

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUIMICA



"Evaluación electroquímica de la corrosión de la unión soldada de acero inoxidable 304L con acero al carbono A615"

TESIS PRESENTADA POR:

M. I.C. ROSALBA HERNÁNDEZ LEOS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN ELECTROQUÍMICA

FEBRERO, 2019.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

ROSALBA HERNÁNDEZ LEOS

DIRIGIDA POR

Dr. René Antaño López Co-asesor Dr. José Trinidad Pérez Quiroz

SINODALES

Dr. José de Jesús Pérez Bueno	
Presidente	Firma
Dr. Germán Orozco Gamboa	
Secretario	Firma
Dr. Federico Castañeda Zaldivar	
Vocal	Firma
Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbide	
Vocal	Firma
Dr. Aarón Rodríguez López	
Vocal	Firma
Dr. Jorge Morales Hernández	
Vocal	Firma

RESUMEN

En este estudio, se presenta una evaluación de la susceptibilidad a la corrosión del acero de refuerzo de concreto soldado al acero inoxidable, que se propone como una solución potencial para reparar y rehabilitar estructuras. Se llevó a cabo una evaluación durante 390 días midiendo el potencial de corrosión y los niveles de densidad de corriente empleando resistencia a la polarización lineal, así como espectroscopia de impedancia electroquímica en los diferentes materiales embebidos en cilindros de concreto inmersas en una solución que simulaba un entorno marino. Por otra parte, se utilizó ruido electroquímico con la finalidad de conocer el tipo de corrosión en la unión soldada acero inoxidable - acero al carbono. Las muestras soldadas de acero inoxidable con acero al carbono. Estos resultados se confirmaron mediante inspección visual, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de la zona soldada. Estos hallazgos respaldan la factibilidad de rehabilitación de estructuras al reemplazar el acero al carbono dañado con acero inoxidable soldado a las estructuras restantes.

ABSTRACT

In this study, an evaluation of the corrosion susceptibility of steel reinforcement welded to stainless steel is presented, which is proposed as a potential solution to repair and rehabilitate structures. An evaluation was carried out during 390 days measuring the corrosion potential and the current density levels using resistance to linear polarization, as well as electrochemical impedance spectroscopy in the different materials embedded in concrete cylinders immersed in a solution that simulated a marine environment. On the other hand electrochemical noise was used in order to know the type of corrosion in the welded joint stainless steel - carbon steel. The welded samples of stainless steel with carbon steel were found to be more resistant to corrosion than carbon steel samples. These results were confirmed by visual inspection, scanning electron microscopy and energy dispersion spectroscopy of the welded zone. These findings support the feasibility of rehabilitating structures by replacing damaged carbon steel with welded stainless steel to the remaining structures.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la confianza, guía y apoyo incondicional del Dr. René Antaño López y del Dr. José Trinidad Pérez Quiroz.

A mi familia (Fabian, Yaz y Aby) quienes en todo momento, me brindaron comprensión y cariño.

A mis padres (Esperanza y Rodolfo) a quienes debo la vida y educación brindada. A mis hermanos (Bere, Rodo y Manuel) por estar presentes.

A mi familia política (Ernestina, Clau, Sonia, Yola, Edgar, Renato, Juan y Karina) quienes siempre me brindaron su apoyo, para desarrollar mis actividades, especialmente al cuidar de mis hijas.

Son muchas las personas que contribuyeron en el proceso y conclusión de este proyecto, complicado mencionar a todas. Agradezco toda muestra de afecto, consejo y porra generada en pro de la conclusión de este proyecto.

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada, al CIDETEQ por proveer los medios necesarios para mi desarrollo profesional.

A la Dra. Julieta Torres y el Dr. Federico Castañeda que junto con mi director y coasesor enriquecieron en cada evaluación este proyecto.

A mis compañeros (Rubí, Ana Lilia, Coral, Azucena, Diana, Humberto, Armando, Abraham, Alberto, Soane, Ruslán, Trinidad, Joshua, Daniela, Diana, Eduardo, Raúl, Jesús) por todo su apoyo y ánimo para culminar este proyecto. Como olvidar agradecer a la Lic. Abigail atenta y pendiente de alumnos de posgrado, gracias.

Al Mtro. José Mojica quien me apoyo con estancia doctoral a través de proyecto PEI, compartiendo su experiencia.

Al Dr. José Luis Jurado por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

Agradezco al Instituto Mexicano del Transporte, en especial a la Coordinación de Ingeniería Vehicular e Integridad Estructural a cargo del Dr. Miguel Martínez, quien me permitió realizar parte experimental del proyecto, poniendo a disposición recursos tanto materiales como humanos.

A la Dra. Angélica del Valle, Dr. Jorge Terán, Dr. Manuel Fabela, Dra. Mariela Rendón, Dr. Andrés Torres, Ing. Ma. Guadalupe Lomelí, y a la Ing. Maura Arroyo quienes compartieron parte de su valiosa experiencia. Así como al Ing. Luis Ángel Contreras, Ing. Alejandro Moreno, Mtro. Isidro Ramírez, Ing. Nancy Arreola, Mario Montes, etc. quienes apoyaron en el proceso inicial del proyecto. Como olvidar a Mary Tere, Norita y Roge quienes también me apoyaron amablemente.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección

Dr. René Antaño López Co-asesor Dr. José Trinidad Pérez Quiroz ÍNDICE GENERAL

MARCO TEÓRICO	9
Introducción	10
Corrosión	11
Características del concreto	13
Acero al carbono	16
Acero inoxidable	18
Corrosión de refuerzo embebido en concreto	21
Métodos de control de corrosión	22
Corrosión en acero inoxidable austenítico	24
Corrosión en soldaduras	26
Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	31
Ruido electroquímico	31
JUSTIFICACIÓN	34
HIPÓTESIS	35
OBJETIVOS	35
DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
Materiales	37
Caracterización de materiales	38
Técnicas electroquímicas	41
Inspección visual	44
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
Composición química	47
Microestructura	48
Potencial de corrosión	48
Resistencia a la polarización lineal	51
Espectroscopia de impedancia Electroquímica	54

Muestras inmersas en solución	54
Muestras embebidas en concreto	56
Acero al carbono	56
Unión soldada acero inoxidable – acero inoxidable	59
Unión soldada acero al carbono – acero al carbono	60
Acero inoxidable	62
Unión soldada acero inoxidable - acero al carbono	64
ANÁLISIS POR SEM y EDS	65
RUIDO ELECTROQUÍMICO	70
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	80
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXO	96

MARCO TEÓRICO

Introducción

El concreto reforzado con acero al carbono, es muy empleado en la construcción debido a su bajo costo y buen desempeño mecánico[1]. La mayor parte de la infraestructura se construye de concreto reforzado con acero al carbono[2].

La corrosión del acero embebido en concreto es un fenómeno muy importante que reduce el tiempo de vida útil de la estructura de concreto y requiere gran presupuesto para el mantenimiento de la estructura afectada[3].

La corrosión del acero de refuerzo ocasiona elevados costos económicos y sociales, que implican la rehabilitación y reparación de edificios, puentes, muelles u otras estructuras. Se ha reportado que los costos directos anuales originados por la corrosión de la infraestructura comprenden entre el 2 y el 5% del producto interno bruto (PIB) de cada país. Para el caso de infraestructura de concreto en E.U.A se destina anualmente 8000 millones de dólares[4]. La tabla 1, construida con datos de varias referencias, contiene los costos generados por corrosión en diferentes países[4-7].

	COSTO (billones de dólares)	РІВ (%)	AÑOS
PAIS			
USA[4]	276	3.1	1999-2001
United Kingdom[5]	0.98		
Peru[6]	1.2	8	2000
Mexico (Veracruz)[7]	0.26		2006

Tabla1. Costos generados por corrosión [4-7].

Corrosión

La corrosión es un proceso natural. Todos los procesos naturales tienden al estado de menor energía posible. El término corrosión puede definirse como una reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal, y su ambiente que produce deterioro en el material y sus propiedades[8].

La corrosión como proceso electroquímico consiste en una reacción de óxidoreducción de un metal en medio agresivo (electrólito) que se transforma en óxido o compuesto termodinámicamente estable. La celda de corrosión consiste en ánodo, cátodo, conductor eléctrico y electrólito. Ánodos y cátodos se pueden formar en la superficie del mismo metal debido a diferencias en ésta, por ejemplo fases diferentes, variación en capa protectora. El electrólito puede provocar diferencia de aireación en la superficie, generando también regiones anódicas y catódicas[9].

De acuerdo a la morfología de ataque se clasifican como: Corrosión uniforme y corrosión localizada. Esta última comprende corrosión por picaduras, corrosión por hendiduras, corrosión galvánica, corrosión-erosión, corrosión intergranular y corrosión selectiva.

Corrosión uniforme

Reacción química o electroquímica que se genera en toda el área superficial de un metal[10].

Corrosión localizada

El ataque actúa solamente en determinadas áreas superficiales. Tiende a ser más profunda y más rápida que la corrosión general[11]. Se considerará solo la corrosión por picadura y corrosión galvánica, que de acuerdo a la naturaleza del sistema de estudio podrían presentarse.

Corrosión por picaduras

El ataque se concentra en una superficie muy reducida respecto a la superficie total expuesta. Ésta se profundiza más rápido que en corrosión general. Puede llevarse a cabo al generarse pilas de aireación diferencial, o puede ser consecuencia de disolución selectiva de una fase activa minoritaria en el metal. La presencia de aniones en el electrólito (Cl⁻, Br⁻, F⁻, l⁻), pueden romper la película pasiva del metal. El área despasivada constituye el ánodo donde se forma la cavidad, los cationes que salen del metal pasan al electrolito donde se hidroliza generando acidificación local en la cavidad extendiéndose al interior[12].

Las picaduras se caracterizan por puntos de ataque más o menos locales con una profundidad considerable y normalmente ocurren en forma libre en la superficie.

La película protectora pasiva contiene defectos microscópicos, que generalmente no afectan la resistencia a la corrosión. Sin embargo, si hay halogenuros como cloruros presentes en el medio ambiente, estos pueden descomponer la película pasiva a nivel local e impedir la regeneración de una nueva película.

Corrosión galvánica

"Es la aceleración de la corrosión de un metal debido al contacto eléctrico con otro metal más noble o con un conductor no metálico en un electrolito de naturaleza corrosiva"[13].

Ocurre cuando dos metales con suficiente diferencia de potencial están conectados eléctricamente e inmersos en un electrólito. La relación de área de exposición es importante, un área mayor de cátodo comparado con el ánodo generará más reducción de oxígeno o alguna otra reacción catódica[14]. Cualquier condición que produzca una relación de área de cátodo a ánodo grande facilita el logro de la pasividad y aumenta la estabilidad del estado pasivo una vez que es logrado[11].

El metal oxidado (pasivado) es siempre más noble que el metal nuevo, ya que tiene un potencial más elevado; por tanto, este último sufrirá los efectos de la corrosión[15].

La corrosión galvánica es por tanto un sistema extremadamente complejo sobre el que influyen numerosos factores:

- La diferencia de potencial entre los metales o aleaciones
- ✤ La naturaleza del medio

- El comportamiento a la polarización de los metales
- La relación geométrica de los materiales [8].

Para entrar en contexto se describirá brevemente los principales materiales que se emplean para elaborar el concreto reforzado.

Características del concreto

La mayor parte de la infraestructura se construye de concreto reforzado con acero al carbono. El concreto se elabora con cemento, arena, grava y agua.

Los componentes principales del cemento son silicatos dicálcico y tricálcico, aluminato de calcio y ferroaluminato[16].

El cemento en presencia de agua genera la reacción de los aluminatos que son responsables del fraguado (solidificación de la pasta de cemento). La hidratación de los silicatos en presencia de yeso da lugar a sulfoaluminatos hidratados de calcio. El endurecimiento de la pasta de cemento, se rige por la hidratación de los silicatos, los cuales producen cristales hexagonales de hidróxido de calcio Ca(OH)₂ o portlandita. Estos tienen dimensiones del orden de µm y ocupan del 20 al 25% del volumen del sólido. No contribuyen a la resistencia de la pasta de cemento pero tanto como el Ca(OH)₂, NaOH y KOH son muy importantes con respecto a la protección de la armadura, debido a que causan un pH alcalino (pH= 13.5) en el líquido de los poros.

La cantidad de agua necesaria para que se lleve a cabo completamente esta reacción química es alrededor de un 40% del peso del cemento. Un 23% de esta agua se combina químicamente para dar productos de hidratación y el resto se absorbe en la superficie del gel que se forma en los poros[17]. El exceso de agua es el responsable del grado de porosidad y permeabilidad del concreto endurecido. El agua que no reaccionó tiene características alcalinas debido a que en ella se disuelven los iones productos de las reacciones del cemento como son Ca²⁺, OH⁻, Na⁺, K⁺ y SO₄ ²⁻.

Los agregados son considerados como el esqueleto y la pasta de cemento como el aglutinante que los mantiene unidos. De estas dos fases la que tiene importancia

desde el punto de vista electroquímico es la pasta de cemento ya que es la que posee la naturaleza porosa. Los agregados se consideran impermeables y con una resistividad infinita (no conductores), por lo tanto los procesos de transporte de carga y de masa en el concreto se van a dar en la pasta del cemento[18].

Mientras que todos los productos de hidratación contienen agua ligada químicamente, la fase de gel C-S-H contiene también cantidades significativas de agua libre y adsorbida en sus poros de gel, y contiene agua más estrechamente unida dentro de sus espacios interpartículas. El agua en la pasta de cemento que no está unida a las fases sólidas es una fase importante, que está implicada en propiedades como el transporte iónico, la contracción por secado y la fluencia.[19]

El análisis microestructural de la pasta de cemento distingue la fase sólida (formada por los compuestos sólidos productos de la hidratación); la red porosa y la fase acuosa (electrolito en contacto con la fase sólida y que rellena parcialmente los poros)[20].

El agua disponible para la hidratación ocupa un espacio que, más tarde, será ocupado por los productos de hidratación o permanecerá como un vacío. Es el vacío, que es el aire en el concreto en el momento de la colocación, que influye en la fuerza del concreto[21].

El concreto simple es una mezcla de arena y grava ligados por una pasta de cemento[22].

Se necesita una relación a/c en el concreto mayor a 0.42 para que sea posible la hidratación completa, debido a que requiere un volumen de 1.2 ml para acomodar los productos de hidratación de 1 ml de cemento anhidro[21]. Por lo tanto la mínima relación a/c por volumen para la hidratación completa es 1.2 lo que equivale a una relación a/c de aproximadamente 0.42 en masa[21]. La masa mínima de agua necesaria para la hidratación completa es el doble de la masa requerida estequiométricamente para la formación de hidratos de silicato cálcico[21].

En el mezclado del concreto se añade una cantidad de agua superior a la necesaria para formar los productos hidratados, con el objeto de obtener una pasta plástica y

trabajable. Tras el fraguado, el agua sobrante queda atrapada en el interior de la masa, formando una red de poros, cuyos tamaños varían desde pocos nanómetros (microporos), micrómetros (capilares) e incluso milímetros (macroporos)[19].

La humedad contenida en la estructura porosa es la más importante, desde el punto de vista de la corrosión, ya que el agua adsorbida en las paredes de los poros casi no contribuye al fenómeno de transporte por estar sometida a ciertas fuerzas de enlace[19]. La solución poro nunca alcanza un estado estable ya que varía según la humedad del medio ambiente, por lo tanto también variarán las propiedades de transporte.

La porosidad disminuye la resistencia intrínseca y facilita que el concreto se dañe al secarse, congelar el clima y otras tensiones ambientales[23]. Por esta razón, la relación a / c debe ser tan baja como sea posible, lo que significa lo suficientemente alto para que el concreto se pueda colocar correctamente.

