una manera cualitativa ya que es posible detectar cuál es el potencial de reposo o potencial de corrosión (Ecorr) de un metal al compararlo con el potencial de una referencia conocida. Por otro lado, de una manera cuantitativa existen diferentes técnicas electroquímicas que permiten conocer la velocidad o cinética (i_{corr}) con la que un sistema desarrolla procesos de corrosión[44,45,46,47,48,49].

Debido a que el concreto envuelve a la varilla en las estructuras de concreto reforzado, es difícil conocer cuál es el grado de deterioro en una estructura de este tipo. Esta es la principal limitante que existe para estudiar estos fenómenos, ya que no es posible destruir una sección de la estructura para efectuar los análisis correspondientes. Otra limitante son los extensos periodos de tiempo en los cuales se desarrollan los fenómenos de corrosión.

Así, nuevamente se plantea la necesidad de simular los sistemas acero - concreto y de acelerar el proceso para inferir el comportamiento del sistema. Por medio de la utilización de los potenciostatos y de celdas mortero - acero es posible predecir el comportamiento de un sistema bajo condiciones de deterioro que es posible establecer y controlar.

Como ya se mencionó anteriormente, las reacciones de corrosión en la varilla de refuerzo de las estructuras de concreto armado suceden espontáneamente bajo ciertas condiciones. Esto indica que se libera energía en estas reacciones y, termodinámicamente, esta energía puede definirse como energía libre (ΔG), la cual puede representarse mediante la siguiente ecuación:

$$-\Delta G = W \qquad (3.3)$$

donde $-\Delta G$ es el cambio de energía libre (o energía de Gibbs) de una reacción espontánea y W es el trabajo efectuado. Cuando ocurre un proceso de corrosión en el hierro, intervienen intercambios de carga eléctrica (ecuación 1.6) debido a las diferencias de potencial que se presentan entre las zonas anódicas

y las zonas catódicas. Estas diferencias de potencial presentes en el sistema se conocen como potenciales de celda[50].

Para que se presente la transferencia de cargas en las reacciones de corrosión es necesario efectuar un trabajo, el cual podemos denominar trabajo eléctrico y cuya ecuación es:

$$\textbf{Trabajo eléctrico} = (n)(F)(\Delta E) \qquad (3.4)$$

donde

n = número de electrones transportados en la reacción.
F = constante de Faraday.
ΔE = diferencia de potencial del sistema.

Al no existir otro tipo de trabajo en el sistema la ecuación 3.3 puede escribirse como:

$$-\Delta G = (n)(F)(\Delta E) \qquad (3.5)$$

Es posible determinar la tendencia termodinámica de un metal a corroerse mediante la medición de sus potenciales de celda[9,11,50]. La ecuación 3.5 es una relación básica entre el potencial de una celda electroquímica y el cambio en la energía de Gibbs que acompaña a la reacción de corrosión involucrada.

En esta relación puede observarse que la diferencia de potencial de la celda es proporcional a la disminución en energía de Gibbs de la reacción de celda por número de electrones transferidos. De esta manera, la diferencia de potencial de una celda de corrosión será una propiedad intensiva del sistema, es decir, que esta diferencia de potencial no dependerá del tamaño de la celda, sino de la reacción electroquímica que se genere, la cual indicará el número de electrones que están siendo transferidos. Para conocer cuál es la tendencia de

un sistema determinado a presentar fenómenos de corrosión, se puede seguir el criterio mostrado en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Criterio para determinar la espontaneidad o no espontaneidad de un sistema para presentar fenómenos de corrosión.

Energía ΔG	Potencial E	Reacción de celda
-	-	Espontánea
+	+	No espontánea
0	0	En equilibrio

Al presentarse una reacción de corrosión en un sistema, se estará llevando a cabo un cambio en la energía de Gibbs, la cual es una medida directa de la capacidad de trabajo o del potencial eléctrico de un sistema determinado. Así, si el cambio de energía que acompaña la transición de un sistema de un estado de mayor energía a otro estado de menor energía es negativo, indica una pérdida de su nivel de energía y por lo tanto una reacción espontánea (una reacción de corrosión en el hierro, por ejemplo), por lo que si no existen fuerzas externas que actúen sobre el sistema, éste tenderá a un estado de mínima energía (formando herrumbre en el caso del hierro).

3.3.1 Descripción del ensayo.

Se realizó una serie de pruebas para medir el potencial de corrosión (Ecorr) de algunos de los aceros aleados al silicio que forman parte de la familia. A fin de realizar un seguimiento efectivo del comportamiento de los aceros al estar embebidos en concreto, se seleccionaron 9 aceros para realizar una primera etapa de mediciones electroquímicas.

Los aceros seleccionados se muestran en la figura 3.14.

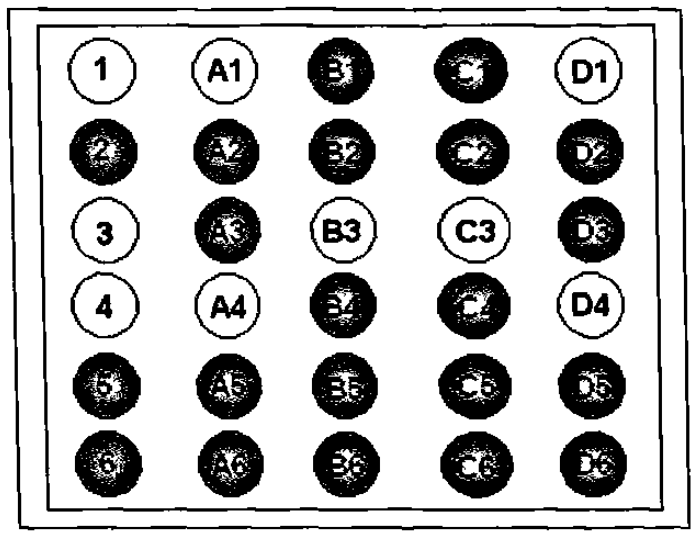

Figura 3.14: Aceros seleccionados (indicados en amarillo) para efectuar pruebas electroquímicas de medición de potencial de corrosión (E_{corr}).

Esta primer etapa de mediciones que involucró a los aceros 1, 3, 4, A1, A4, B3, C3, D1 y D4, indicaría de una manera general, cual es la tendencia de la familia de aceros a presentar fenómenos de corrosión en un sistema en el que éstos estuviesen inmersos en concreto.

Una vez seleccionados los aceros, se procedió a realizar la preparación de las probetas. Esta preparación se realizó de tal manera que simulara las condiciones presentes en las zonas marítimas, que es donde los fenómenos de corrosión en el concreto reforzado son más drásticos. Para ello fue necesario agregar sal común (NaCl) al mortero durante su elaboración.

Dicha elaboración se realizó de acuerdo a la norma ASTM C 188-72[51]. Para asegurar la repetibilidad en la preparación de las probetas acero – mortero se utilizó una máquina revolvedora y de una báscula para pesar las porciones de materiales a utilizarse. La preparación del mortero en el cual serían embebidas las barras de acero se llevó a cabo de acuerdo a las proporciones mostradas en la Tabla 3.8:

Tabla 3.8: Proporciones de constituyentes utilizados en la fabricación de mortero para probetas:

Constituyentes	Proporción
Cemento / Agua (c/a)	3/1
Agua / Cemento (a/c)	0.5
Ion cloruro (Cl^-) / Cemento	3% de la masa de cemento

La elaboración de las probetas acero – mortero se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

1) Pesar porciones de cemento, arena (SiO_2), agua y sal.
2) Preparar lechada de agua y cemento (en la misma proporción que la utilizada para el mortero) y fin de recubrir las paredes de la revolvedora y compensar cualquier pérdida de cemento que pudiera adherirse a las paredes de la máquina al preparar el mortero. Luego se procede a extraer la lechada que haya en exceso.
3) El agua y la sal deben mezclarse y diluirse previamente en un contenedor hasta formar una salmuera o solución salada.
4) Con la máquina revolvedora apagada se deposita la salmuera y posteriormente se adiciona el cemento. Es necesario esperar 1 minuto antes de encender la revolvedora a fin de que el cemento se humedezca.
5) Se acciona la máquina revolvedora durante un minuto para que el cemento y el agua comiencen a mezclarse.
6) Transcurrido este primer periodo de tiempo, se comienza a adicionar la arena. El objetivo es agregar toda la porción de arena en un periodo de tres minutos y dejar que la mezcla sea homogénea después de otros 5 minutos de operación.

