penetración libre, impermeabilizada, en la tapa de la cámara por donde se ubica el termómetro o termocupla. La penetración se sella con un tapón de goma troncocónico.

La figura A3.4 Muestra esquemas de la cámara y sus partes componentes durante el funcionamiento.

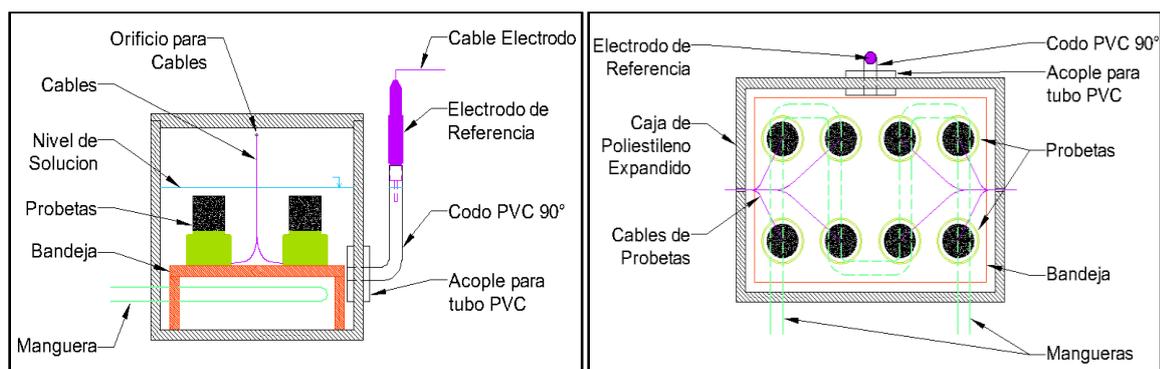


Figura A3.4: Composición de la cámara de exposición ambiental

Los esquemas no incluyen medidas ya que buscan ilustrar cómo se armó este dispositivo de medición. Se podría escalar en función del tamaño y cantidad de probetas a ensayar.

REFERENCIAS

- [1] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, (1996), "Fundamentos de la Química Analítica", 6° edición, Ed. McGraw Hill.
- [2] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, E. Redealli, R. Polder, (2013), "Corrosion of Steel in concrete", 2° Edición, Ed. Wiley-VCH.
- [3] G. Duffo, S. Farina, (2016), "La corrosión de estructuras de hormigón armado", 1° Ed, Ed. Académica Española.
- [4] CYTEC, (1998), "Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado", Red Iberoamericana XV.B "DURAR"
- [5] Andrade, C., Alonso, C.; "Corrosion Rate Monitoring in the Laboratory and On-Site". Construction and Building Materials, Vol. 10 No.5 (1996) pp 315-328.
- [6] C. Andrade and C. Alonso, (2004), "Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method", Vol. 37, Ed. Springer.
- [7] ASTM C305, (20011), "Standard Practice For Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency", ASTM Standards.
- [8] Angst, U.M., Boschmann, C., Wagner, M., Elsener, B., (2017), "Experimental Protocol to Determine the Chloride Threshold Value for Corrosion in Samples Taken from Reinforced Concrete Structures." J. Vis. Exp. (126), e56229, doi:10.3791/56229.