El transporte de gases (O₂, CO₂), agua e iones (cloruro, Cl⁻) en el hormigón sólo es posible en las grietas, grava y el sistema de poros. Éste es causado por fuerzas capilares, gradientes de presión (gases, agua) o de concentraciones (iones), diferencia de presión absoluta (agua, gases) y migración[24]. Los parámetros característicos de estos procesos de transporte son la succión, penetración de agua, el coeficiente de difusión, permeabilidad y la movilidad iónica[25]. Los procesos de succión y difusión capilar son muy importantes para la captación de cloruro y la reacción de carbonatación y por lo tanto para el proceso de corrosión[26]. La succión capilar es más eficiente para el concreto seco que para el húmedo[27]. El coeficiente de difusión de iones aumenta con el contenido de humedad del concreto (la movilidad de los iones es mayor en los poros completamente llenos de agua), mientras que disminuye para los gases[28].

Al mantener la pasta de cemento húmeda (curado), la hidratación continúa y el volumen de los poros disminuye. Al disminuir la porosidad los poros capilares pierden conectividad limitando penetración de agua y agresivos[29]. Si el curado es deficiente pueden presentarse fisuras por retracción plástica permitiendo ingreso de agresivos tales como cloruros, dióxido de carbono o sulfatos[30].

Acero al carbono

El acero es una aleación de hierro y carbono (máximo 2% en peso) que presenta diferentes fases, producto de la historia metalúrgica del acero, tal como el método de fabricación, composición química, y tratamiento térmico, si se realiza. A nivel microscópico, se observan principalmente dos fases, una rica en hierro llamada "ferrita" y la otra conteniendo láminas de carburo de hierro en una matriz ferrítica, llamada "perlita". Puesto que son dos fases diferentes y ambas son conductoras, es fácil establecer un par galvánico con la presencia de un electrolito. La "ferrita" es siempre más anódica (activa) que la fase perlítica (noble), debido a esto la corrosión se produce a nivel de microceldas[15].

El producto más común de la corrosión del hierro, es la hematita (Fe₂O₃). La tendencia del hierro a volver a su estado natural de óxido metálico depende de la energía que se empleó para extraer el metal[31].

Los óxidos formados como productos de corrosión ocupan un volumen más grande que el metal original. Esto puede generar agrietamiento o delaminación del concreto favoreciendo mayor corrosión y pérdida de unión entre acero-concreto. Se puede generar falla estructural, si un elemento pierde área de sección transversal debido a la corrosión y como consecuencia se incrementa la tensión en la sección restante[32].

Se emplea el acero como refuerzo en concreto debido a que le proporciona la resistencia a la tensión necesaria, debido a que el concreto proporciona solo resistencia a la comprensión[26].

La corrosión del acero en el concreto es un proceso electroquímico, implica la transferencia de carga (electrones) de una especie a otra. Para que una reacción electroquímica se produzca (en ausencia de una fuente eléctrica externa) debe haber dos semi-celdas capaces de producir electrones (la reacción anódica, la oxidación del hierro, [Fe], para formar iones ferrosos) y capaz de consumir electrones (la reacción catódica, la reducción de oxígeno para formar iones hidroxilo, [OH-]). Cuando las dos reacciones se producen en lugares muy

separados, se les llama macrocelda; cuando ocurren juntas o esencialmente en el mismo lugar, se denominan microceldas[33]. Para el acero embebido en el concreto, la reacción de media-celda anódica implicada se presenta en la ecuación (5), mientras que los posibles productos de corrosión se exhiben en las ecuaciones (6-8)[34]:

$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^{-}$	(5)
$2Fe^{++} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2$	(6)
$2Fe(0H)_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2FeOOH + H_2O$	(7)
$Fe + OH^- + H_2O \rightarrow HFeO_2^- + H_2$	(8)

Mientras que las reacciones de media-celda catódicas son:

	$4e^- \rightarrow 4(0H)^-$	$2H_2O + O_2 + 4$
(*	$2e^- \rightarrow H_2$	$2H^{+} + 2e$

Cualquiera de estas reacciones anódicas y catódicas depende de la disponibilidad de oxígeno y del pH de la solución poro que se encuentra en las proximidades del acero. El diagrama de Pourbaix, delimita termodinámicamente las áreas de estabilidad para cada una de las especies involucradas[35].

El acero de refuerzo embebido en concreto, pierde su pasividad cuando una cantidad determinada de cloruros ingresa, o por carbonatación al ingresar CO₂, el cual disminuye el pH. La relación Cl⁻/OH⁻ es útil para determinar el inicio de la corrosión pues sopesa la acción de los cloruros que tienden a eliminar la pasivación, con la de los OH⁻ que permiten mantener pasivo al acero[36].

El óxido es generalmente una sustancia gruesa, poroso, y escamosa. Se ha informado que los principales productos de óxido formadas sobre el acero de baja aleación son α -FeOOH (goetita), β -FeOOH (akaganeita), γ -FeOOH (lepidocrocita), γ -Fe₂O₃ (maghemita), Fe₃O₄ (magnetita) e hidróxidos amorfos[37].

Acero inoxidable

El acero inoxidable está constituido de 50-88% en peso de hierro y contiene diferentes aleantes, por ejemplo:

Cromo

Se agrega para bridar protección al acero. Con su adición se forman óxidos de hierro y cromo en la superficie del acero. La presencia de cromo incrementa la estabilidad de óxido ya que esté tiene mayor afinidad por el oxígeno que el hierro. El cromo mayor al 12% promueve la formación de ferrita, así como la de carburos[38].

Níquel

Estabiliza la estructura austenítica, que mejora las propiedades mecánicas y características de fabricación. El níquel es efectivo para promover la repasivación, especialmente en entornos reductores[8].

Manganeso

Promueve la austenita, siendo efectivo al estabilizarla a bajas temperaturas previniendo formación de martensita. En acero inoxidable austenítico hay 1-2% en peso[38]. El manganeso interactúa con el azufre en acero inoxidable para formar sulfuros de manganeso. La morfología y la composición de estos sulfuros pueden tener efectos considerables en resistencia a la corrosión, especialmente resistencia a las picaduras[8].

Silicio

Se adiciona como desoxidante durante la fundición de 0.3 a 0.6 % en peso. Al presentarse de 1-3% en peso mejora la resistencia del óxido a temperatura elevada.

Molibdeno

El molibdeno en combinación con el cromo estabiliza la película pasiva en presencia de cloruros. Por lo que aumenta la resistencia al inicio de la corrosión por picadura y hendiduras[8].

Su adición superior al 6% mejora la resistencia a la corrosión[38].

Carbono

Se presenta en todos los aceros debajo del 0.1% en peso. Se forman carburos al combinarse con otros elementos por lo que se recomienda sea menor al 0.04% en peso. Tiene efecto de fortalecimiento intersticial y aumenta la resistencia al esfuerzo mecánico [38].

Por su microestructura se clasifican en acero inoxidable ferrítico, martensítico, dúplex y austenítico[39].

Los aceros inoxidables austeníticos contienen de 18 a 25% de cromo y de 8 a 12% o hasta 20% de níquel. Su microestructura es austenita, con estructura cristalina cúbica centrada en las caras. A temperatura ambiente conserva su estructura austenítica. Tiene gran ductilidad, una resistencia mecánica entre 56 a 60 kg/mm² y un alargamiento del 60%. Su resistencia mecánica aumenta al someterse a deformación plástica en frio[40]. La plasticidad característica de la estructura cúbica centrada en las caras de la austenita transmite su tenacidad, reducción de área y excelente resistencia a este tipo de aceros[41].

Los aceros inoxidables austeníticos se recomiendan para procesos criogénicos por su elevada resiliencia, con una temperatura de transición de fractura muy baja (hasta alrededor de -200°C). No presenta propiedades magnéticas[40].

La pasividad es consecuencia de la formación de una capa de óxidos de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio. Así, la capa pasiva es una barrera formada por una capa de productos de reacción, por ejemplo, un oxido metálico u otro compuesto que separa al metal del medio que le rodea y reduce la velocidad de corrosión[40].

La alta resistencia a la corrosión del acero inoxidable se debe a la presencia de una delgada y auto-renovable capa protectora formada en la superficie. En soluciones neutras o alcalinas, esta película es descrita como estructura bicapa. El

comportamiento de la capa pasiva se ha relacionado con la formación de una película compleja de óxido, que consiste en una capa interna de óxido-hidróxido de cromo y una capa externa rica en óxido de hierro[42].

Las diferencias entre las propiedades físicas y mecánicas del acero inoxidable respecto al acero al carbono son relevantes en la seguridad estructural. La curva esfuerzo-deformación es diferente para el acero inoxidable, siendo mucho más dúctil que el acero al carbono y en los aceros austeníticos presenta buena resistencia mecánica[43].

Los aceros inoxidables pueden ser mucho más dúctiles que los grados de carbono, que se manifiesta como una capacidad de alcanzar grandes deformaciones plásticas en el intervalo entre límite elástico y resistencia a la tracción. Por ejemplo, el alargamiento del acero inoxidable austenítico puede ser más del 45%, mientras que para el acero al carbono estructural, es alrededor de 25%.

Los valores de coeficiente de expansión térmica de 20 °C y 100 °C para los grados estructurales austeníticos, pueden tener un coeficiente 40% más alto que el acero al carbono.

El calor específico del acero al carbono es de 440 J / kg K, mientras que la mayoría de los austeníticos y dúplex lo superan un 15%.

La conductividad térmica del acero inoxidable (12– 15 W/m·K, austenítico) es inferior a la conductividad térmica del acero al carbono (53 W/m·K), que está relacionada con un alto contenido de cromo en los aceros inoxidables[44].

El acero inoxidable austenítico ha demostrado tener una tolerancia de cloruro 5-10 veces mayor en comparación con el refuerzo de acero al carbono embebido en concreto[45].

Para soldar los aceros inoxidables austeníticos, se sugiere emplear bajas intensidades de corriente, arco y cordón corto, evitar exceder la temperatura del material base para disminuir la zona afectada por el calor[41].

Como se especificó previamente una de las principales causas de falla en estructuras de concreto reforzada es la corrosión, por ello se detalla sobre este tema.

Corrosión de refuerzo embebido en concreto

El óxido sobre barras de refuerzo de acero al carbono, ocupa aproximadamente siete veces más volumen que la barra original. Como el óxido genera presión sobre el concreto produce agrietamiento o pérdida completa del concreto. En muchos casos, se requieren reparaciones costosas después de una década o dos. La presencia de cloruro de la sal de deshielo en carretera o en un entorno marino acelera la corrosión del acero al carbono[46].

Poulsen y Mejlbro sugieren que el transporte de cloruros a través del concreto, se lleva a cabo a través de: difusión, permeación, migración o convección, siendo la difusión y convección la más común[47]. El mecanismo de ingreso de cloruros inicialmente parece ser succión, especialmente cuando la superficie está seca, es decir, acción capilar. El agua salada es rápidamente absorbida por el concreto seco. A continuación, se produce un movimiento capilar del agua cargada de sal a través de los poros seguida de una difusión "verdadera". El cloruro descompone la capa pasiva de óxido en el acero y permite que el proceso de corrosión avance rápidamente[34]. Según Haussman el umbral crítico de despasivación al cual comienza la corrosión corresponde a una relación [Cl⁻] / [OH⁻] de 0.6. Si [Cl⁻] < [OH⁻] genera hidróxido ferroso estable pero si [Cl⁻] > [OH⁻], se forma hidróxido inestable conteniendo iones Cl⁻.

Al presentarse Cl⁻ en solución, éste puede penetrar por capilaridad o por difusión en los poros de concreto[48]. La permeabilidad del concreto, su porosidad, períodos secos y húmedos así como la temperatura, determinan la velocidad de penetración de Cl⁻.

Los movimientos del agua se afectan por la cantidad de poros del concreto y su interconexión. El contenido de humedad influye considerablemente en la resistividad del concreto y la difusión de oxígeno[36].

La corrosión es termodinámicamente imposible sin la presencia simultánea de oxígeno y humedad en el concreto, así como del ingreso considerable de un agente agresivo. Ambos factores tienen un carácter ambivalente, pues cuando las armaduras están pasivas, una cierta cantidad de oxígeno y humedad pueden servir para engrosar la capa pasivante, pero, cuando las armaduras se corroen activamente, actúan acelerando notablemente el ataque. Sin embargo, en su ausencia, lo detienen completamente[5].

El oxígeno se tiene que disolver en el agua antes de alcanzar la armadura del concreto. En este caso el flujo de oxígeno es el factor controlante, ya que la cantidad que fluye es muy limitada[5].

Métodos de control de corrosión

Los costos de corrosión tienden a aumentar con factores tales como el mantenimiento constante o remplazo total de refuerzo, por lo que la vida útil de la estructura se ve afectada.



Fig. 1 Propuestas para mitigar corrosión en acero embebido en concreto.

La fig. 1 muestra algunas propuestas que incluyen selección de material, recubrimientos, inhibidores, protección catódica, podría considerarse también el diseño. Todo con la finalidad de aumentar el tiempo de vida de las estructuras de concreto. A continuación se presenta información respecto al estudio de dichas propuestas.

Algunos autores sugieren la modificación del concreto. Entre los materiales alternativos están los que reemplazan parcialmente al cemento portland, denominados materiales cementantes suplementarios, como el humo de sílice, la

ceniza volante y la escoria de alto horno; en cuanto a los agregados, los agregados de concreto reciclado se están empleando como reemplazo de los agregados naturales⁷. Investigaciones en este rubro fueron desarrolladas por Corral "et al."[49], Gutiérrez "et al.", así como Burgos "et al."[50], concluyendo que al emplear humo de sílice y ceniza volante en concreto se reduce la permeabilidad, incrementa la resistencia mecánica, así como duplica o cuadruplica la resistividad eléctrica respecto al concreto tradicional, mejorando la resistencia a la corrosión del refuerzo.

Por otro lado, Al-Zahrani "et al."[51], y Vera "et al."[52] trabajaron con recubrimientos que consideraron podrían minimizar la penetración del agua y sales solubles en el concreto. Los recubrimientos empleados comúnmente sobre el concreto son: resina epoxi,, resina de poliuretano, resina acrílica y silano / siloxano. Estos recubrimientos pueden minimizar la tasa de corrosión una vez que ha iniciado, al prevenir el acceso de humedad y oxígeno al acero[53]. Sin embargo, Manning al realizar una revisión concluye que los recubrimientos epóxicos fallan por varias razones: pérdida de adhesión cuando la humedad se encuentra bajo el revestimiento, falla en el recubrimiento en lugares doblados y daño inducido en la superficie debido a prácticas inapropiadas de transporte e instalación[54].

Carvajal[55], Virydes[56] y Herrera "et al." [57], estudiaron inhibidores para evitar la corrosión del refuerzo. Los inhibidores según su mecanismo de ataque se clasifican en anódico, catódico y mixto. De acuerdo a su formación química son orgánicos e inorgánicos. En estas investigaciones se estudió el efecto inhibidor de nitrito de sodio, amino alcoholes y aloe vera mostrando efectividad al reducir la probabilidad de corrosión.

Con el mismo fin Sekar "et al."[58], Carmona "et al."[59] y Araujo "et al."[60], aplicaron un método de protección catódica en acero de refuerzo. El principio de la técnica de protección catódica es reducir el potencial acero/concreto a valores más negativos que su E_{corr}, aplicando corriente directa (protección impresa) o conectando el acero de refuerzo a un metal más activo (protección por ánodos de sacrificio). La selección de ambos métodos de protección catódica se debe hacer

considerando el tipo de estructura y condiciones ambientales de exposición. La aplicación de ambos métodos debe realizarla personal calificado.