7) Luego la mezcla se vacía en cada uno de los moldes, mientras se acomodan las barras de metal y el electrodo de grafito en el mortero. Se

7) Luego la mezcla se vacía en cada uno de los moldes, mientras se acomodan las barras de metal y el electrodo de grafito en el mortero. Se utilizó una máquina vibradora para facilitar esta operación y asegurar que burbujas de aire grandes no quedaran atrapadas en el interior del molde.

Al agregar el ion cloruro (Cl^-) en el mortero se busca simular las condiciones marítimas, reproduciendo así las condiciones más agresivas a las que una estructura ordinaria puede ser expuesta. A excepción de los aceros 1 y 3, los aceros 4, A1, A4, B3, C3, D1 y D4 se colocaron por duplicado en cada probeta a fin de asegurar la repetibilidad de las mediciones. En la figura 3.15 se muestra una de las probetas elaboradas y en la figura 3.16 un diagrama de las mismas.

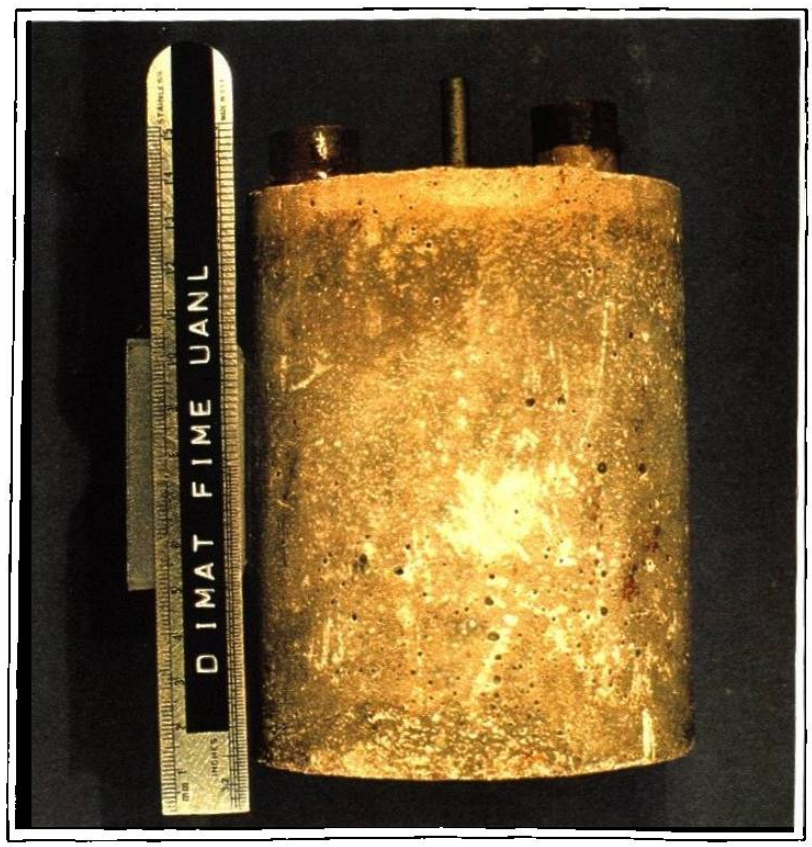

Figura 3.15: Probeta de mortero utilizada en las pruebas electroquímicas de medición de potenciales de corrosión.

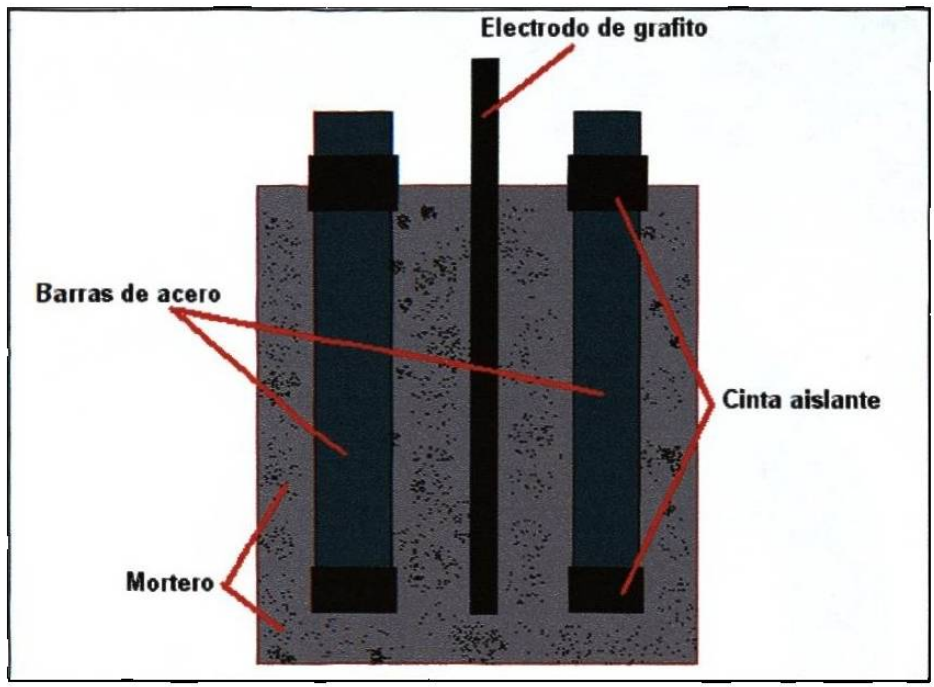

Figura 3.16: Diagrama que muestra los elementos de las probetas de mortero.

Una vez coladas las probetas, se dio un tiempo de curado de 24 horas y posteriormente todas las probetas fueron parcialmente sumergidas en agua y así evaluar la tendencia de los aceros a corroerse o a pasivarse, ver figura 3.17.

Se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de Calomel saturado para efectuar las mediciones de potencial de corrosión (E_{corr}). Es necesario el uso de un electrodo de referencia debido a que es imposible conocer el valor absoluto del potencial de cualquier sistema metal - electrolito y es necesario utilizar una segunda terminal para cerrar el circuito de medida[11]. Sin embargo, se puede utilizar como base de comparación un sistema del cual conocemos su valor de potencial, que es el electrodo de referencia. Este electrodo servirá para cerrar el circuito de medición y los valores a obtenerse del sistema que se desea estudiar tendrán un valor más significativo.

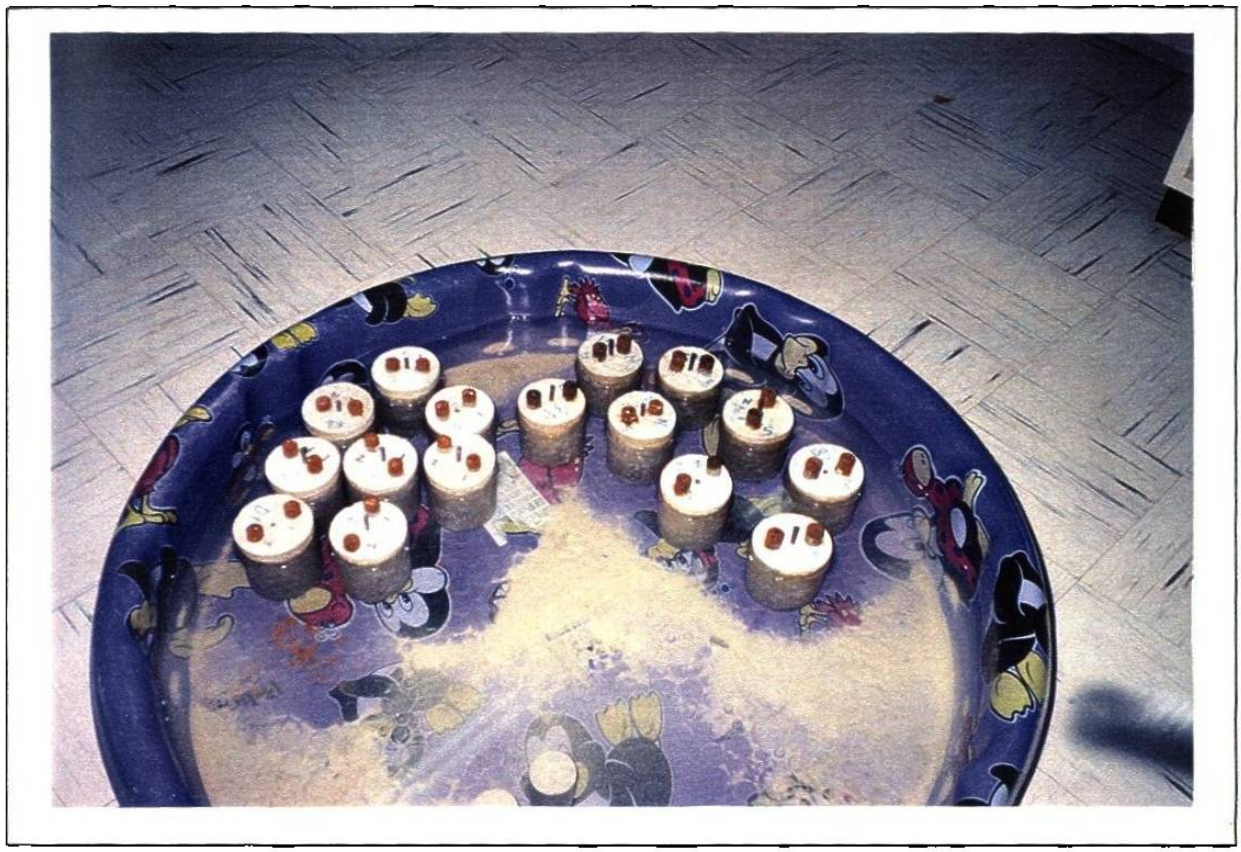

Figura 3.17: Disposición de probetas de mortero sumergidas parcialmente en agua.