Por su parte, Yeomans, Baltazar[61] y Moreno[62] "et al." han estudiado el uso de acero galvanizado como propuesta de durabilidad de estructuras de concreto reforzado. El recubrimiento galvanizado consiste en cuatro capas con diferentes concentraciones de zinc y hierro: eta (100% Zn), zeta (94% Zn), delta (90% Zn), y gama (75% Zn). El zinc y sus aleaciones son materiales anfóteros por naturaleza, corroyéndose activamente tanto en ambientes altamente alcalinos como en ambientes ligeramente ácidos. El zinc proporciona una protección barrera, así como protección catódica, el revestimiento actúa como ánodo de protección en caso de que el acero quede expuesto.

De la misma forma Addari[63] "et al." y Luo[64] "et al.", reportan el uso y comportamiento de acero inoxidable en medio alcalino. Ellos indican que la resistencia a la corrosión tiene fuerte dependencia con el tiempo de exposición del acero inoxidable así como con la variación de pH que se pueda generar por contacto con CO₂ o Cl⁻ principalmente.

El refuerzo de acero inoxidable se está introduciendo en más proyectos de reparación. El acero inoxidable es un cátodo mucho más pobre que el acero al carbono, se considera benéfico emplear como refuerzo al acero inoxidable en casos de reparación donde el acero al carbono ordinario se ha corroído a tal punto que debe reemplazarse[43].

Corrosión en acero inoxidable austenítico

A temperatura por encima de 1035°C, los carburos de cromo se disuelven por completo en los aceros inoxidables austeníticos. Sin embargo, cuando estos aceros se enfrían lentamente a partir de dichas temperaturas los carburos de cromo precipitan en los límites de grano, el intervalo de 425 a 815°C es donde se lleva a cabo la precipitación, dicha acción disminuye el cromo de la matriz. Por tanto la aleación se hace susceptible a la corrosión intergranular. Caso contrario si el acero inoxidable austenítico se enfría rápidamente de una temperatura de 425°C, no

precipitan los carburos. Al momento de soldar estas aleaciones, no se puede dar un tratamiento para liberar esfuerzos, debido a que a la temperatura de 675°C habrá mayor precipitación de carburos, y esta temperatura es la común en dicho tratamiento térmico en aceros al carbono y baja aleación[8].

El hecho de que el acero inoxidable sea un cátodo mucho menos eficaz en el concreto que el acero al carbono, sugiere sería un material de refuerzo útil para la reparación de estructuras de concreto. Al ser un cátodo pobre, el acero inoxidable debe reducir al mínimo los posibles problemas que pueden ocurrir alrededor de la zona que se corroyó y zonas pasivas después de la reparación[28].

La resistencia general a la corrosión del acero inoxidable empleado en el concreto es aceptable. El óxido formado en la aleación es delgado y protector. Si el óxido se elimina durante instalación, se regenera inmediatamente. El óxido generado en acero inoxidable no ejerce presión en el concreto como la que produce el óxido generado en acero al carbono en el mismo medio [46].

El número equivalente de resistencia al picado (PREN, por sus siglas en inglés), se calcula como indicador[65]. Considera contenido de cromo, molibdeno, nitrógeno y níquel que contiene el acero inoxidable. Se considera que el acero inoxidable austenítico tiene mejor resistencia a las picaduras. El acero al carbono no tiene resistencia a las picaduras inherente, y por lo tanto, podría presentar problemas de corrosión general (formación de óxido) y por consecuencia aumenta la tensión en la estructura de concreto[46].

El aumento en el contenido de cromo y níquel en aceros austeníticos, así como de nitrógeno y molibdeno en aceros dúplex mejora la resistencia a la corrosión por picaduras. El inicio de la corrosión depende de la concentración crítica de cloruro en el acero inoxidable de refuerzo que provoca la corrosión, al eliminar locamente la capa pasiva. El valor del umbral para el inicio de la corrosión por cloruro depende del grado de aleación del acero, la alcalinidad del concreto y la temperatura. La resistencia a la corrosión del acero inoxidable empleado como refuerzo en concreto también depende de la microestructura y condición de la superficie del acero, sobre la alcalinidad del concreto y el potencial electroquímico del acero.

Desde finales de los años setenta, se han llevado a cabo varios estudios experimentales para investigar las propiedades de corrosión de los aceros inoxidables en estructuras contaminadas con cloruro[43]. Dichas investigaciones concluyen que la resistencia a la corrosión del acero inoxidable es más alta que la de acero al carbono incluso en medio agresivo, también confirman que la corrosión galvánica al conectar eléctricamente acero inoxidable con acero al carbono es prácticamente despreciable en comparación con acero al carbono unido con acero al carbono.

La administración carretera de Dinamarca plantea un método alternativo de reparación o rehabilitación que involucra el uso de acero inoxidable (malla) soldada en la capa superior, a 30 mm de la superficie, controlando agrietamiento.

El uso de acero inoxidable facilita la construcción de estructuras durables de concreto con bajos requerimientos de mantenimiento o excesiva supervisión[66].

El gobierno de Tasmania considera proyectos de renovación, usando SS como refuerzo de concreto pretensado para reemplazar viejas estructuras[67].

Especificaciones para lograr durabilidad en estructuras costeras requieren utilizar refuerzo de acero inoxidable en zona de marea o zona de salpique y áreas selectas en la estructura[67].

Corrosión en soldaduras

Algunos factores que pueden agravar la corrosión en soldadura son:

- Posible diferencia de composición y potencial electroquímico entre el metal que constituye la soldadura y el metal base.
- La estructura metalográfica de la soldadura y del metal vecino.
- Geometría de la unión soldada.
- Presencia de tensiones mecánicas[68].

Anton Schaeffler realizó un diagrama para predecir la microestructura del metal soldado con base en la composición química. En los ejes del diagrama se tiene %Ni equivalente y %Cr equivalente, con intervalos para las fases microestructurales

específicas. El diagrama de Schaeffler fue desarrollado empleando soldadura por arco eléctrico[38]. Las siguientes ecuaciones se emplean para calcular el porcentaje de níquel equivalente (%Nieq) y el porcentaje de cromo equivalente (%Creq)

%Ni_{eq}= %Ni+0.5 (%Mn)+30(%C)

%Cr_{eq}= %Cr+%Mo+1.5 (%Si)+0.5(%Nb)

en donde % de los diferentes elementos (%Ni, %Cr, %Si, etc.) se refiere al porcentaje presente en la composición química del acero inoxidable.

La soldadura implica un calentamiento local en el material, que puede dar origen a transformaciones de fase y formación de precipitados secundarios, tales cambios pueden dar lugar a diferencias locales significativas en las propiedades electroquímicas, así como la aparición de corrosión. Por tanto las propiedades del metal de aporte deben ser lo más parecida a las de los metales base. También puede influir la corrosión galvánica, cuando se unen dos metales disímiles, más aún si la soldadura es a tope y tiene contacto con el electrolito. La soldadura es causa común de sensibilización de los aceros inoxidables a la corrosión intergranular, aunque las velocidades de enfriamiento en la propia soldadura y el metal base sea la misma, y lo suficientemente altas para evitar la precipitación de carburos, estos se precipitan en una zona algo retirada de la soldadura, llamada "zona de decaimiento". Esta región será susceptible a la corrosión intergranular por el empobrecimiento de cromo. Solo lo inoxidables austeníticos son poco susceptibles a este fenómeno[8].

Al soldar acero inoxidable austenítico, se puede generar agrietamiento debido a los esfuerzos generados durante la contracción al solidificar la soldadura. Se evita al tener un poco de ferrita delta[69].

En la soldadura de acero inoxidable austenítico la temperatura del metal base y la zona afectada por el calor se mantienen lo más baja posible, aplicando bajas intensidades de corriente, arco corto, cordones cortos o permitiendo enfriamiento de la pieza entre cordón y cordón[41].

Durante la soldadura, la zona afectada por el calor, se calienta en el rango en que precipitan carburos de cromo (Cr₂₃C₆) en los límites de grano. Estos sitios con bajo contenido de cromo son sitios preferenciales para ataque corrosivo. Para remediarlo se puede calentar a 1050°C para redisolver carburos precipitados en los límites de grano o recociendo a 900°C permitiendo que el cromo difunda hacia zonas empobrecidas[69].

Los aceros inoxidables resisten a la corrosión gracias a una fina, adherente y tenaz película de óxido hidratado de cromo, que se forma por la exposición del material al oxígeno del aire. Ahora bien, si quedase algo de escoria o escoria residual sobre la soldadura, y la soldadura entrara en servicio con la presencia de algún líquido corrosivo no oxidante. Esta escoria eventualmente podría ser removida dejando bajo él un área que nunca fue expuesta al aire y por lo tanto sin la película protectora, la que será corroída rápidamente. Muchas picaduras en soldadura son debidas a residuos de escoria que quedan luego de una limpieza incorrecta de la soldadura[41].

La unión de metales por medio del proceso de soldadura tiene ventajas importantes, como son la posibilidad de uniones a tope con una mejor distribución de carga en la misma obteniendo estructuras más ligeras; posibilidad fácil de formación de sólidos de igual resistencia; posibilidad de formación de uniones rígidas y estructuras homogéneas y continuas, etc. Aunque también tiene inconvenientes, principalmente introducción de esfuerzos internos (producto del ciclo térmico del proceso soldadura), fractura frágil y por fatiga, ésta última se produce en piezas sometidas a cargas dinámicas[70].

Durante la operación de soldadura existe riesgo de que el material se fragilice y ocasione disminución en sus propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. Una zona de especial interés en la junta soldada corresponde a la zona afectada por el calor, la cual experimenta altas temperaturas que originan cambios microestructurales en el material base durante la solidificación de la soldadura[71].

Abreu, et al[72], encontraron que no existe riesgo de corrosión galvánica entre acero al carbono y acero inoxidable en solución poro. Las pequeñas corrientes galvánicas

obtenidas involucran esencialmente balanceo del grado de oxidación de películas pasivas entre ambos materiales.

Se ha reportado que cuando el acero al carbono y el refuerzo de acero inoxidable se encuentran pasivos (no se corroen), el acoplamiento no produce efectos galvánicos apreciables, y ambos aceros permanecen pasivos[72]. Además, si el acero al carbono se activa, el uso de acero inoxidable no conduce a un aumento en la velocidad de corrosión del acero al carbono en comparación con la situación en la que el acero inoxidable no está presente. De hecho, el acoplamiento con acero inoxidable parece menos peligroso que el acoplamiento con áreas pasivas en acero al carbono que siempre rodean el área donde se localiza la corrosión, ya que el refuerzo de acero inoxidable es un cátodo menos eficiente. Sin embargo, en áreas donde se ha soldado el acero inoxidable, la corriente galvánica está en el mismo rango tanto para refuerzo de carbono como para refuerzo de acero inoxidable[43].

El hecho de que el acero inoxidable sea un cátodo mucho menos efectivo en concreto que el acero al carbono, hace que el acero inoxidable sea un material de refuerzo útil para su aplicación en proyectos de reparación. Al ser un cátodo pobre, el acero inoxidable minimizaría cualquier posible problema que pueda ocurrir en zonas corrosivas y pasivas después de la reparación[43].

En pruebas de concreto, se ha demostrado que los potenciales de corrosión del carbono y el acero inoxidable son prácticamente idéntico. Si el área de la superficie del acero al carbono es grande en comparación con el acero inoxidable el efecto de la corrosión galvánica es insignificante[46].

Sin embargo, cuando el acero inoxidable esta embebido en concreto, la reacción catódica es muy lenta, ya que dicha actividad catalítica no tiene lugar en una superficie de acero inoxidable. Una investigación llevada a cabo recientemente en el Instituto FORCE indicó que la reacción catódica en el acero inoxidable embebido en concreto se inhibe, lo cual no ocurre al tener contacto galvánico entre acero al carbono y acero al carbono corroído.

Como consecuencia, la conexión entre el acero inoxidable y el acero al carbono no debería promover significativamente la corrosión galvánica. Siempre y cuando ambos metales estén en condiciones pasivas sus potenciales serán más o menos el mismo cuando estén incrustados en concreto. Incluso si hay pequeñas diferencias en el potencial, tanto el acero al carbono como el acero inoxidable pueden estar polarizados significativamente sin un serio riesgo de corrosión. Debido a que sus potenciales se acercarán a un valor común sin el paso de corriente significativa. Por lo tanto, asumiendo el uso correcto del acero inoxidable, lo que significa en todas las posiciones donde el ingreso de cloruro y la corrosión posterior puede ocurrir, los dos metales se pueden acoplar sin ningún problema.

Este comportamiento y el hecho de que el acero inoxidable es un cátodo mucho menos efectivo en concreto que el acero al carbono, hace que el acero inoxidable sea un material de refuerzo útil para su aplicación en proyectos de reparación. Cuando una parte del refuerzo corroído, por ejemplo, cerca del concreto la cubierta debe ser reemplazada, podría ser ventajoso usar acero inoxidable en lugar de acero al carbono. Debido a que es un cátodo pobre, el acero inoxidable debería minimizar posibles problemas, que ocurrirán en las zonas vecinas de corrosión y pasivas después de la reparación.

Al mismo tiempo, es muy importante para el uso inteligente del acero inoxidable que sea combinado con acero al carbono en proporciones que garanticen un rendimiento óptimo y una solución rentable[45].

Se ha encontrado que los aceros inoxidables austeníticos y dúplex son los más recomendados como refuerzo de concreto, debido a su elevada resistencia a la corrosión; en particular el acero inoxidable austenítico es el más utilizado, por su costo y resistencia a la corrosión en concreto contaminado con cloruros[73].

Para determinar la resistencia a la corrosión del refuerzo de acero embebido en concreto se han empleado diferentes técnicas electroquímicas. Entre las que destacan espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ruido electroquímico.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se identifican diferentes propiedades en regiones de frecuencia características. En altas frecuencias, mayores de 10 kHz, la respuesta del sistema se atribuye a propiedades dieléctricas del concreto. La lectura de la resistencia del concreto, R (Ω), para frecuencias intermedias, el análisis del sistema corresponde a la película porosa. Algunos investigadores señalan como frecuencias intermedias de 10 kHz a 10 Hz, mientras que otros anotan de 10 kHz a 100 Hz. La zona de bajas frecuencias atañe a los procesos de transferencia de carga y de difusión en la interfase acero-productos de corrosión; que es donde se llevan a cabo las reacciones de corrosión del acero embebido. De acuerdo a varios investigadores, el intervalo de bajas frecuencias va del orden de 10 Hz hasta 1 mHz[74].

Ruido electroquímico

El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, o sea la velocidad de corrosión; siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, generalizada o localizada. Además es posible obtener información acerca de los mecanismos de reacción.

Los métodos estadísticos simples tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente (muestra de la población). La serie de tiempo está definida completamente por la distribución de sus valores. La media o promedio es el más común de los parámetros, y el potencial promedio no se considera como parte del ruido electroquímico, aunque se utiliza para calcular otros parámetros de interés como el de corrosión localizada. Las fluctuaciones de la media en largos períodos de tiempo están directamente relacionadas a cambios en los procesos de corrosión. El ruido en corriente teóricamente presentaría un valor de cero entre dos electrodos idénticos. En la práctica esto no es así, debido a pequeñas diferencias en su comportamiento frente a la corrosión[75].

La varianza de una señal depende del rango de frecuencias de ésta, y corresponde a la potencia del ruido. Se considera que la varianza de la corriente aumente a medida que la velocidad de corrosión se incremente; así como también la corrosión se haga más localizada. En contraste la varianza del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que el ataque se hace más localizado, lo cual compensa en cierta forma. Esto se cumple para la mayoría de los tipos de corrosión. La desviación estándar es simplemente la raíz cuadrada de la varianza, y su cálculo e interpretación son básicamente la misma, la cual es un parámetro más comúnmente utilizado y habla del ancho del trazo de la señal o dispersión de los datos de ruido[75].

Zhao, Li "et al." [76] reportan que los valores de la desviación estándar en corriente (σ_i) muestran una tendencia creciente a medida que el proceso de corrosión avanza. El valor de σ_i refleja la magnitud de las fluctuaciones de corriente, y puede ser usado para estimar la actividad de corrosión. Altos valores de σ_i indican mayor actividad de corrosión en el acero embebido en las probetas de mortero.

Según Bautista, Vergara "et al." 1997 el ruido en corriente, que puede cuantificarse a través de σ_i y está relacionado con el área bajo las curvas de densidad espectral de potencia, aumenta cuando lo hace la velocidad de corrosión del sistema acero/hormigón. El ruido en potencial, mantiene constante su desviación estándar y sus representaciones gráficas de densidad espectral de potencia no se modifican significativamente, cualquiera que sea la velocidad de corrosión de las probetas.

La resistencia de ruido electroquímico, es equivalente a la resistencia de polarización, en la cual se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga o a la resistencia de la solución[77].

El hecho de que la corrosión aumenta con el incremento de la relación agua/cemento se debe a la compacidad del concreto que es una propiedad importante a los efectos de su resistencia y a la penetración de los agentes agresivos. Esta propiedad es inversamente proporcional a la porosidad. El incremento de la compacidad genera reducción de la porosidad en el hormigón y de su permeabilidad.

Bertolini "et al."[78] reportó el uso de acero inoxidable para retardar la corrosión y extender el tiempo de vida significativamente. De igual forma Hunkeler[79] y Jones[80], encontraron que el acero inoxidable como refuerzo en concreto extiende el tiempo de servicio, con mínimo o nulo mantenimiento generado por corrosión del refuerzo.

Se ha encontrado que los aceros inoxidables austeníticos (304L, 306L) y dúplex (2205,2304) son los más recomendados como refuerzo de concreto, debido a su elevada resistencia a la corrosión (PREN_{austenítico} =23, PREN_{dúplex} =34). Particularmente, el acero inoxidable austenítico es el más utilizado por su costo y resistencia a la corrosión en concreto contaminado con cloruros. Respecto a sus propiedades mecánicas, el acero inoxidable es más dúctil que el acero al carbono, siendo 500-700 MPa vs 390 MPa, respectivamente[65]. El alargamiento del acero inoxidable austenítico es de 45%, mientras que, para el acero al carbono, es de 25%[44]. Aun cuando el precio de las barras de acero inoxidable es cinco a ocho veces mayor que las de acero al carbono, el uso de acero inoxidable representa sólo un incremento del 10% del costo total del proyecto de construcción. Se ha estimado que su amortización, puede reducir el costo inicial en un 50% si se considera el incremento de tiempo de vida útil en servicio, el cual puede ser superior a 120 años para puentes en zonas costeras[81].

El deterioro de estructuras de concreto reforzado, se detecta cuando éste ya se encuentra avanzado y su reparación tiene un mayor costo[82]. El desempeño de estructuras de concreto reparadas actualmente no es satisfactorio. Una comisión especial europea indica que el 50% de las reparaciones de estructuras de concreto fallaron[76]. Reparar no frenará el deterioro futuro y puede acelerar el daño. El término rehabilitar implica "restaurar a condiciones apropiadas". Rehabilitar la estructura podría implicar mejorarla respecto a su condición original[34].

Una opción para rehabilitar es por medio del proceso de soldadura, que tiene ventajas importantes, como la posibilidad de uniones a tope, con una mejor distribución de cargas y esfuerzos, obteniendo estructuras más ligeras, resistentes, rígidas, homogéneas y continuas. Aunque también tiene inconvenientes como:

esfuerzos residuales internos, riesgo de fractura frágil y fatiga, ésta última en piezas sometidas a cargas dinámicas[70].

Aun cuando se han realizado propuestas para mitigar la corrosión en estructuras de concreto, no se ha explorado extensamente el sustituir acero al carbono (CS) con acero inoxidable (SS). Actualmente se utilizan conectores mecánicos de acero al carbono para unir una barra nueva de acero al carbono, con la barra de acero al carbono presente en la estructura de concreto rehabilitado en ambientes marinos y se encuentra que se corroe nuevamente en corto tiempo, generando gastos excesivos.

JUSTIFICACIÓN

La mayor parte de la infraestructura se construye de concreto reforzado con acero al carbono. Sin embargo, el acero al carbono tiende a corroerse. En la actualidad al perder una sección de acero de refuerzo en estructuras de concreto, se reemplaza con acero al carbono empleando conectores mecánicos de acero al carbono. El empleo de acero al carbono para rehabilitar estructuras de concreto genera altos costos, debido a que se deteriora en corto tiempo nuevamente.

Se han realizado investigaciones sobre el uso de acero inoxidable en medio que simula concreto con resultados favorables. Sin embargo, el costo inicial ha limitado su uso. La necesidad de ampliar el tiempo de vida de estructura rehabilitada impulsó a proponer el empleo del proceso de soldadura de acero inoxidable en el refuerzo de acero al carbono presente en la estructura inicial.

En este trabajo se realizó el estudio de la resistencia a la corrosión de la unión soldada acero inoxidable con acero al carbono, embebida en concreto con dos diferentes relaciones a/c inmersa en solución salina, con la finalidad de dilucidar su aplicación para rehabilitar estructura de concreto expuesto a medio marino. Las técnicas de potencial de corrosión, resistencia a la polarización lineal, ruido electroquímico así como espectroscopia de impedancia electroquímica contribuyeron a concluir que es factible su aplicación.

HIPÓTESIS

La resistencia a la corrosión de la unión soldada acero inoxidable - acero al carbono evaluada electroquímicamente será mayor que la de la unión de acero al carbonoacero al carbono en concreto, dado que se espera una pequeña diferencia de potencial entre acero inoxidable - acero al carbono.

OBJETIVOS

General:

Estudiar la susceptibilidad a la corrosión de la unión soldada acero al carbono acero inoxidable en elementos de concreto expuestos a soluciones simulando un ambiente marino.

Específicos:

- Caracterizar química y microestructuralmente los materiales empleados así como la unión soldada.
- Obtener información del mecanismo de reacción, así como del tipo de corrosión que podría presentarse.
- Aplicar técnicas de análisis para caracterizar productos de corrosión y la interfase metal-concreto.
DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los experimentos fueron diseñados y organizados con el fin de comparar la resistencia a la corrosión de una serie de acero al carbono, acero inoxidable, unión soldada acero al carbono- acero al carbono, unión soldada acero inoxidable- acero inoxidable y unión soldada acero inoxidable- acero al carbono, todos embebidos en concreto realizando pruebas preliminares inmersos en solución salina.

Para realizar este proyecto, se utilizaron los siguientes materiales y equipos

Materiales

Barra de acero al carbono A615

Barra de acero inoxidable 304L

Lijas

Paños

Electrodo recubierto 309L

Electrodo recubierto 7018

Alambre de cobre

Solución Ca (OH)2

Concreto relación a/c 0.45

Concreto relación a/c 0.65

Solución salina al 3.5 %

Electrodo de referencia de Ag|AgCl

Electrodo de referencia de Cu|Cu(SO)4

Malla de acero inoxidable

Nital al 2%

Agua regia

Solución de alumina 0.3 µm y 0.05 µm

Equipos

Montadora Jean Wirtz, Hydropress M Desbastadora Jean Wirtz Pulidora Jean Wirtz TG 250 Microscopio de platina invertida OLYMPUS M061 Multímetro FLUKE Potenciostato GAMRY Interface 1000

Potenciostato ACM Gill

Caracterización de materiales

Para conocer la composición química de los materiales empleados, se envió un trozo de barra para ser analizado por espectroscopia de chispa y en el caso de los electrodos empleados, se obtuvieron del proveedor.

Para conocer la microestructura se montaron las diferentes barras (acero al carbono, acero inoxidable y acero inoxidable soldado con acero al carbono) en baquelita, se desbastó (desbastadora Jean Wirtz) con lija N° 100, 500, 1000, 2000. Posteriormente se pulieron (pulidora Jean Wirtz) a espejo empleando paño de billar y solución de alúmina 0.05 micras. Para revelar la microestructura, se realizó ataque con solución de nital al acero al carbono y con solución regia el acero inoxidable, observando en microscopio óptico (OLYMPUS) las diferentes microestructuras.

La factibilidad de realizar soldadura se apreció empleando el diagrama de Schaffler, el cual nos revela la microestructura que se obtendría al realizar la soldadura de acero inoxidable-acero al carbono.

Preparación de especímenes

Como pruebas preliminares se prepararon muestras de acero al carbono, acero inoxidable, acero inoxidable soldado con acero al carbono, montadas en baquelita, las cuales se expusieron a solución de Ca(OH)₂ y otras en solución salina al 3.5%.

Dichas pruebas se realizaron para observar el comportamiento de los materiales en medio acuoso y así elucidar el comportamiento que podría presentarse en el concreto.

Posteriormente se fabricaron especímenes embebidos en concreto. Para elaborar los blancos de acero al carbono (C), y acero inoxidable (I), se cortó barra con dimensiones de 12.7 mm de diámetro y 200 mm de longitud. Para elaborar las muestras de unión soldada de acero inoxidable - acero inoxidable (II), se cortaron dos barras de acero inoxidable 304L, con dimensiones de 12.7 mm de diámetro y 100 mm de longitud, para tener una relación de área 1:1. En un extremo de cada acero inoxidable se realizó un bisel de 30° y se soldó por la técnica de arco eléctrico con electrodo metálico revestido (SMAW) de acuerdo con la norma AWS D1.1 y NMX H121, usando electrodo de aporte 308L. Para preparar las muestras de unión soldada de acero al carbono-acero al carbono (CC), se cortaron dos barras de acero al carbono A615, con dimensiones de 12.7 mm de diámetro y 100 mm de longitud, para tener una relación de área 1:1. En un extremo de cada barra de acero al carbono, se realizó un bisel de 30° y se soldó por la técnica de arco eléctrico con electrodo metálico revestido (SMAW) de acuerdo con la norma AWS D1.1 y NMX H121, usando electrodo de aporte 7018. En el caso de la unión soldada de acero al carbono- acero inoxidable, se cortó acero al carbono A615 y acero inoxidable 304L, con dimensiones de 12.7 mm de diámetro y 100 mm de longitud, para tener una relación de área 1:1. En un extremo del acero al carbono y acero inoxidable se realizó bisel de 30° y se soldó por la técnica de arco eléctrico con electrodo metálico revestido (SMAW) de acuerdo con la norma AWS D1.1 y NMX H121, usando electrodo de aporte 309L.



Fig. 2 Proceso de elaboración de barras simples y soldadas.

Una vez fabricadas las muestras por triplicado, se procedió a realizar un barreno en la parte superior que correspondía a la barra de acero inoxidable en el caso de unión soldada acero inoxidable/acero al carbono (S) y en una cara de las barras tanto soldadas como individuales. Se colocó a presión una punta de alambre de cobre desnudo, en la unión barra- alambre se aplicó resina epóxica, el alambre conservó su cubierta plástica de origen y solo se desnudó la punta para emplearla como contacto eléctrico que apoyaría en medición electroquímica. La fig. 2 muestra el proceso de elaboración de las barras soldadas así como aquellas sin soldar.

Todas las barras se limpiaron con carda (abrasión), fueron desengrasadas con acetona para ser embebidas en concreto fabricado con dos relaciones agua/cemento (a/c) de 0.45 y 0.65, la barra fue posicionada en el centro del molde cilíndrico. Los cilindros de concreto se curaron durante 28 días de acuerdo con la norma ASTM C31 (fig. 3), para posteriormente secar y sumergir en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso, para simular la condición de una estructura marina reparada, soldada y sumergida parcialmente en agua estática.



LimpiezaCimbraCuradoFig. 3 Limpieza de barras, cimbra y curado para elaboración de cilindros de concreto.La fig. 3 presenta el arreglo utilizado para colar especímenes, así como método delimpieza y curado.

Técnicas electroquímicas

Para monitorear el comportamiento de los fenómenos asociados al proceso de corrosión de la unión soldada de acero inoxidable-acero al carbono así como de especímenes control, se utilizaron las técnicas de monitoreo de potencial de corrosión (Ecorr) ASTM C876, resistencia a la polarización lineal (R_{pL}) ASTM G59, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) ASTM G106, ruido electroquímico (RE) ASTM G109.

En el caso de probetas montadas en baquelita, el contacto para realizar las diferentes pruebas electroquímicas fue realizado por la parte posterior (tornillo) del acero, como se muestra:



Fig.4 Arreglo realizado para monitoreo electroquímico de muestra en solución.

El monitoreo del potencial de corrosión en especímenes en baquelita, se realizó con un multímetro FLUKE867B y como electrodo de referencia plata/ cloruro de plata (Ag/AgCl). Las conexiones se realizaron como recomienda la norma ASTMC876 y se muestra en la fig. 4.

En los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y resistencia a la polarización lineal (RPL), se empleó un potenciostato ACM Gill en las muestras en solución. En dichas pruebas se utilizó como electrodo de trabajo la muestra montada en baquelita, según corresponda, barra soldada de acero inoxidable-acero al carbono (S), acero al carbono (C), y acero inoxidable (I), como contraelectrodo grafito y como electrodo de referencia plata|cloruro de plata (Ag | AgCl) según muestra la fig. 4.Las condiciones de ensayo de la técnica de RPL fueron aplicar un barrido de potencial +/-20mV respecto a potencial de circuito abierto (Eoc) a una velocidad de barrido de 0.125mV/s y las condiciones de ensayo de la técnica EIE fueron 0.01-10000 Hz, amplitud 2 mV/s y 8 puntos/década.



Fig. 5 Monitoreo de potencial de corrosión (E_{corr}) de las diferentes barras embebidas en concreto.

El monitoreo del potencial de corrosión en especímenes de concreto, se realizó con un multímetro FLUKE867B y como electrodo de referencia cobre|sulfato de cobre (Cu | CuSO₄). Las conexiones se realizaron como recomienda la norma ASTMC876 (fig. 5)

En los especímenes elaborados en concreto se realizaron EIE y Rp con un potenciostato Gamry Interface 1000. En dichas pruebas se utilizó como electrodo

de trabajo según corresponda, la barra soldada de acero inoxidable-acero al carbono (S), acero al carbono (C), barra soldada acero al carbono- acero al carbono (CC), barra soldada acero inoxidable- acero inoxidable(II) y acero inoxidable (I), como contraelectrodo una malla de acero inoxidable (en especímenes de concreto) grafito (en especímenes en baquelita) y como electrodo de referencia plata|cloruro de plata (Ag | AgCI), arreglo mostrado en la fig.6 . Las condiciones de ensayo de la técnica de RPL fueron aplicar un barrido de potencial +/-20mV respecto a potencial de circuito abierto (Eoc) a una velocidad de barrido de 0.125mV/s y las condiciones de ensayo de la técnica EIE fueron 0.01-10000 Hz, amplitud 2 mV/s y 8 puntos/década.



Fig.6 Arreglo utilizado para realizar espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y resistencia a la polarización lineal (RPL).

Se utilizó un potenciostato ACM Gill para realizar estudio de ruido electroquímico. Los parámetros utilizados fueron 2048 lecturas/ s.