A nivel laboratorio el electrodo más utilizado es el Calomel saturado y su reacción es:

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg^{+2} + 2Cl^- \qquad (3.6)$$

siendo su potencial estándar $E^\circ = 0.240$ V [52]. La función del electrodo de grafito es asegurar el contacto eléctrico entre el sistema metal – mortero y el electrodo de referencia.

El potenciostato utilizado es un Potenciostato - Galvanostato marca VIMAR modelo PG-5EV y las mediciones se efectuaron en el laboratorio del Doctorado en Ingeniería de Materiales de la FIME. La disposición del equipo y las probetas acero – mortero se ilustra en la figura 3.18, mientras que en la figura 3.19 se presentan las conexiones necesarias para efectuar las mediciones en dichas probetas.

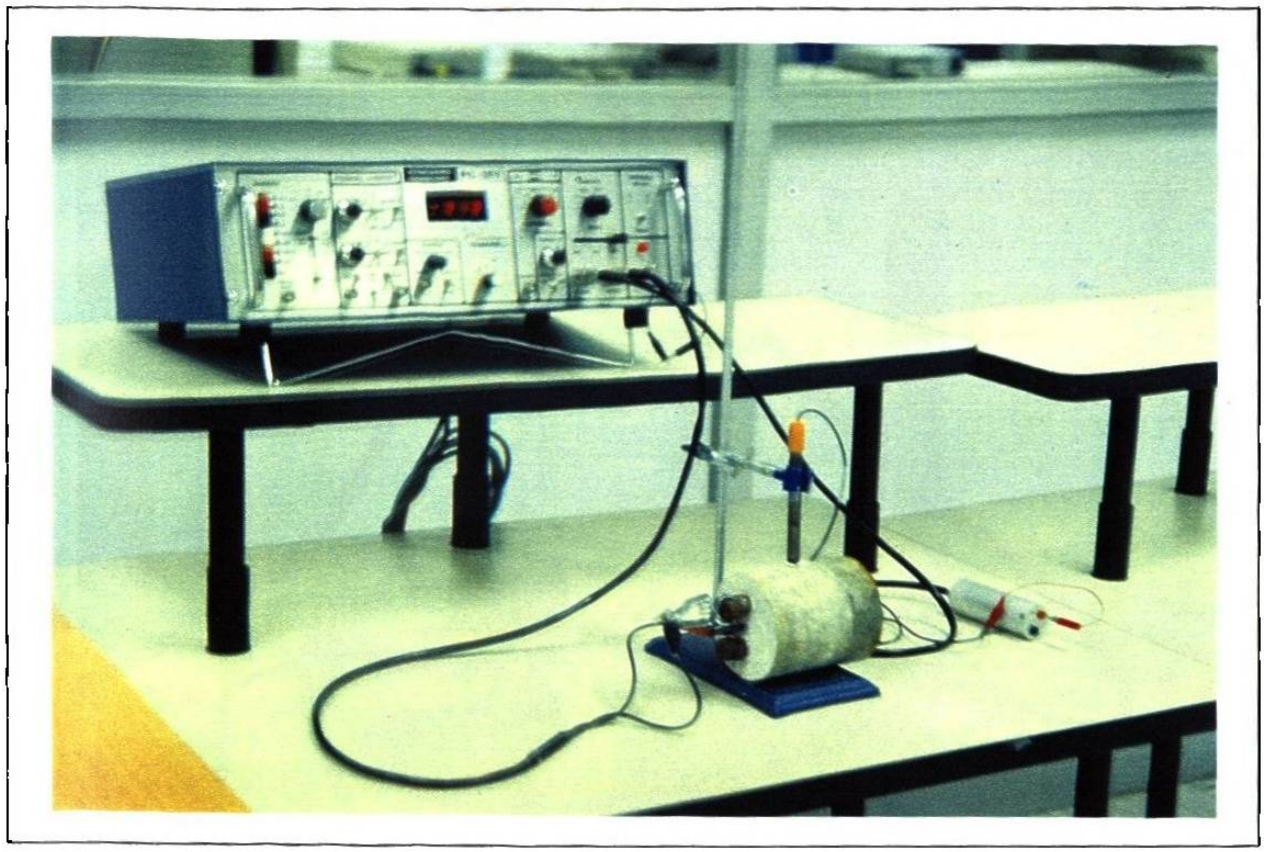

Figura 3.18: Disposición del equipo del Potenciostato - Galvanostato para efectuar las mediciones de potencial en las probetas de mortero.

Las mediciones de potencial se realizaron diariamente durante los primeros 3 meses de exposición de las probetas al medio acuoso y, posteriormente las mediciones se realizaron cada tercer día en los siguientes 5 meses.

De esta manera se evaluó el comportamiento de los aceros involucrados en esta primera etapa de mediciones, la cual abarcó un total de 260 días, durante los cuales se obtuvieron mediciones que permitieron conocer el comportamiento de estas aleaciones e inferir los mecanismos de corrosión que se presentaron.

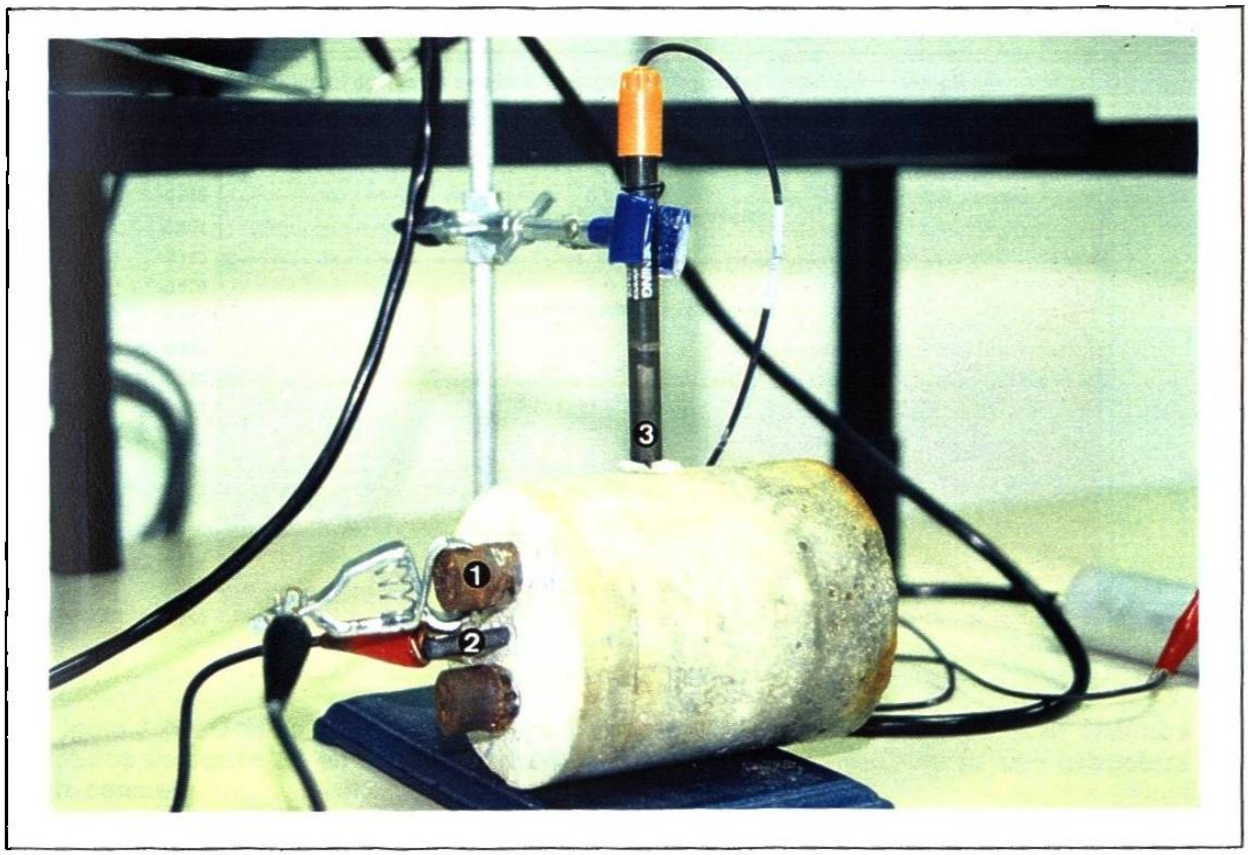

Figura 3.19: Imagen que muestra las conexiones a realizarse para efectuar mediciones de potencial en las probetas de mortero. 1) Electrodo de trabajo; 2) contra-electrodo de grafito; 3) Electrodo de referencia para cerrar el circuito de medición.

Dentro de la industria de la construcción de una manera general, es posible determinar el grado de corrosión que presenta el acero convencional de refuerzo en una estructura de concreto armado, esto a partir de la medición de los potenciales de corrosión del componente metálico. Esta determinación puede comprenderse mejor al observar la figura 3.20, en donde se presentan los intervalos de potencial en los cuales el acero convencional presenta fenómenos de corrosión que pueden clasificarse de la siguiente manera[52]:

- Corrosión incipiente, en la que un 5% de la varilla metálica sufre fenómenos de corrosión y los daños a la estructura son mínimos.
- Corrosión moderada, en la que un 50% del refuerzo metálico desarrolla fenómenos de corrosión y los daños a la estructura son considerables.
- Corrosión grave, en la que un 95% del material metálico ha desarrollado procesos de corrosión que causan daños severos a la estructura.

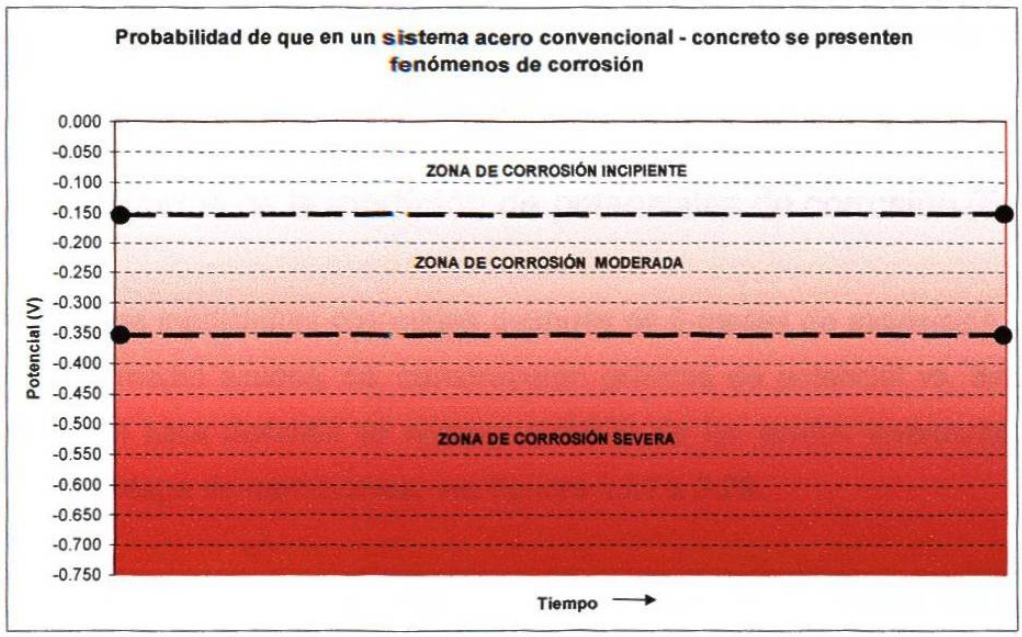

Figura 3.20: Gráfico que muestra los potenciales en los cuales se desarrollarán distintos grados de corrosión en un acero convencional de refuerzo embebido en una estructura de concreto.

De la gráfica 3.20, se observa que cuando en una estructura de concreto reforzado se presentan potenciales mayores a –0.150 V, los fenómenos de corrosión involucrados son relativamente insignificantes y los daños a la estructura también serán de poca o ninguna consideración.

Cuando se presentan potenciales de corrosión en un intervalo de –0.150 a –0.350 V, los procesos de corrosión en el acero de refuerzo son considerados como moderados y sus efectos comienzan a tener una influencia importante en las características estructurales de la obra de concreto armado.

Por último, cuando el sistema acero – concreto presenta potenciales menores a los –0.350 V, se están presentando procesos de corrosión severos que ponen en peligro las propiedades mecánicas y de servicio de la estructura de concreto reforzado involucrada.

Partiendo de esta información, a continuación se presentan las gráficas obtenidas en la primer etapa de mediciones electroquímicas del potencial de corrosión (E_{corr}) de los aceros estudiados.

3.3.2 Resultados de la medición de potenciales de corrosión (E.

Con las mediciones obtenidas después de 8 meses de exposición de las probetas al medio acuoso, se construyeron gráficas de potencial vs. tiempo y que sirvieron para describir el comportamiento de los aceros involucrados en esta primer etapa de mediciones, ver figuras 3.21 a 3.29.

Debido a la cantidad extensa de datos que se obtuvieron para cada probeta, se presentan gráficos en donde se reportan los datos equivalentes a una medición por semana. Sin embargo, estos gráficos describen el comportamiento general de los aceros. Algunas de estas gráficas serán analizadas con mayor detalle en el capítulo 4.

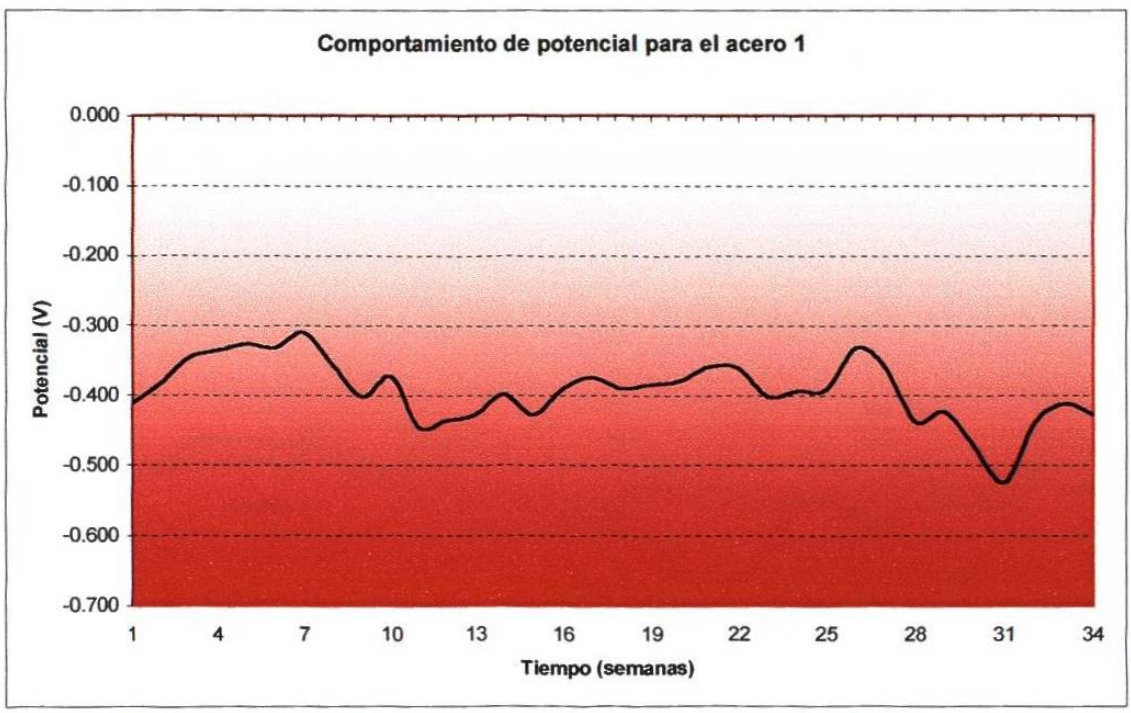

Figura 3.21: Gráfica potencial vs tiempo que ilustra el comportamiento para el acero 1.