Fig. 7 Arreglo para realizar ruido electroquímico.

La fig.7 presenta el arreglo empleado para realizar determinación de ruido electroquímico en las probetas soldadas de acero al inoxidable/acero al carbono. En ésta se emplean dos electrodos idénticos de S, se utilizó como electrodo referencia Ag | AgCl.

Inspección visual

Después de más de un año de pruebas electroquímicas, se procedió a abrir las probetas de concreto relación 0.45 y 0.65. Éstas contenían las diferentes barras empleadas como refuerzo. Se realizó corte de cilindros en cortadora de disco, se secaron en mufla a 50°C durante 24 h.



Fig. 8 Método empleado para realizar autopsia de las probetas.

Para abrir especímenes se empleó un tornillo de banco y martillo. La fig. 8 muestra cómo se realizó autopsia. Las probetas se colocaron en las mordazas, se giró la palanca para sujetar la pieza y se golpeó con martillo hasta abrirla.

Se realizó inspección visual y se tomaron fotografías para verificar si había presencia de productos de corrosión así como para determinar la superficie de acero afectada. Esto permitió examinar la corrosión de la superficie de las varillas de refuerzo y examinar el concreto adyacente para determinar la migración de los productos de corrosión. Se empleó una muestra de cada tipo de varilla de refuerzo de cada relación de concreto.

Para realizar un análisis más puntual se utilizó un microscopio electrónico de barrido HITACHI 3700N, realizando mapeos por EDS con detector BRUKER modelo XFLASH660 (fig. 9).





Fig. 9 Equipo empleado para realizar inspección microscópica y mapeo elemental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

COMPOSICIÓN QUÍMICA

La tabla 2 muestra la composición química de los diferentes materiales empleados para elaborar las probetas. Esta composición se empleó para determinar la factibilidad de realizar la unión soldada, así como para corroborar la composición química de los materiales empleados.

MATERIAL	%C	%Si	%Mn	%Р	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Со	%Cu	%Fe
A615	0.24	0.17	0.77	0.03	0.03	0.07	0.03	0.07	0.01	0.23	98.3
304L	0.01	0.32	1.38	0.06	0.03	18.3	0.26	8.07	0.17	0.38	74.1
309L	0.02	0.8	0.8	N/A	N/A	23	N/A	13	N/A	N/A	13

Tabla 2. Composición química de los diferentes materiales empleados

La fig. 10 muestra la microestructura que se generaría al realizar soldadura por arco eléctrico con electrodo metálico recubierto, al unir acero al carbono y acero inoxidable austenítico considerando el %Ni_{eq} (abcisa) y %Cr_{eq} (ordenada). La microestructura que se obtuvo fue la adecuada para el desarrollo del proyecto.



Fig.10 Diagrama de Schaffler de materiales empleados[38].

Se considera adecuada la microestructura obtenida teóricamente, dado que prevalece microestructura austenítica con aproximadamente 10 % ferrita. Se preservan las características del acero inoxidable austenítico y al tener presente una pequeña cantidad de ferrita más dúctil, que compensa la contracción

deformándose plásticamente y evitando la fisuración en caliente de naturaleza intergranular. Se considera que si se presenta microestructura martensítica se favorece fisuración y por tanto susceptibilidad a corrosión.

MICROESTRUCTURA

La fig. 11 a) muestra la matriz de ferrita+perlita característica del tipo de acero al carbono empleado. En la fig. 11b) se observa una microestructura austenítica propia del acero inoxidable 304. En la fig. 11c) se muestra la soldadura de acero inoxidable soldado con acero al carbono, se destaca que el acero al carbono conserva su microestructura ferrita+perlita, apreciando en la zona soldada una microestructura austenítica con ferrita en dendritas, la cual se consideró favorable para el desarrollo de este proyecto.



Fig.11 Fotos de microestructuras obtenidas en acero al carbono A615 (a), acero inoxidable (304L) y unión soldada de acero inoxidable con acero al carbono (c).

POTENCIAL DE CORROSIÓN

La fig.12 presenta las variaciones de potencial de corrosión obtenido en muestras (S, C, I) expuestas a solución poro (a) y solución salina (b). Se observa que los valores de Ecorr en inmersos en solución poro tienden a pasivarse. Por otra parte, aquellas expuestas en solución salina tienen valores más negativos tendiendo a corroerse, cabe destacar que la unión soldada (S), indica una mayor resistencia a la corrosión que el C. Sin embargo, el I muestra valores con tendencia más pasiva que ambos.



Fig.12 Potencial de corrosión de acero al carbono (C), acero inoxidable (I) y unión soldada acero inoxidable-acero al carbono (S) expuestos en solución poro (Ca(OH)₂ 1M y pH=13) (a) y solución salina (3.5%NaCl y pH=7) (b).

La Fig. 13 muestra los resultados obtenidos de la variación del potencial de corrosión (E_{corr}) de las diferentes barras (S, C, CC, I, II), embebidas en concreto y sumergidas en la solución de cloruro de sodio. Se apreció que para la muestra S la variación del potencial estuvo en el intervalo -0.15 y -0.22 para la relación 0.45 y entre -0.1 y -0.5 para la relación 0.65. En el caso de la muestra C el E_{corr} varió entre -0.35 y - 0.5 para la relación 0.45 y entre -0.2 y -0.67 para la relación 0.65. Las muestras CC se encuentra entre -0.4 y -0.65 al embeberse en concreto relación a/c 0.45, así como -0.4 y -0.62 en concreto relación a/c 0.65. En las muestras II, en ambas relaciones a/c la variación de potencial fue entre -0.1 y -0.18. Finalmente, en las muestras I el potencial varió entre -0.1 y -0.2 para la relación 0.45 y entre -0.15 y -0.30 para la relación 0.65.



Fig.13 Potencial de corrosión de unión soldada acero inoxidable-acero al carbono (S), acero al carbono-acero al carbono(CC), acero inoxidable- acero inoxidable (II), acero inoxidable (I) acero al carbono (C) embebidos en concreto relación a/c 0.45 (a) y embebidos en concreto relación a/c 0.65 (b).

El intervalo del potencial de corrosión para las muestras de S es similar al reportado por Qian y Qu[83] (-0.3V) al estudiar acero al carbono y acero inoxidable en concreto conectados eléctricamente. En el caso de las muestras I, el potencial coincide con lo obtenido por Torres[84] (-0.18V) en concreto adicionado con 2% Cl, así como cercano en II (-0.2) reportado por Li[85] en solución poro adicionada con 3.5% Cl. Igualmente para las muestras C (-0.67 V) es similar al reportado por Qu[83] en concreto y las muestras de CC embebidas en concreto relación a/c 0.5 (-0.4) reportado por Clemeña[86].

Se observa en general mayor variación de E_{corr} en las muestras con concreto preparado en la relación a/c 0.65 que en la relación 0.45. Al realizar una comparación entre las relaciones a/c se puede observar que los valores de las muestras C presentaron potenciales más negativos en la relación a/c 0.65 que en la relación a/c 0.45, indicando por lo tanto mayor probabilidad de corrosión en la primera. Esto se debe a que las características del concreto preparado con relación a/c alta facilitan el ingreso de iones cloruro, los cuales rompen la pasividad del acero adquirida previamente en el medio alcalino, generando en consecuencia corrosión. Obando menciona que la porosidad depende de la relación agua/cemento, y es

favorecida por la cantidad de agua en la mezcla: un incremento de agua, implica una mayor formación de poros, ya que una parte de esta se encarga de las reacciones de hidratación, y la restante se evapora, formando el poro capilar en la matriz del concreto[87]. El trabajo de Pech Canul corrobora este comportamiento, ya que él obtuvo mayor concentración de ion cloruro en concreto con relación 0.7 que con la relación 0.46, atribuyéndolo a una mayor difusión de iones cloruro[88].

Es importante mencionar que los especímenes S, I e II presentaron potenciales de corrosión ubicados en zona de pasivación, según la norma ASTM C876. Un comportamiento opuesto se observó en las muestras C, CC, indicando probabilidad de corrosión, de acuerdo con la misma norma. Esto era esperado puesto que es conocido que la película de óxido formada durante el proceso de corrosión es menos protectora en el caso de acero al carbono que en el acero inoxidable. Ahora bien, se encuentra que el comportamiento del potencial de corrosión de las muestras S se parecen más al de las muestras I e II que al de las muestras C y CC. Esto respalda la viabilidad de utilizar acero inoxidable para la reparación de estructuras corroídas, en lugar de acero al carbono.

RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL

La fig. 14 presenta los valores de densidad de corriente de corrosión obtenidos en muestras (S, C, I) expuestas a solución poro y solución salina. Se observa que los valores de densidad de corriente de corrosión en muestras inmersas en solución poro se ubican en la región pasiva. Por otra parte, la muestra C expuesta en solución salina tiene mayores valores de densidad de corriente, ubicándose en área de corrosión. Cabe destacar que la unión soldada (S), indica una mayor resistencia a la corrosión que el C. Sin embargo, el I muestra valores con tendencia más pasiva que ambos.



Fig. 14 Densidad de corriente con respecto al tiempo, obtenida en acero al carbono (C), acero inoxidable (I) y unión soldada acero inoxidable-acero al carbono (S) expuestos a solución poro(Ca(OH)₂ 1M y pH=13)(a) y solución salina(3.5%NaCl y pH=7) (b).

La Fig. 15 presenta los valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) para los diferentes tipos de muestras (S, C, CC y I, II) embebidas en concreto relación a/c 0.45 y 0.65, sumergidas en solución salina. Se observa que en general la densidad de corriente de corrosión es más alta para las muestras en concreto con la relación a/c 0.65, indicando mayor corrosión en este tipo de concreto.



Fig. 15 Densidad de corriente con respecto al tiempo, obtenida en acero al carbono (C), acero al carbono soldado con acero al carbono (CC), acero inoxidable (I), acero inoxidable soldado con acero inoxidable (II) y unión soldada acero inoxidable-acero al carbono (S) embebido en concreto relación a/c 0.45 (a) y relación a/c 0.65 (b) inmersas en solución salina.

Para las muestras estudiadas (Fig. 15) de acuerdo con los parámetros establecidos en el manual de la red DURAR[5] de densidad de corriente de corrosión para acero al carbono embebido en concreto, se presenta un nivel de corrosión moderado en las muestras S, así como en las I, II. Por el contrario, las muestras C, CC tienen un nivel de corrosión elevado en la relación a/c 0.45. Aquellos especímenes embebidos en la relación a/c 0.65, se comportaron similarmente a los especímenes de la relación a/c 0.45, aunque con valores de densidad de corriente superiores, y en especial en las muestras C y CC.

La densidad de corriente de corrosión obtenida para las muestras S $(0.31 \ \mu\text{A/cm}^2)$, es el doble de la que obtuvo Clemeña[86] en concreto $(0.15 \ \mu\text{A/cm}^2)$. Para las muestras I, el valor obtenido aquí $(0.12 \ \mu\text{A/cm}^2)$ fue superior en dos órdenes de magnitud al obtenido por Torres et al[84] en concreto $(0.007 \ \mu\text{A/cm}^2)$. El valor de 0.2 $\mu\text{A/cm}^2$ obtenido para II fue el doble que el reportado por Clemeña[86] de 0.11 $\mu\text{A/cm}^2$. En el caso de las muestras C, se obtuvo una densidad de corriente corrosión de $(23 \ \mu\text{A/cm}^2)$, es decir, un orden de magnitud mayor a la reportada por Obando[87] para mortero $(1.23 \ \mu\text{A/cm}^2)$. En las muestras CC se obtuvo una densidad de corriente (2.3 $\ \mu\text{A/cm}^2)$) similar a los obtenidos por Clemeña[86] de (2 $\ \mu\text{A/cm}^2$).

El hecho de que aumente la porosidad en función de la relación agua/cemento está dada por el contenido de agua en la mezcla. La misma es la encargada de hidratar los compuestos químicos del cemento para formar la pasta o gel. Un incremento de esta implica una mayor formación de poros ya que una parte de ésta se encarga de las reacciones de hidratación y la restante es decir la que no reacciona se evapora formando el poro capilar en la matriz del hormigón.

Cuando el concreto tiene los poros completamente saturados en agua como es el caso de las estructuras sumergidas en agua de mar, el oxígeno tiende a disolverse en ella antes de llegar al acero de refuerzo provocando menor corrosión. A ello se suma que en condiciones de inmersión existe una menor variación de la temperatura y la humedad relativa[87].

53

Los resultados obtenidos muestran que la velocidad de corrosión de las barras de refuerzo es mayor en acero al carbono simple o soldado debido a la presencia de cloruros. Los iones cloruro tienen dos efectos en los mecanismos de corrosión: (1) aumentan la conductividad iónica del electrolito, lo que facilita el transporte de iones; y (2) provocan ruptura localizada de la capa pasiva. En los sitios donde se destruye la capa, se disuelve el acero, mientras que la superficie pasiva actúa como cátodo. Por lo tanto, la alta proporción de cátodo / ánodo promueve el progreso de la corrosión localizada y en profundidad. En las picaduras, los iones metálicos al disolverse, provocan hidrólisis del agua al asociarse con ella, lo que aumenta la concentración de protones en el interior de los poros. Esto genera una disminución de pH, acelerando la disolución del hierro.

La corrosión activa de acero oxidado se puede explicar como sigue: la presencia de óxido dificulta el proceso de pasivación del metal debido a la alta alcalinidad de la solución de los poros de hormigón; Por lo tanto, el óxido actúa como una barrera física contra la difusión de los iones hidroxilo hacia la superficie del acero[5].

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Muestras inmersas en solución

La figura 16 muestra los diagramas de Nyquist a1) y Bode a2) obtenidos al monitorear las muestras de acero al carbono en contacto con solución poro (C1) y solución salina (C4) a diferentes días (Di). En los diagramas de Nyquist se observa a altas frecuencias una resistencia atribuida a la solución Rs, seguida de una capacitancia asociada a la doble capa electroquímica que al estar en paralelo con una resistencia referida a la transferencia de carga, muestra tendencia a formar un semicírculo, el diámetro del semicírculo, resultó ser menor en agua de mar respecto a la solución poro. Por lo que la transferencia de carga se favorece en medio salino. Por su parte en el diagrama de Bode se presentan ángulos mayores en las muestras expuestas a solución poro.



Fig.16 a1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero al carbono en solución poro (Ca(OH)₂ 1M y pH=13) (C1) y acero al carbono en solución salina (3.5%NaCl y pH=7) (C4); a2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero al carbono en solución poro (C1) y acero al carbono en solución salina (C4).

La figura 17 muestra el diagrama de Nyquist b1) y Bode b2) al monitorear acero inoxidable en contacto con solución poro (I1) y solución salina (I2). En altas frecuencias, se presenta un comportamiento capacitivo. Dicho comportamiento se corrobora con el diagrama de Bode, cuyos ángulos en este rango de frecuencias son cercanos a 90°. La Rtc indica la susceptibilidad del material a corroerse.

La figura 18 muestra los diagramas de Nyquist (c1) y Bode (c2) al monitorear acero inoxidable soldado con acero al carbono en contacto con solución poro (S1) y solución salina (S3). El diagrama de Nyquist muestra formación de semicírculos en ambos medios, mostrando menor resistencia a la corrosión que el acero inoxidable (I) pero mayor resistencia a la corrosión que las muestras de acero al carbono (C). Lo anterior se corrobora con el Diagrama de Bode.



Fig.17 b1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero inoxidable en solución poro (Ca(OH)₂ 1M y pH=13) (I1) y acero inoxidable en solución salina (3.5%NaCl y pH=7) (I2); b2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero inoxidable en solución poro (I1) y acero inoxidable en solución salina (I2).



Fig. 18 c1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero inoxidable soldado con acero al carbono en solución poro (Ca(OH)₂ 1M y pH=13) (S1) y acero inoxidable soldado con acero al carbono en solución salina(3.5%NaCl y pH=7) (S3); c2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero inoxidable soldado con acero al carbono en solución poro (Ca(OH)₂ 1M y pH=13) (S1) y acero inoxidable soldado con acero al carbono en solución salina(3.5%NaCl y pH=7) (S3); c2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero inoxidable soldado con acero al carbono en solución poro (Ca(OH)₂ 1M y pH=13) (S1) y acero inoxidable soldado con acero al carbono en solución salina(3.5%NaCl y pH=7) (S3).

Muestras embebidas en concreto

Acero al carbono

Las figuras 19 y 20 muestran los diagramas de Nyquist y Bode para las muestras de C. En estos diagramas se aprecia el segmento de un semicírculo con un diámetro que disminuye con el tiempo. Este diámetro define la resistencia de transferencia de carga (Rtc), que representa la oposición de la interfaz al paso de la

corriente eléctrica. Se aprecia que la Rtc es tres veces más alta para las muestras con una relación a/c de 0.45 (fig. 19 a1) que para aquellas con una relación de 0.65 (fig. 20 b1), que denota niveles más altos de resistencia a la corrosión para la primera proporción de las muestras de C.



Fig.19 Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero al carbono (C) embebido en concreto relación a/c 0.45 (a1) así como diagrama de Bode ángulo obtenido para acero al carbono embebido en concreto relación a/c 0.45(a2).



Fig.20 Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero al carbono (C) embebido en concreto relación a/c 0.65 (b1) así como diagrama de Bode ángulo obtenido para acero al carbono embebido en concreto relación a/c 0.65 (b2).

Las muestras C presentan un comportamiento resistivo en el rango de baja frecuencia, lo que implica la presencia de una interfaz activa (figs. 19 a2 y 20 b2). El diagrama de fase de Bode muestra ángulos cercanos (en términos absolutos) a

-60 °. Se sabe que los ángulos que tienden hacia 0° son indicativos del comportamiento resistivo, mientras que los ángulos que tienden hacia -90° son indicativos de un comportamiento capacitivo[89]. Como consecuencia, aquí encontramos ambos tipos de contribuciones.

La figura 21 presenta un esquema del circuito equivalente propuesto para modelar los espectros de las muestras de C. Este circuito está compuesto por un elemento de fase constante (CPE) que representa la capacitancia no ideal de la doble capa, que está conectada en paralelo a Rtc y a R1, que denota la resistencia del electrolito. Esta última medida tiene en cuenta la resistencia del concreto y la solución salina.



Fig. 21 Circuitos equivalentes propuestos para acero al carbono a), acero inoxidable b), acero soldado c) embebido en concreto y expuesto a solución salina.

Como no hay evidencia de la presencia específica dada por la difusión en los espectros, se supone que la contribución principal a la impedancia es el resultado de la transferencia de carga, que denota el control por activación de la velocidad global del proceso. Los niveles de potencial de corrosión registrados durante estas pruebas fueron menores que -350 mV debido a cambios en la termodinámica de la superficie de la muestra C donde prevaleció la inestabilidad de la capa pasiva inducida por iones cloruro.

Espectros y circuitos equivalentes similares fueron reportados por Corral[49] a partir de un estudio de acero al carbono en concreto con una relación a/c de 0.47. Nuestros espectros coinciden con los diagramas de Nyquist reportados por Perez[74] para concreto reforzado con acero al carbono. Sin embargo, él propuso un circuito equivalente que agrega un componente de difusión, pero como se señaló anteriormente, no hay evidencia de esta contribución en los diagramas correspondientes del presente estudio. Bensabra & Azzouz[37] estudiaron el acero al carbono expuesto durante un corto período de tiempo a una solución poro con 3% cloruros y sus resultados coinciden con los nuestros. Pech y Castro[88] estudiaron muestras de concreto reforzadas con acero al carbono y se expusieron a la intemperie natural en la atmósfera marina, y presentó diagramas de Nyquist con una tendencia lineal de 45° en la región de baja frecuencia típica de las contribuciones difusivas. En este caso, el elemento de Warburg en el circuito equivalente está justificado. En cuanto a las contribuciones capacitivas, nuestros resultados están de acuerdo con los reportados por Andrade "et al."54 en su estudio de acero al carbono en concreto con 2% de CaCl₂ añadido, con los de Belmonte "et al."[90] al estudiar acero al carbono embebido en concreto relación a/c 0.48 expuesto a agua de mar, y con los de Sagües & Cui[91] de un estudio de acero al carbono en solución de poro. Como el medio empleado en este trabajo y en las obras mencionadas es alcalino, las reacciones anódicas y catódicas esperadas son las siguientes:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 (1)
 $H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$ (2)

Unión Acero inoxidable-Acero Inoxidable

Las figs. 22 y 23 muestran los diagramas de Nyquist y Bode para la unión soldada inoxidable-inoxidable (II). Tanto el diagrama de Nyquist en la relación a/c 0.45 (fig. 22 a1) como en la relación 0.65 (fig. 23 b1) indica tendencia capacitiva. Lo que se corrobora con diagrama de Bode (fig. 22 a2 y 23 b2) al observar ángulos de fase que tienden a 90°.



Fig. 22 a1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero inoxidable soldado con acero inoxidable (II) a2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero inoxidable soldado con acero inoxidable (II) en concreto relación a/c 0.45.



Fig. 23 b1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero inoxidable soldado con acero inoxidable (II) b2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero inoxidable soldado con acero inoxidable (II) en concreto relación a/c 0.65.

Unión soldada acero al carbono - acero al carbono

Las figuras 24 y 25 presentan los diagramas de Nyquist y Bode para unión soldada acero al carbono-acero al carbono (CC) embebida en concreto e inmersa en solución salina. El diagrama de Nyquist a ambas relaciones (fig. 24 a1 y 25 b1) presenta un semicírculo cuyo diámetro representa la resistencia a la transferencia de carga, implicando corrosión. Esto es congruente con el diagrama de Bode que presenta ángulos menores a 60° en la relación a/c 0.45 (fig. 24 a2) así como ángulos

menores de 45° (fig. 25 b2) en las muestras con relación a/c 0.65. Se puede manifestar por tanto menor resistencia a la corrosión en las muestras CC con relación a/c 0.65.



Fig. 24 a1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero al carbono soldado con acero al carbono (CC) a2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero al carbono soldado con acero al carbono (CC) en concreto relación a/c 0.45.



Fig.25 b1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero al carbono es soldado con acero al carbono (CC) b2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero al carbono soldado con acero al carbono (CC) en concreto relación a/c 0.65.

Acero inoxidable

La Fig. 26 y 27 muestran los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos para las muestras I. En este caso el diagrama de Nyquist esboza el principio de un semicírculo, con una Rtc=5428 Ω -cm² el día 1, lo que indicaría un proceso de corrosión, los productos de ésta genera un óxido superficial. Sin embargo, en las mediciones posteriores predomina un comportamiento capacitivo, dado que el óxido generado disminuye el paso de iones al metal, lo que indica pasivación de las muestras I corroborado con el diagrama de Bode-Fase que tiende a ángulos cercanos a -75° en bajas frecuencias, [76].



Fig.26 a1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero inoxidable (I) y a2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero inoxidable (I) en concreto relación a/c 0.45 inmersos en solución salina.



Fig.27 b1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero inoxidable (I) y b2) diagrama de Bode ángulo obtenido en acero inoxidable (I) en concreto relación a/c 0.65 inmersos en solución salina.

El circuito equivalente propuesto, (Fig. 21b), modela dicho comportamiento capacitivo. Este circuito utiliza un CPE para representar a la capacitancia no ideal de la doble capa en la interfaz acero-concreto, en serie con la resistencia del electrólito (R1) que corresponde a las propiedades conductoras en conjunto del concreto y la solución salina. Según Andrade et al[92], en este tipo de sistemas se genera una capa de productos conformados como capas de óxido sobre el acero, lo que genera una pasivación e impide la transferencia de carga. Los valores de potencial de corrosión son más positivos que -350 mV, lo que permite considerar en zona pasiva al acero según la norma ASTM C876, justificándose el comportamiento capacitivo mencionado.

Blanco "et al."[93] han estudiado muestras de acero inoxidable 304 en solución poro con 1% de cloruro agregado, obteniendo un diagrama de Nyquist para el cual los espectros son similares a los encontrados en este trabajo para el día inicial. Sin embargo, durante los días siguientes, los espectros observados en nuestro estudio cambiaron al comportamiento capacitivo. Este comportamiento ha sido reportado por Sagües[91] y Li[85] al estudiar acero inoxidable 316 en solución poro y acero inoxidable 304 en solución poro con 3.5% de cloruros respectivamente.

Lo anterior valida el resultado para las muestras C y I en las condiciones estudiadas, y permite respaldar los resultados en las muestras S.



Unión soldada acero inoxidable - acero al carbono

Fig. 28 a1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero inoxidable soldado con acero al carbono (S) a2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero inoxidable soldado con acero al carbono (S) en concreto relación a/c 0.45 inmerso en agua salina.



Fig. 29 b1) Diagrama de Nyquist a diferentes días para acero inoxidable soldado con acero al carbono (S) b2) Diagrama de Bode ángulo obtenido en acero inoxidable soldado con acero al carbono (S) en concreto relación a/c 0.65 inmerso en agua salina.

Ahora bien, en el caso de las muestras S, se observó menor velocidad de corrosión en la unión soldada de acero inoxidable con acero al carbono (fig. 28 y 29) respecto del acero al carbono (Fig. 24 y 25), así como mayor velocidad de corrosión en las muestras S que en las muestras I (Fig. 26 y 27). El circuito equivalente planteado para estas muestras (Fig. 21c) es el mismo que el propuesto

para la muestra I, asociado a la pasividad del acero al carbono soldado con acero inoxidable. El valor de Rtc es similar entre las muestras I y S lo que sugiere una mejor resistencia a la corrosión de las muestras S que el acero al carbono solo. La disminución de la resistencia a la transferencia de carga acompañada de un aumento de la capacitancia de doble capa se asoció con la acumulación de los productos de corrosión[89].

Recapitulando, los resultados obtenidos por medio de espectroscopia de impedancia en las muestras I, II y S, sugieren la presencia de una película pasiva sobre su superficie, asociada a su respuesta capacitiva[94].

Los valores de capacitancia de las muestras I, II y S son mayores que los obtenidos para las muestras C y CC explicado también por la presencia de una película aislante, que tienen un comportamiento dieléctrico. Por lo tanto, se supone que la reacción anódica y catódica son las mismas que para el caso del acero al carbono, pero disminuidas por la presencia de esta película aislante. La película aislante tiene el comportamiento de un electrodo idealmente polarizable (capacitivo), en donde la resistencia de transferencia de carga es lo suficientemente grande como para no ser tomada en cuenta.

Inspección visual de las muestras

La evidencia mostrada en las figs. 30 a 34 b1, que corresponden a las diferentes muestras embebidas en concreto con relación a/c 0.65, confirman el comportamiento obtenido en las diferentes técnicas. En éstas se aprecian productos de corrosión en la muestra C (fig. 33 b1) y CC (fig. 31 b1), una película pasiva en las muestras II (fig. 32 b1), I (fig. 34 b1), así como en S (fig. 30 b1), así como corrosión incipiente de esta última del lado del acero al carbono. Cabe destacar que todas las muestras (S, II, CC, C y I) embebidas en concreto en la relación a/c 0.45 (figs. 30 a 34 a1) se encontraron libres de productos de corrosión, lo que se atribuye a las características protectoras del concreto.



Fig. 30 Apariencia de acero inoxidable soldado con acero al carbono (S) embebidas en concreto e inmersas en agua salina después de 390 días a1) concreto relación a/c 0.45; b1) concreto relación a/c 0.65.



Fig. 31 Apariencia de acero al carbono soldado con acero al carbono (CC), embebido en concreto e inmerso en agua salina después de 390 días concreto relación a/c 0.45 a1) ; b1) concreto relación a/c 0.65.



Fig. 32 Apariencia de acero inoxidable soldado con acero inoxidable (II) embebidas en concreto e inmersas en agua salina después de 390 días a1) concreto relación a/c 0.45; b1) concreto relación a/c 0.65.



Fig. 33 Apariencia de acero al carbono (C) embebido en concreto e inmerso en agua salina después de 390 días a1) concreto relación a/c 0.45; b1) concreto relación a/c 0.65.



Fig. 34 Apariencia de acero inoxidable (I) embebido en concreto e inmerso en agua salina después de 390 días a1) concreto relación a/c 0.45; b1) concreto relación a/c 0.65.

Según lo reportado por Le Bozec "et al." [95], en la superficie pasiva de acero inoxidable las películas de óxido tienen estructura bicapa: óxidos de hierro o cromo en la capa interna e hidróxido de cromo externamente. Ellos señalan que tanto el hidróxido como el óxido de cromo inhiben la reacción de reducción de oxígeno, debido a que limitan su difusión. Kappler y Goellner[96] confirmaron que la cinética de reducción de oxígeno sobre superficies con películas pasivas más estables es considerablemente más lenta que en superficies cubiertas con óxido de hierro en donde los sitios con Fe(II) actúan como catalizadores para reducir el oxígeno. Esto concuerda con lo encontrado en este trabajo y se sustenta con las imágenes de las muestras I así como II (Figs. 34 y 32) en donde se presenta una superficie completamente libre de productos de corrosión para ambas relaciones a/c. En las muestras S con relación a/c 0.45 (Fig.30 a1) la zona alrededor de la soldadura también se encuentra libre de corrosión, mientras que en la relación a/c 0.65 (Fig. 30 b1) sí se presentan productos de corrosión en la región correspondiente al acero al carbono. Esto demuestra la importancia de la relación a/c en la definición de la susceptibilidad a la corrosión del sistema. En contraste, la Fig. 33 b1 muestra la imagen de una muestra de C relación a/c 0.65 en donde se aprecian claramente los productos de corrosión generados durante el tiempo de exposición, contrario a lo observado en la relación a/c 0.45 (fig. 34 a1).

Las varillas soldadas embebidas en el concreto y expuestas al medio salino pueden estimular la reducción de oxígeno en tres pasos (incluida la adsorcióndesorción), lo que implica la presencia de especies que contienen oxígeno como O₂, OH⁻, O₂⁻, HO²⁻ and H₂O₂ [65] . Según Ge "et al."[97], la reducción de oxígeno está limitada a lo largo de las superficies de acero inoxidable. Esto está relacionado con los bajos niveles de energía de adsorción de los aniones en pH alcalino (por ejemplo, los iones de cloruro cuando llegan a la superficie). Por lo que el acero inoxidable sería menos propenso a corroerse respecto al acero al carbono. Al contener óxido de cromo superficial generado en medio alcalino, éste retarda la difusión de oxígeno hacia el hierro y evita la corrosión.