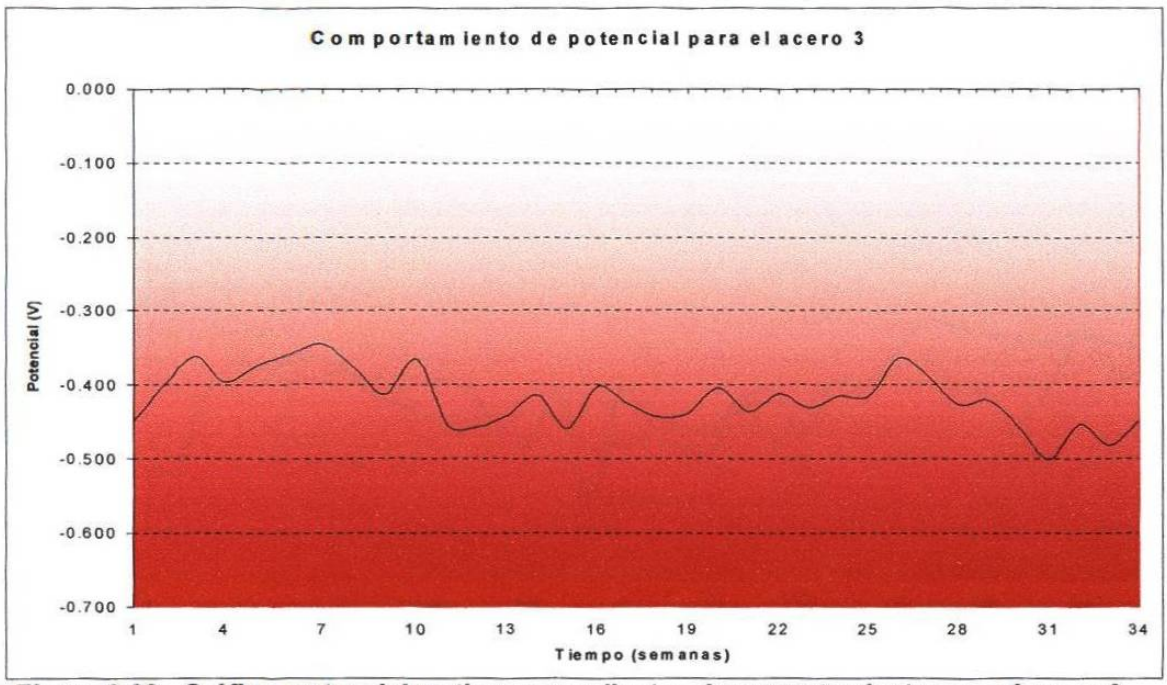

Figura 3.22: Gráfica potencial vs tiempo que ilustra el comportamiento para el acero 3.

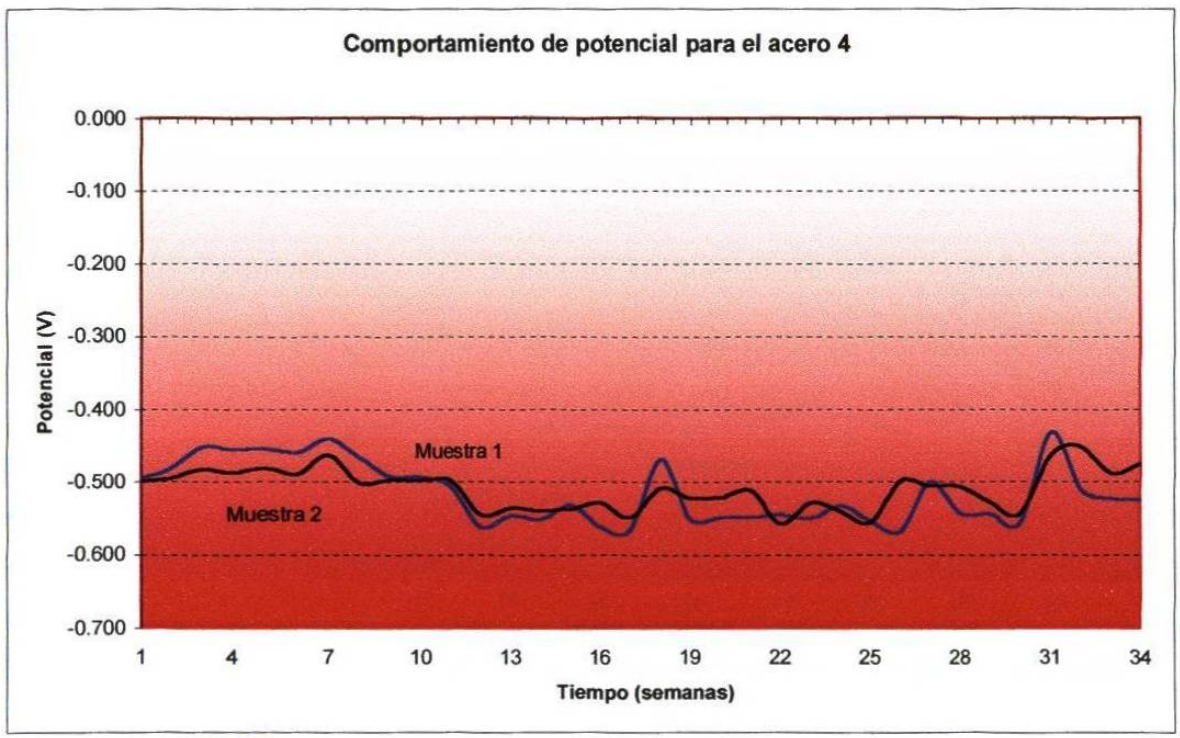

Figura 3.23: Gráfica potencial vs tiempo que ilustra el comportamiento para el acero 4.

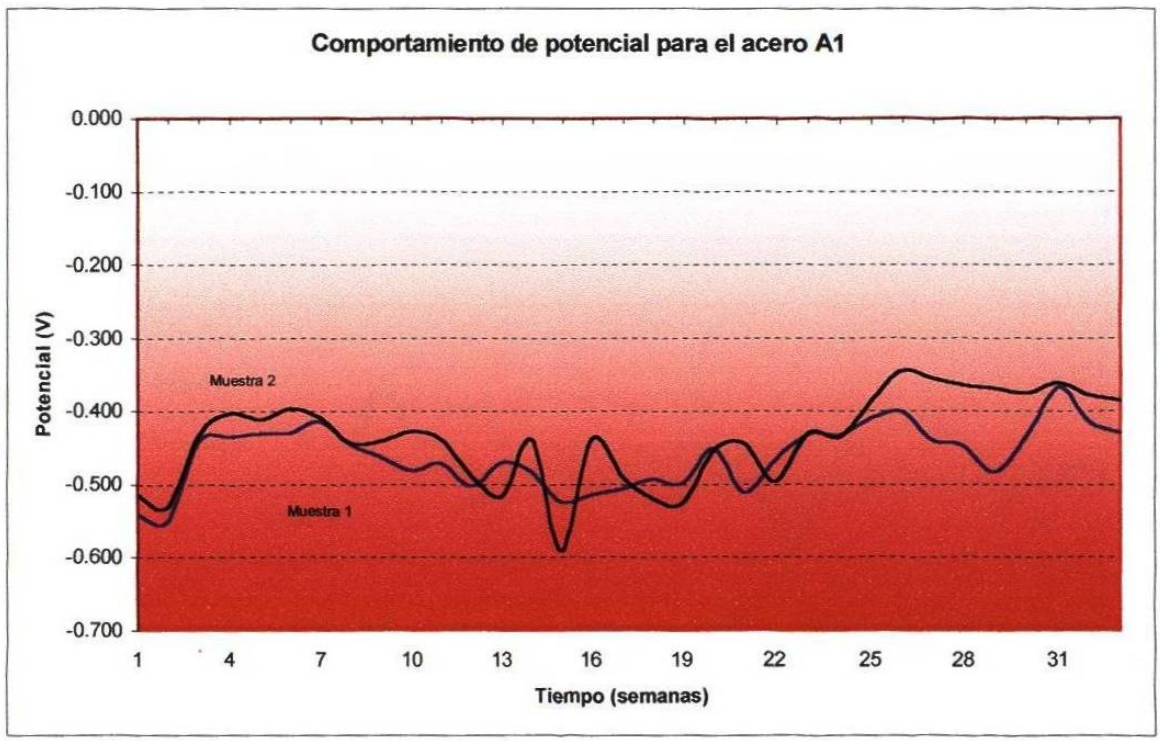

Figura 3.24: Gráfica potencial vs tiempo que ilustra el comportamiento para el acero A1.