El comportamiento capacitivo observado, que implica pasividad de las muestras I, II así como de la unión soldada de las muestras S puede ser explicado con lo reportado por Novoa al realizar estudios de caracterización superficial de acero inoxidable. Él propone que la presencia de cromo en planos internos, produce una buena protección debido a que forma escudos o islas de óxido de cromo (III) que protegen al sustrato. Se considera que el óxido de cromo es más estable en comparación con el óxido de hierro, considerando su energía libre de Gibbs más negativa[98]. El cromo es oxidable por el agua, mientras el hierro y el níquel requieren oxígeno para su oxidación. El Cr₂O₃ es dieléctrico mientras que los óxidos de hierro y níquel tiene carácter semiconductor y la magnetita (Fe₃O₄) es un buen conductor eléctrico. El bloqueo eléctrico parcial de la superficie del acero inoxidable por parte de Cr₂O₃ permite que la transferencia de electrones sea inferior en el acero inoxidable respecto al acero al carbono en el que toda la superficie es conductora[99]. Al ser un cátodo pobre, el acero inoxidable minimizaría los posibles problemas que pueden ocurrir en el refuerzo de acero al carbono colindante, en estado pasivo después de la reparación[72].

69

ANÁLISIS POR SEM Y EDX

En las figuras 35 a 43 se muestran las micrografías, las zonas de toma de imagen así como el análisis elemental obtenido de los diferentes materiales (C, I, CC, II, S) que se mantuvieron embebidos en concreto y expuestos en solución salina por 390 días.

En la fig. 35 que corresponde a acero al carbono embebido en concreto con relación a/c 0.45 no se presentan productos de corrosión. Sin embargo, en la figura 36 correspondiente a acero al carbono embebido en concreto con relación a/c 0.65 se aprecian productos de corrosión. Lo que indica la importancia de la relación a/c.



Fig. 35 Micrografía y mapeo elemental de acero al carbono (C) embebido en concreto relación a/c 0.45 e inmerso en solución salina después de 390 días de exposición.



Fig. 36 Micrografía y mapeo elemental de acero al carbono (C) embebido en concreto relación a/c 0.65 e inmerso en solución salina después de 390 días de exposición.

La figura 37 que corresponde a acero inoxidable en concreto relación a/c 0.45 y 0.65, muestra superficie libre de productos de corrosión. Lo que permite corroborar la mejor resistencia a la corrosión del acero inoxidable respecto al acero al carbono.



Fig. 37 Micrografía y mapeo elemental de acero al inoxidable (I) embebido en concreto relación a/c 0.45 y 0.65 e inmerso en solución salina después de 390 días de exposición.

La fig. 38 que corresponde a la unión soldada acero inoxidable - acero al carbono que estuvo embebida en concreto relación a/c 0.45 se encuentra libre de productos de corrosión en toda su superficie.


Fig. 38 Micrografía y mapeo elemental de acero al inoxidable soldado con acero al carbono (S) embebido en concreto relación a/c 0.45 e inmerso en solución salina después de 390 días de exposición.

La fig. 39 que corresponde a la unión soldada acero inoxidable - acero al carbono obtenida después de 390 días de inmersión en concreto relación a/c 0.65, presenta productos de corrosión en la parte correspondiente a acero al carbono alejada del área soldada.



Fig. 39 Micrografía y mapeo elemental de acero al inoxidable soldado con acero al carbono (S) embebido en concreto relación a/c 0.65 e inmerso en solución salina después de 390 días de exposición.

Las figs. 40 y 41 que corresponden a la unión soldada acero al carbonoacero al carbono que estuvieron embebidas en concreto relación a/c 0.45 y 0.65 respectivamente, muestra productos de corrosión en zona alejada de la soldadura (fig. 41) caso opuesto con la fig. 40 donde se encontró superficie libre de productos de corrosión. Nuevamente destaca la importancia de la relación a/c empleada al elaborar el concreto.



Elemento	% MASA
Fe	66.39
0	21.74
Ca	7.83
Si	4.04

Elemento	% MASA
Fe	78.04
0	11.54
Ca	6.34
Si	4.08

Fig. 40 Micrografía y mapeo elemental de acero al carbono soldado con acero al carbono (CC) embebido en concreto relación a/c 0.45 e inmerso en solución salina después de 390 días de exposición.



Elemento	% MASA
Fe	26.14
0	42.47
Ca	10.84
С	7.82
Si	2.15

Fig. 41 Micrografía y mapeo elemental de acero al carbono soldado con acero al carbono (CC) embebido en concreto relación a/c 0.65 e inmerso en solución salina después de 390 días de exposición.

La fig. 42 y 43 que corresponden a la unión soldada acero inoxidable-acero inoxidable las que estuvieron embebidas en concreto relación a/c 0.45 y 0.65

respectivamente, se muestran libres de productos de corrosión. Esto corrobora los resultados obtenidos por las diferentes técnicas electroquímicas.



Fig. 42 Micrografía y mapeo elemental de acero al inoxidable soldado con acero al inoxidable (II) embebido en concreto relación a/c 0.45 e inmerso en solución salina después de 390 días de exposición.



Fig. 43 Micrografía y mapeo elemental de acero al inoxidable soldado con acero al inoxidable (II) embebido en concreto relación a/c 0.65 e inmerso en solución salina después de 390 días de exposición.

Las muestras I (fig. 37), II (figs. 42 y 43) seguidas de S (figs. 38 y 39) mostraron mayor resistencia a la corrosión que la muestra CC (fig. 40 y 41) así como C (fig. 35 y 36), atribuido a la presencia de una película pasiva superficial[100]. La cual prevalece debido a que el medio alcalino (concreto) genera hidroxilos, los cuales se adsorben sobre la capa pasiva, lo que propicia su reconstrucción, impidiendo que los iones cloruro presentes en la solución salina ataquen al hierro[101].

La figura 39 indica que hubo incipientes productos de corrosión en la zona de acero al carbono de la muestra soldada, mientras que se observaron productos de corrosión insignificantes en la zona soldada, y como se esperaba, se observó una superficie limpia en el lado de acero inoxidable. Por el contrario, se encontraron abundantes productos de corrosión en la muestra de control C (fig. 36).

Por otra parte, el comportamiento similar de las muestras I y S en ambas relaciones a/c, permite confirmar que la corrosión galvánica que se genera al unir acero al carbono y acero inoxidable es insignificante en este caso. Esto concuerda con lo reportado por Le Bozec[95] y Keppler et. al[96], quienes lo atribuyen a la carente demanda de electrones por parte del acero inoxidable, lo que limita la reducción de oxígeno. Esto contrasta con el acero al carbono en el que se observó mayor corrosión, por lo que se asume que en éste no hay esa limitación.

RUIDO ELECTROQUÍMICO

Un parámetro que nos permite conocer el tipo de corrosión que se presenta en el sistema es el índice de localización el cual según la norma ASTM G199 se obtiene como el cociente entre la desviación estándar de corriente en ruido y la raíz cuadrada media de corriente en ruido.

En la fig. 44, se aprecian los valores de índice de localización (I_L) obtenidos en barras de acero inoxidable soldadas con acero al carbono embebidas en concreto, denominado E11 a E15, aquellas barras en concreto con relación a/c 0.45 y E16 a E20 las embebidas en concreto relación a/c 0.65. Según lo indicado en los parámetros establecidos de acuerdo con estudios realizados y patentados por EDEN[102], tanto en las barras embebidas en concreto con relación a/c 0.45 y 0.65 se presenta corrosión localizada.



Fig.44 Índice de localización respecto al tiempo en acero inoxidable soldado con acero al carbono (S) embebido en concreto relación a/c 0.45 (a) así como en concreto relación a/c 0.65 (b), ambos inmersos en solución salina.

Considerando que las piezas analizadas se encuentran inmersas en solución salina, se espera que se presente un tipo de corrosión localizada, en específico, picadura que se genera debido al ingreso de cloruros que rompen la pasividad del acero.

Para poder explicar el rompimiento de la capa pasiva debido a cloruros se empleó el mecanismo propuesto por Macdonald denominado punto defecto asume que las vacancias de cationes (V_M^{x'}) y de aniones (V_O⁻) permiten el movimiento de iones a

través de la película protectora, las reacciones que se producen en las interfaces metal/película y película/interface de solución, son[103]:



Este esquema se refiere a procesos fisicoquímicos que ocurren dentro de una película pasiva de acuerdo con el modelo de punto de defecto. En donde m = metal, M_M = catión metálico en el sitio de cationes, O_0 = ion de oxígeno en el sitio de aniones. V_M'=Vacancia de catión, V₀ = vacancia de anión, V_m = vacante en fase de metal. Durante el crecimiento de la película, se producen vacancias de cationes en la película interface / solución, pero se consumen en la interface metal / película. Del mismo modo, las vacancias de aniones se forman en la interface metal / película, pero se consumen en la interface película / solución. Consecuentemente, los flujos de vacantes de cationes y aniones son las vacantes en las direcciones indicadas. Las reacciones 1, 3, 4 conservan la película, ya que implican el movimiento de iones a través de las fronteras. La reacción 2 genera una nueva película [M_M + (X / 2)V₀] por una fluctuación en la densidad de electrones del metal en la interface metal / película. El átomo de metal (M) no se mueve sustancialmente, pero algunos: movimiento de los iones dentro de la película deben ocurrir para crear la vacante de oxígeno. La reacción 5 genera la destrucción de la película por disolución (que puede o no ser un proceso electroquímico), por lo tanto no conservan la película[104].

Según Tamayo y Chavarrin, durante la primera etapa, los valores de σ_i son muy pequeños (alrededor de 10⁻⁹), lo que implica baja actividad de corrosión en el acero.

En la segunda etapa, los valores de σ_i se incrementan (llegando alrededor de 6 X 10^{-8}), mostrando así una actividad de corrosión moderada. Los valores de σ_i en la tercera etapa alcanzan valores aún más grandes (10^{-7} a 10^{-5}) lo cual indica alta actividad de corrosión en el acero de refuerzo. Con el correr del tiempo, la actividad de corrosión en el acero de refuerzo embebido en mortero tiende a incrementarse.

Por otro lado, las similitudes en los comportamientos de las muestras S y I confirman que la corrosión galvánica producida por la unión entre el acero al carbono y el acero inoxidable era insignificante en este caso. Esto está de acuerdo con los trabajos de Le Bozec "et al."[95] y Keppler & Goellner[105], quienes concluyeron que este comportamiento se debe al suministro deficiente de electrones del acero inoxidable, que a su vez limita la reducción de oxígeno como se discutió anteriormente.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por las técnicas electroquímicas empleadas. La importancia del empleo de ruido electroquímico radica principalmente en la determinación del tipo de corrosión que se presenta en la unión soldada acero inoxidable- acero al carbono.

CONCLUSIONES Y PERSECTIVAS

Se encontró que las muestras acero inoxidable-acero al carbono son menos susceptibles a la corrosión en comparación con acero al carbono- acero al carbono en condiciones simuladas de disolución marina, de acuerdo con el monitoreo de Ecorr, polarización lineal y técnicas de EIS.

Nuestros resultados de espectros EIS indican que las muestras soldadas exhiben comportamientos más capacitivos que se atribuye a que desarrollan una superficie pasiva y por lo tanto presentan menos corrosión como resultado.

La inspección visual realizada en las muestras después de la prueba, confirma la ausencia de productos de corrosión en la unión soldada acero inoxidable-acero al carbono debido a la película pasiva que impide el desarrollo de éstos. Se concluye que los niveles de corrosión galvánica son insignificantes en las condiciones estudiadas.

Se encontraron niveles más altos de resistencia a la corrosión para muestras embebidas en concreto preparadas con una relación de 0.45 a / c que con una relación de 0.65 a/ c, atribuido a que el concreto con relación 0.65 a / c es más poroso favoreciendo el ingreso de cloruros, por lo tanto, esto es crítico para mejorar la resistencia a la corrosión de las estructuras reforzadas.

La resistencia a la corrosión de las muestras probadas para cada relación a/c se registró de la siguiente manera: acero inoxidable>acero inoxidable- acero inoxidable> acero inoxidable-acero al carbono soldado> acero al carbono- acero al carbono> acero al carbono.

El mecanismo de pasivación presente en acero inoxidable y unión acero inoxidableacero al carbono, genera protección y permite un comportamiento capacitivo en la unión acero inoxidable - acero al carbono opuesto al comportamiento resistivo (que implica mayor corrosión) de acero al carbono.

Se presenta corrosión localizada en la unión acero inoxidable- acero al carbono según el índice de localización obtenido por ruido electroquímico.

81

Estos resultados indican que las estructuras de concreto reforzado se pueden rehabilitar mediante la sustitución de acero al carbono corroído con acero inoxidable soldado al acero al carbono restante.

PERSPECTIVAS

Se sugiere explorar la resistencia a la corrosión de la unión soldada acero inoxidable - acero al carbono embebida en concreto, expuesta a movimiento de marea, así como a ciclos completos de secado y mojado debido a que promovería mayor ingreso de agresivos generando mayor susceptibilidad.

Otra variable importante a considerar es el espesor de concreto alrededor de la unión soldada (considerar espesores más delgados).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Nóvoa XR (2016) Electrochemical aspects of the steel-concrete system. A review. J Solid State Electrochem 20:2113–2125. https://doi.org/10.1007/s10008-016-3238-z
- Bhalla S, Bhattacharjee B (2014) Reinforcement Corrosion in Concrete Structures and Service Life Predictions. In: 9th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics. New Delhi, India
- Mohamed N, Boulfiza M, Evitts R (2013) Corrosion of Carbon Steel and Corrosion-Resistant Rebars in Concrete Structures Under Chloride Ion Attack. J Mater Eng Perform 22:787–795. https://doi.org/10.1007/s11665-012-0314-0
- Koch G, Virmani P, Payer JH (2002) Corrosion Costs and preventive strategies in the united states. NACE Int 3–11. https://doi.org/10.1002/dac.3772
- Trocónis, Oladis; Romero, Aleida, Andrade, Carmen;Helene, Paulo; Díaz I (2000) DURAR Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado, 3ra ed. Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo.
- Ramírez-Reyes JL, Uruchurtu-Chavarín J, Genescá J, Longoria-Ramírez R (2012) Evaluation of atmospheric corrosion in Orizaba, Mexico. Atmosfera 25:397–406
- Ramírez J, Pereyra D, García N, et al (2011) La corrosión atmosférica y su impacto en la economía veracruzana. Rev Divulg Cientiífica y Tecnológica la Univ Veracruzana XXIV:
- Steels AC on C and A (1980) ASM Metals Handbook: Volume 3. ASM Int 584 13:327
- 9. Bilurbina, Luis; Liesa FIJ (2003) Corrosión y Protección. Ediciones UPC,

Barcelona

- Salazar-jiménez JA (2015) Introducción al fenómeno de corrosión : tipos , factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica) Introduction to Corrosion Phenomena : Types , Influencing Factors and Control for Material ' s Protection (Technical note). Tecnol en Marcha 28:127–136. https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2417
- Revie, R Winston; Uhlig HH (2008) Corrosion control and Corrosion Control An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th ed. WYLEY-INTERSCIENCE, USA
- Otero E (2001) Corrosión y degradación de materiales. Proyecto Editorial Ciencias Básicas, Madrid
- ASTM Norma G 15 (2004) Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing. ASTM Stand 1–5. https://doi.org/10.1520/G0193-12D.2
- 14. Francis R (2001) Galvanic corrosion ; a practical guide for engineers. NACE International, Houston
- Avila, Javier ; Genesca J (1996) Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión, 1er ed. FCE
- Neville A., Brooks J. (2010) Concrete technology, 2nd ed. Prentice Hall, Malaysia
- St John D, Poole A, Sims I (1998) Concrete Petrography. Arnold, Great Britain
- 18. Neville AM (2013) Tecnología del concreto. IMCYC, México
- Jennings HM, Thomas JJ (2009) Materials of Cement Science Primer: The Science of Concrete. 96
- Kumar M, Singh NP, Singh NB (2009) Effect of water proofing admixture on the hydration of Portland cement. Indian J Chem Technol 16:499–506. https://doi.org/10.1037/0278-7393.25.5.1083