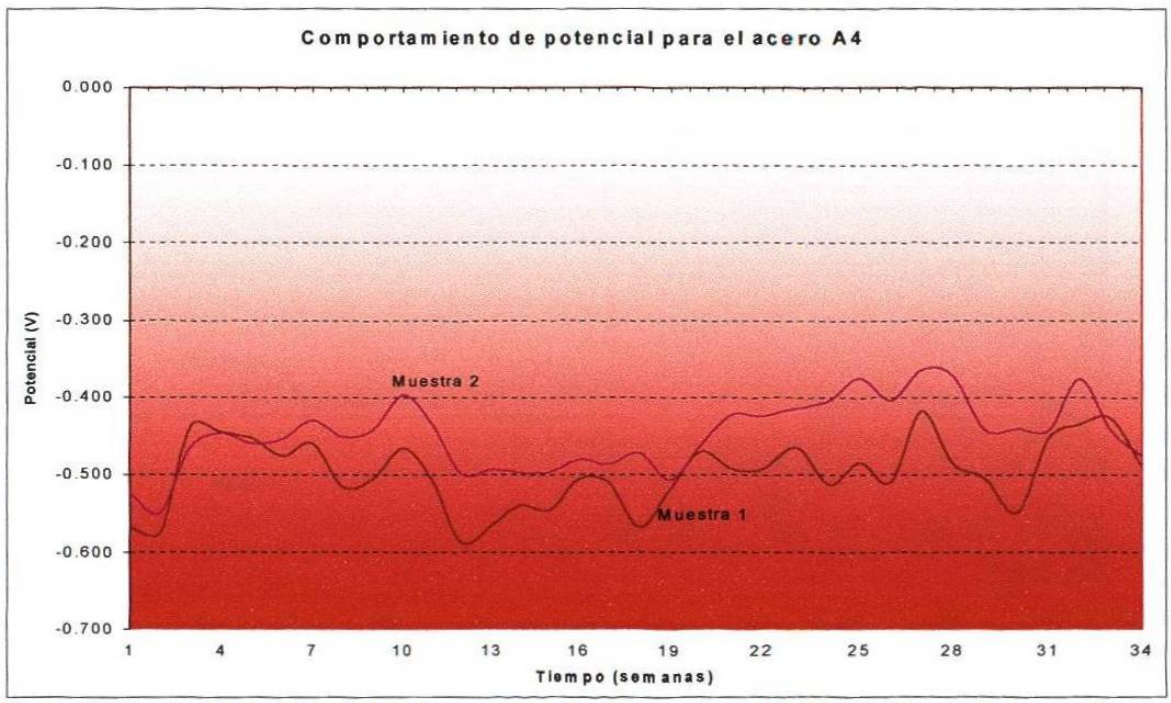

Figura 3.25: Gráfica potencial vs tiempo que ilustra el comportamiento para el acero A4.

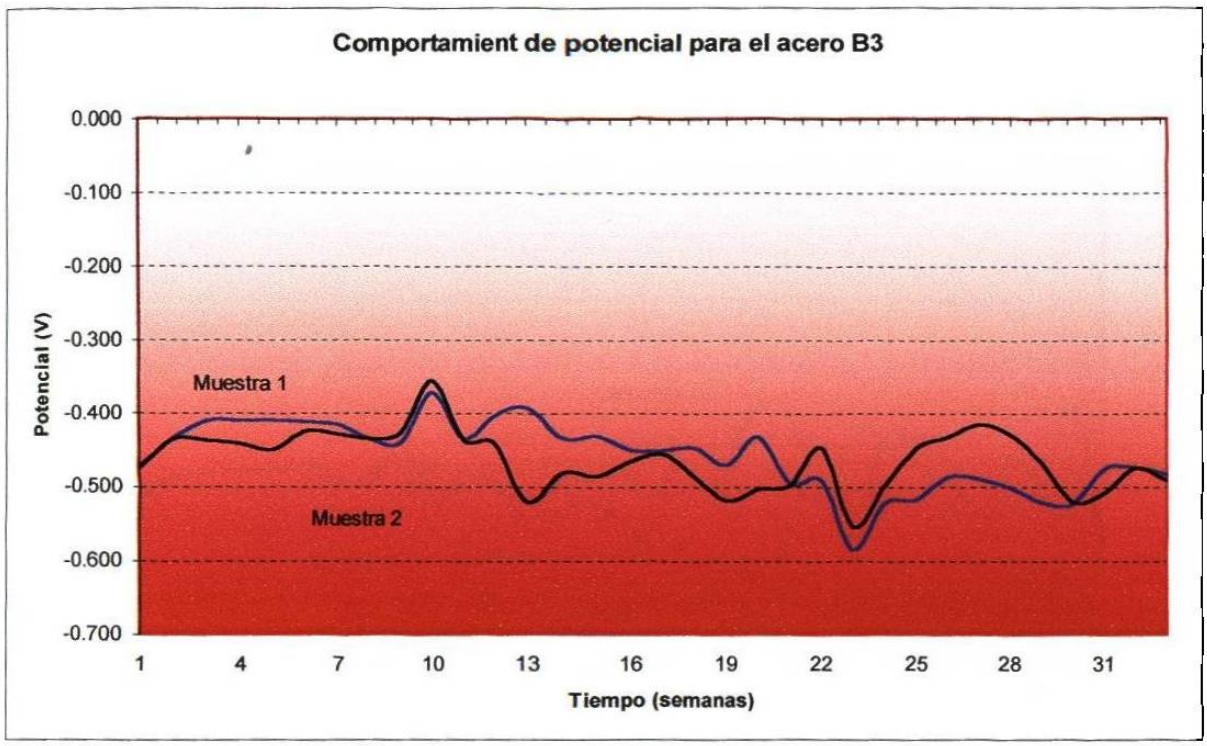

Figura 3.26: Gráfica potencial vs tiempo que ilustra el comportamiento para el acero B3.

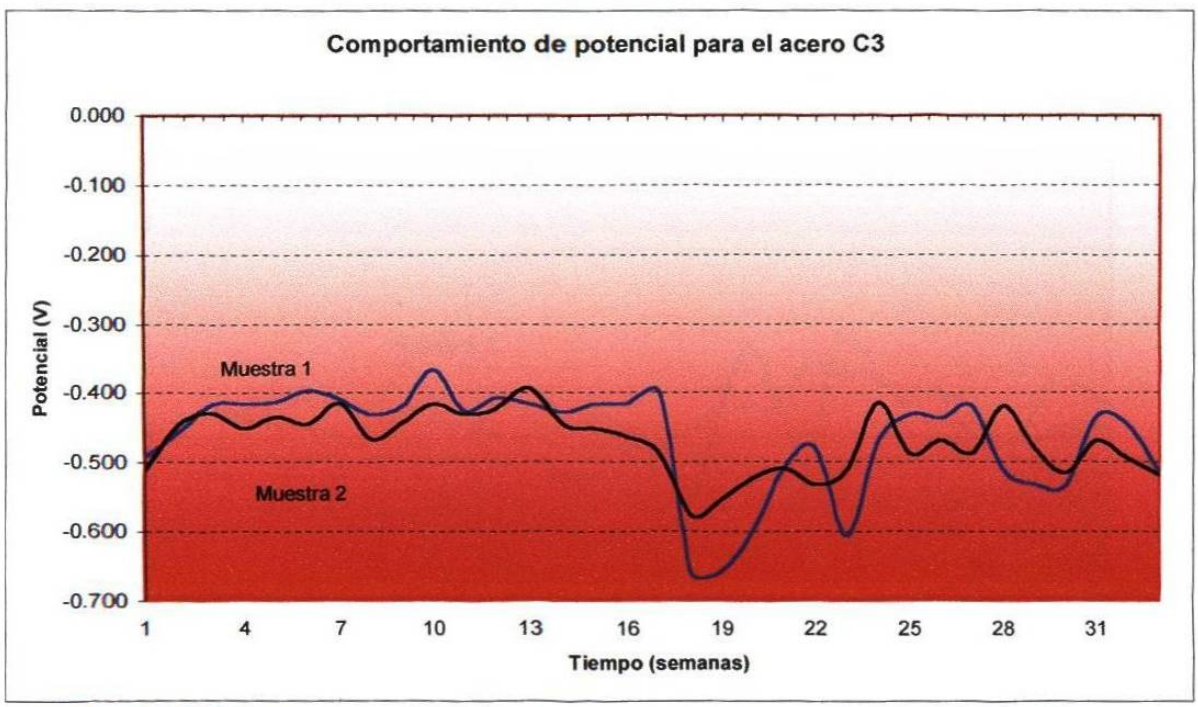

Figura 3.27: Gráfica potencial vs tiempo que ilustra el comportamiento para el acero C3.

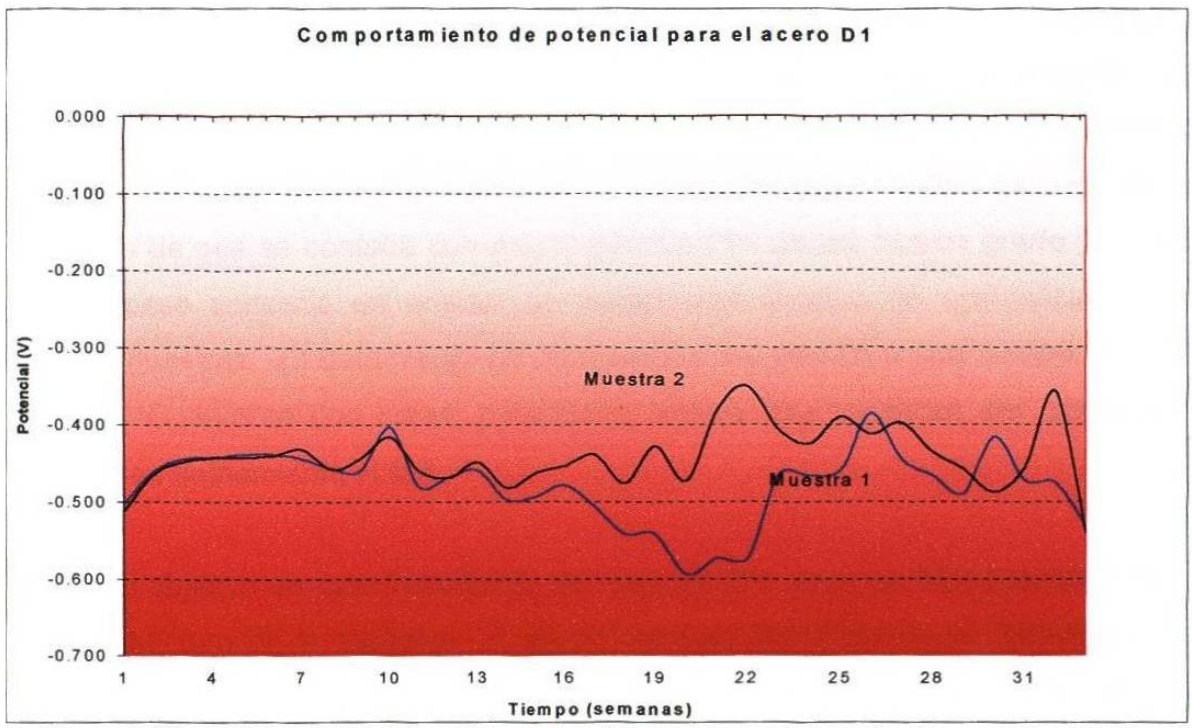

Figura 3.28: Gráfica potencial vs tiempo que ilustra el comportamiento para el acero D1.

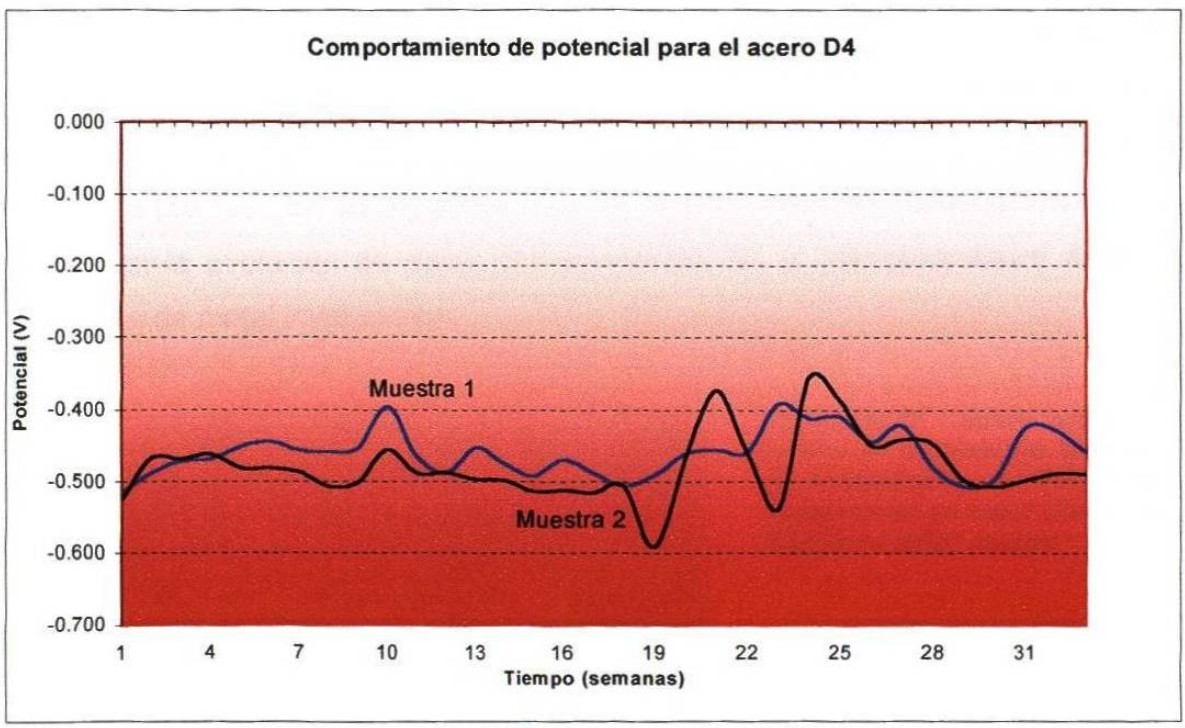

Figura 3.29: Gráfica potencial vs tiempo que ilustra el comportamiento para el acero D4.

Una segunda parte de las mediciones electroquímicas involucró modificar al acero grado 3 (1.23% de silicio) a fin de obtener una microestructura ferrita – martensita, para luego embeber estas muestras en mortero bajo diferentes condiciones y seguir su comportamiento. La elección de este acero de basó en el hecho de que se contaba con mayor información de los aceros grado 3. El primer paso consistió en realizar un tratamiento térmico de normalizado a dichas muestras. El tratamiento de normalizado se efectuó a una temperatura de 950 °C durante dos horas, para luego extraer las muestras del horno y permitir su enfriamiento al aire.

El objetivo de este tratamiento de normalizado es el de homogeneizar la microestructura de la muestra. El siguiente paso fue efectuar un tratamiento térmico intercrítico a dichas muestras para obtener la estructura ferrita - martensita. Se realizaron varias pruebas para obtener la temperatura de tratamiento térmico adecuada, la cual es de 820 °C para los aceros con 1.23% de Si. El tiempo de permanencia de los especímenes en el horno fue de 15 minutos a esta temperatura. Una vez transcurrido este intervalo de tiempo, las muestras fueron extraídas del horno y se templaron en agua a temperatura ambiente (25 °C). En las siguientes figuras se presentan las metalografías que describen la evolución de estos procedimientos en la microestructura de las muestras de metal involucradas.

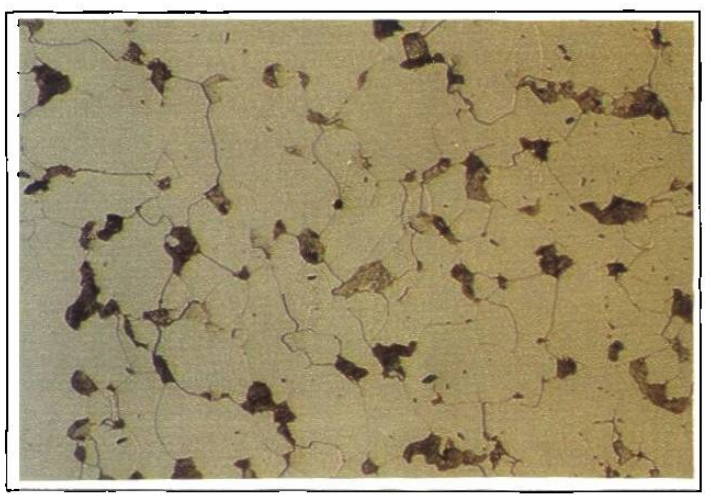

Figura 3.30: Acero grado 3 previo al tratamiento térmico de normalizado. La ferrita se presenta en un color claro y la perlita en color oscuro

20μm

400X

Figura 3.31: Acero grado 3 después del tratamiento térmico de normalizado. Se observa un crecimiento del tamaño de grano ferrítico (áreas claras) y del tamaño de las zonas perlíticas (áreas oscuras), las cuales presentan una perlita fina-

20μm
400X

Figura 3.32: Acero grado 3 después del tratamiento térmico intercrítico. Se observa que las zonas perlíticas han transformado a martensita y existen trazas de bainita. El tamaño de grano ferrítico no sufre cambios.

20μm
400X

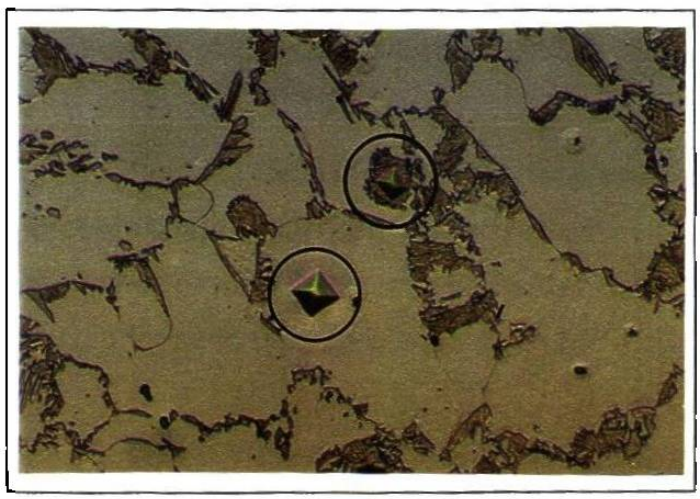

Figura 3.33: Acero grado 3 después del tratamiento térmico intercrítico. Se presentan las huellas de identación de microdurómetro Vickers en ferrita y en zona de transformación. De acuerdo a estas lecturas, se obtuvo una dureza 50 Rc, lo que indica una probabilidad de formar martensita de 99.9%.

20μm
400X

Una vez obtenidas las muestras tratadas térmicamente, se procedió a realizar un maquinado superficial de desbaste, a fin de remover la capa de ferrita debida a la decarburación superficial que presentaron las barras después de los tratamientos arriba descritos. El espesor del material removido es igual a 1 mm de pofundidad.

Estas barras maquinadas sirvieron para construir tres probetas de mortero (ver figura 3.34), con el objetivo de realizar mediciones de potencial para estos aceros modificados. La fabricación de estas probetas fue siguiendo el mismo procedimiento antes descrito.

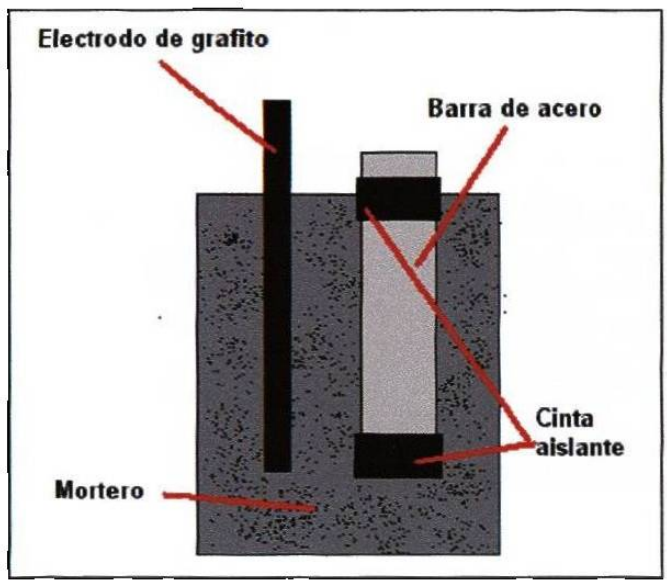

Figura 3.34: Diagrama de probeta acero – mortero para muestras de acero modificadas.

Con las muestras de los aceros modificados, se construyeron tres probetas para simular tres condiciones de agresividad diferentes. El mortero de la primer probeta se construyó sin agregar sal al mortero y se expuso a un medio formado únicamente por agua potable.

El mortero de la segunda probeta se fabrico sin agregar sal, para luego exponerla a un medio de sal disuelta en agua, la sal se disolvió de tal manera a obtener una concentración equivalente a un 3% del ion cloruro (Cl^-).

Al mortero de la tercer probeta se le agregó sal y se expuso a un medio agua potable, similar a las probetas de mortero de la primer etapa de mediciones.

Las tres probetas de mortero estuvieron expuestas en sistemas independientes. Los resultados de las mediciones de potencial se presentan en el gráfico 3.35

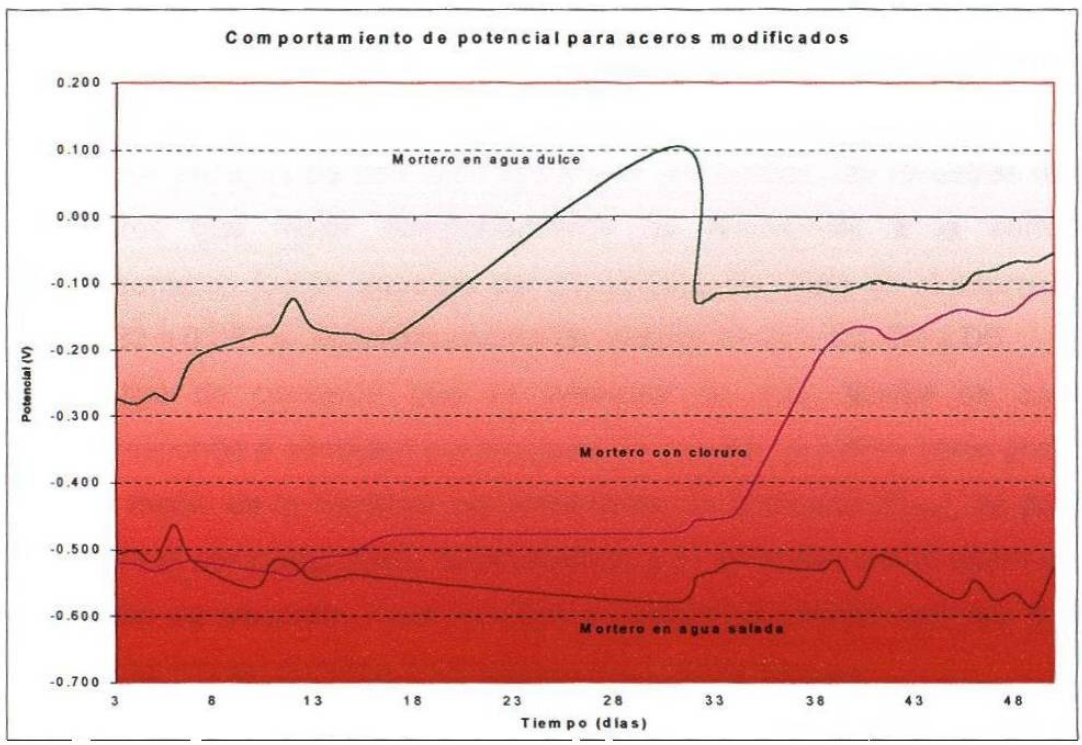

Figura 3.35: Comportamiento de los aceros modificados expuestos a diferentes sistemas agresivos.

Por lo anteriormente expuesto, se pueden obtener siguientes ideas principales:

a) Debido a que los fenómenos de corrosión que se presentan en el acero de refuerzo de las estructuras de concreto reforzado se desarrollan a lo

largo de periodos de tiempo extensos, es necesario realizar ensayos a nivel laboratorio que en un tiempo razonable permitan obtener información del comportamiento de estas estructuras en sistemas simulados que representen a los sistemas reales.

b) Los ensayos de corrosión acelerada permiten conocer en tiempos relativamente reducidos el comportamiento de un material ante un medio agresivo. Por medio de la medición del peso perdido por un material expuesto a un medio agresivo, es posible obtener velocidades de corrosión en función de términos electroquímicos a través de las leyes de Faraday.

c) De los ensayos de corrosión acelerada efectuados, las muestras de los aceros que mejor comportamiento de resistencia a la corrosión presentaron fueron aquellos con contenidos de silicio en el intervalo de 0.383 a 0.387%, específicamente los aceros A1, B1, C2, D2 y D6.

d) El tipo de corrosión que se presenta en esta familia de aceros, corresponde a corrosión por picadura, la cual se considera como grave.

e) Por medio de la medición de potenciales de corrosión (E_{corr}), es posible inferir el comportamiento de resistencia a la corrosión de un acero en un medio de concreto. Los resultados obtenidos indican que los aceros embebidos en el mortero se corroen de manera severa.

f) Los aceros del grado 3 (1.23% de silicio) que fueron modificados mediante los tratamientos térmicos de normalizado, tratamiento térmico intercrítico y de maquinado superficial, presentan mejores comportamientos de resistencia a la corrosión cuando son embebidos en mortero y expuestos a diferentes medios agresivos.