- 21. Neville A (2006) Concrete: Neville 's Insights and Issues. Concrete 314. https://doi.org/10.1680/cniai.34686
- Rodríguez ME, Asabay JR (2006) Se Debe Evitar La Soldadura De Barras De Refuerzo En Estructuras De Concreto Reforzado En Zonas Sismicas De Mexico. Rev Ing Sísmica No 75:69–94
- Gu X, Jin X, Zhou Y (2016) Durability of Concrete Structures. In: Basic Principles of Concrete Structures. Springer, pp 553–597
- 24. Posada Bustamante B (1994) La degradación del concreto armado. Rev Univ Eafit 30:83–98
- Angst U, Elsener B, Larsen CK, Vennesland Ø (2009) Critical chloride content in reinforced concrete - A review. Cem Concr Res 39:1122–1138. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.006
- 26. Mays G (2003) Durability of Concrete Structures Investigation, repair, protection. E & FN Spon, USA
- Meira GR, Andrade C, Padaratz IJ, et al (2007) Chloride penetration into concrete structures in the marine atmosphere zone - Relationship between deposition of chlorides on the wet candle and chlorides accumulated into concrete. Cem Concr Compos 29:667–676. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.05.009
- 28. Böhni H (2005) Corrosion in reinforced concrete structures Related titles from Woodhead 's materials engineering list:, First. CRC, England
- Bertolini L, Elsener B, Pedeferri P, Polder R (2004) Related Titles from WILEY-VCH DECHEMA Corrosion Handbook : Corrosive Agents and Their Interaction with Materials
- Lamus Báez F, Andrade Pardo S (2017) CONCRETO REFORZADO Fundamentos. ECOE, Colombia
- 31. Ávila JGJ (2002) Más allá de la herrumbre, 3era ed. FCE

- Nürnberger U (1996) Stainless Steel in Concrete State of the Art Report -.
 London
- Kranc SC, Sagües AA (2001) Detailed modeling of corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete. Corros Sci 43:1355–1372
- Broomfield JP (2006) Corrosion of Steel in concrete, 2nd ed. Taylor & Francis
- 35. Ferreira MGS, Melendres CA (1991) 'Electrochemical and optical techniques for the study and monitoring of metallic corrosion,' 1st ed. Springer
- Garcés P, Miguel T, Llorca C, Zornoza E (2008) Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado. Club Universitario, Aicante
- Bensabra H, Azzouz N (2013) Study of Rust Effect on the Corrosion Behavior of Reinforcement Steel Using Impedance Spectroscopy. Metall Mater Trans A 44:5703–5710. https://doi.org/10.1007/s11661-013-1915-4
- 38. Lippold, J; Kotecki D (2005) Welding Metallurgy of Stainless Steels. 329
- Alih S, Khelil A (2012) Behavior of inoxydable steel and their performance as reinforcement bars in concrete beam: Experimental and nonlinear finite element analysis. Constr Build Mater 37:481–492. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.038
- 40. Valdéz, Benjamín; Schorr M (2013) Corrosión y preservación de la infraestructura industrial. OmniaScience, España
- 41. Laufgang S (2003) Aceros inoxidables. Termo Soldex SA 40:
- Freire L, Catarino MA, Godinho MI, et al (2012) Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. Cem Concr Compos 34:1075–1081. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.002
- 43. Markeset G (2008) Stainless steel reinforcement in con- crete structures -

State of the art. SINTEF Build Infrastruct

- Tylek I, Krzysztof K (2014) Mechanical Properties of Structural Stainless Steel. Tecnhnical Trans Civ Eng
- Knudsen, A.; Jensen, F.M; Klinghoffer, O. & Skovsgaard T (1998) Costeffective Enhancement of Durability of Concrete Structures by Intelligent Use of Stainless Steel Reinforcement. In: Conference on Corrosion and rehabilitation of reinforced concrete structures, Florida. 1998. Florida, pp 1– 15
- McGurn JF (1998) Stainlees Steel Reinforing Bars in Concrete. In: Proceedings of the International Conference of Corrosion and Rehabilitation of Reinforced Concrete Structures. Orlando, p 15
- Poulsen, E., Mejlbro L(). LCP (2005) Diffusion of Chloride in Concrete, 1st ed. CRC, London
- Sagüés AA DURABILIDAD DE LA INFRAESTRUCTURA AVANCES EN EL PRONÓSTICO DE LA CORROSIÓN EN HORMIGÓN Dr. Alberto A. Sagüés Académico Correspondiente. 1–17
- 49. Corral R, Arredondo S, Almaral J, Gómez J (2013) Corrosión por cloruros del acero de refuerzo embebido en concreto con agregado grueso reciclado y materiales cementantes suplementarios Chloride corrosion of embedded reinforced steel on concrete elaborated from recycled coarse aggregates and supplementar. Rev Ing Construcción 28:21–35. https://doi.org/10.4067/SO718-50732013000100002
- 50. Burgos DM, Angulo DE, Gutiérrez RM De (2012) Artículo Regular. Rev Lat Mat 32:61–70
- Al-Zahrani MM, Al-Dulaijan SU, Ibrahim M, et al (2002) Effect of waterproofing coatings on steel reinforcement corrosion and physical properties of concrete. Cem Concr Compos 24:127–137. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00033-6

- Vera, Rosa; Apalaza, Judith;María A (2005) Evaluación de Recubrimientos Superficiales en la Corrosión del Hormigón Armado en Ambientes Industriales. Rev la Construcción 4:13–18
- Shi L, Liu J, Liu J (2012) Effect of polymer coating on the properties of surface layer concrete. Procedia Eng 27:291–300. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.455
- Manning DG (1996) Corrosion performance of epoxy-coated reinforcing steel: North American experience. Constr Build Mater 10:349–365. https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00028-3
- Aditivos EDE, Corrosión IDE, Estructuras P, et al (2005) Estudio de Aditivos Inhibidores de Corrosión para Estructuras de Hormigón Armado. Análisis de Potencial de Corrosión. Rev la Construcción 4:25–29
- Vyrides I, Rakanta E, Zafeiropoulou T, Batis G (2013) Efficiency of Amino Alcohols as Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete. Open J Civ Eng 3:1–8
- 57. Paniagua FAC, García EG, Hernández HH, Pardavé MEP ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y MICROSCÓPICO DE LA CORROSIÓN EN UN ACERO INOXIDABLE SENSITIZADO AISI 304. 664–674
- Sekar A. SV. PG (2007) Cathodic Protection of Steel in Concrete Using Conductive Polymer Overlays. Int J Electrochem Sci 2:872–882
- Carmona Calero J, Climent Llorca MA, Garcés Terradillos P (2017) Influence of different ways of chloride contamination on the efficiency of cathodic protection applied on structural reinforced concrete elements. J Electroanal Chem 793:8–17. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.08.029
- 60. Araujo, A.; Pannossian Z. LZ (2013) Cathodic protection for concrete structures. Ibracon Struct Mater J 6:178–193
- 61. Baltazar-Zamora MA, Maldonado-Bandala E, Loya Tello MU, et al (2012) Efficiency of galvanized steel embedded in concrete previously contaminated

with 2, 3 and 4% of NaCl. Int J Electrochem Sci 7:2997-3007

- Moreno EI, Ixtepan DS, Sarabia C (2005) Barras de acero galvanizado : Una opción contra la corrosión inducida por la carbonatación Galvanized rebars : An option against carbonation-induced corrosion. Ingeniería 9:17–24
- Addari D, Elsener B, Rossi A (2008) Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions. Electrochim Acta 53:8078–8086. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.007
- Luo H, Dong CF, Li XG, Xiao K (2012) The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride. Electrochim Acta 64:211–220. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.025
- Gedge G (2008) Structural uses of stainless steel buildings and civil engineering. J Constr Steel Res 64:1194–1198. https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2008.05.006
- 66. James E, Skovsgaard T (2004) Sustainable high-performance concrete structure. Concrete 36–37
- 67. Waterson B (2002) No Title. Publics Work Eng 28–32
- García-Alonso MC, González JA, Miranda J, et al (2007) Corrosion behaviour of innovative stainless steels in mortar. Cem Concr Res 37:1562– 1569. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.010
- Khatak, H.; Raj B (2002) Corrosion of Austenitic Stainless Steels. Woohead Publishing Limited, India
- 70. Iranzo P (2015) Medios de unión de estructuras metálicas. In: Picazo Iranzo Á (ed) I Jornada Nacional de Investigación en Edificación. Universidad Politecnica de Madrid, Madrid, p 1
- 71. Melgarejo M, Ramírez C, Aperador W (2013) Determinación de las causas

de falla en la ZAC de un acero ASTM A36 soldado por proceso SMAW. Inge CUC 9:75–82

- Abreu CM, Cristóbal MJ, Montemor MF, et al (2002) Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media. Electrochim Acta 47:2271–2279. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00086-5
- 73. Medina E (2010) ARMADURAS DE ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO AISI 304 Y DÚPLEX AISI 2304. Univerisidad Politécnica de Madrid
- 74. Pérez T (2002) Aplicación De La Técnica Espectroscopía De Impedancia Electroquímica (EIS) En El Estudio De La Corrosión Del Acero De Refuerzo Embebido En Concreto. PROGRAMA Corros. DEL Golf. MÉXICO 1–29
- Tamayo M, Chavar U, El I (2000) La tecnica de ruido electroquimico para el estudio de la corrosion. pp 1–22
- Woubishet Zewdu T, Esko S (2013) Service life prediction of repaired structures using concrete recasting method: State-of-the-art. Procedia Eng 57:1138–1144. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.143
- 77. Genescá J (2002) Manual de Técnicas Electroquímicas Para el Control de la Corrosión, 1ra ed. Universidad Autonoma de Mexico
- Bertolini L, Gastaldi M, Pedeferri M, Pedeferri P (1998) Effects of galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcement in concrete. Int. Conf. Corros. Rehabil. Reinf. Concr. Struct.
- 79. Hunkeler F (2001) Use of stainlees steel rebars for reinforced concrete structures, Dr. F. Hunkeler, TFB CH-5103 Wildegg, Switzerland 2001, pp. 15. TFB CH-510:1–5
- 80. Jones C (2001) (The viability of 3Cr12 reinforcing bar, CD Jones, 3CR12CROMWELD Stainless steel, issue 01, 2001, pp. 1-14).
 3CROMWELD Stainl Steel 1–14

- Cramer SD, Nelson FJ, Laylor HM, Soltesz SM (2002) Corrosion prevention and remediation strategies for reinforced concrete coastal bridges. Cem Concr Compos 24:101–117
- 82. Suryawanshi CS (2012) Structural concrete repair A durability based revised approach is needed. Indian Concr J 37–42
- Qian S, Qu D, Coates G (2006) Galvanic Coupling Between Carbon Steel and Stainless Steel Reinforcements. Can Metall Q 45:475–483. https://doi.org/10.1179/cmq.2006.45.4.475
- 84. Torres A, Jos A, Augusto Q, et al (2006) Estudio de la corrosión en barras de acero inoxidable en concreto contaminado por cloruros cuando se le aplican esfuerzos residuales. Secr Comun y Transp 1–99
- Li L, Dong CF, Xiao K, et al (2014) Effect of pH on pitting corrosion of stainless steel welds in alkaline salt water. Constr Build Mater 68:709–715. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.090
- Clemeña G, Virmani P (2002) Testing of selected metallic reinforcing bars for extending the service life of future concrete bridges: testing in outdoor concrete blocks. Virginia
- 87. Obando A (2013) Propuesta de procedimientos de las ténicas: ruido electroquímico, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica usadas en la medición de la corrosión del refuerzo en el concreto reforzado. Universidad Nacional de Colombia
- Pech-Canul M, Castro P (2002) Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere. Cem Concr Res 32:491–498
- 89. Lvovich V (2012) IMPEDANCE SPECTROSCOPY Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. WILEY, USA

- Belmonte MR, Madrid MM, Pérez-Quiroz JT, et al (2015) Surface modification of carbon steel reinforcement of concrete. Anti-Corrosion Methods Mater 62:69–76. https://doi.org/10.1108/ACMM-11-2013-1323
- 91. Cui F, Sagüés AA (2008) Cathodic behavior of stainless steel 316LN reinforcing bars in simulated concrete pore solutions. Corrosion 1–18
- Andrade C, Keddam M, Nóvoa XR, et al (2001) Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: Influence of environmental factors and cement chemistry. Electrochim Acta 46:3905–3912. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00678-8
- 93. Blanco G, Bautista A, Takenouti H (2006) EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. Cem Concr Compos 28:212–219. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.01.012
- 94. Millano V, Sánchez M, T. de Rincón O, et al (2006) Electrochemical behavior study of AISI 304 and 316 in carbonate or chloride contaminated concrete.
 Rev Tec Ing Univ Zulia 29:291–298
- Le Bozec N, Compère C, L'Her M, et al (2001) Influence of stainless steel surface treatment on the oxygen reduction reaction in seawater. Corros Sci 43:765–786. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00113-X
- Klapper HS, Goellner J (2009) Electrochemical noise from oxygen reduction on stainless steel surfaces. Corros Sci 51:144–150. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.009
- 97. Ge X, Sumboja A, Wuu D, et al (2015) Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. ACS Catal 5:4643– 4667. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00524
- 98. Schutze M (1997) Protective oxide scales and their breakdown

- Jiang J, Wang D, Chu H, et al (2017) The Passive Film Growth Mechanism of New Corrosion-Resistant Steel Rebar in Simulated Concrete Pore Solution : Nanometer Structure. Materials (Basel) 10:412–426. https://doi.org/10.3390/ma10040412
- 100. Marcus P (1998) Surface science approach of corrosion phenomena.Electrochim Acta 43:109–118
- 101. Gunay HB, Ghods P, Isgor OB, Carpenter GJC (2013) Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS. Appl Surf Sci 274:195–202
- 102. Eden D, John D, Dawson J (1987) Corrosion monitoring. 17
- Macdonald DD (1992) The Point Defect Model for the Passive State. J Electrochem Soc 139:3434–3449
- 104. Macdonald DD (1999) Passivity-the key to our metals-based civilization.Pure Appl Chem 71:. https://doi.org/10.1351/pac199971060951
- 105. Klapper HS, Goellner J, Heyn A (2010) The influence of the cathodic process on the interpretation of electrochemical noise signals arising from pitting corrosion of stainless steels. Corros Sci 52:1362–1372. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.12.021
- Soto C (2013) Estudio de corrosión de acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas. Chile
- 107. Mellado A (2011) Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza.
 Valencia
- 108. Koch G, Varney J, Thompson N, et al (2016) International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study. NACE Int 73

- Hernández-Castañeda O, Mendoza-Escobedo CJ (2006) Durabilidad e infraestructura: retos e impacto socioeconómico. Ing Investig y Tecnol VII 1:57–70
- 110. Woodson RD (2009) Concrete Structures: Protection, Repair and Rehabilitation. Mac Millan, U.S.A
- 111. Standard D (2004) Repair of concrete structures to EN 1504. Elsevier, Great Britain

ANEXO

TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO

Debido a la ley de conservación de la carga, un metal sumergido en un electrolito no puede acumular carga eléctrica espontáneamente, por lo tanto durante el proceso de corrosión la velocidad de generación y aceptación de electrones debe ser la misma, es decir, la velocidad total de oxidación debe igualar a la velocidad total de reducción. Lo anterior se conoce con el nombre de teoría del potencial mixto[106].

La teoría del potencial mixto, indica que:

Cualquier reacción electroquímica puede dividirse en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción.

Durante la corrosión de una probeta metálica aislada las velocidades totales de oxidación y reducción deben ser equivalentes.

Cada reacción constituyente de la pila influirá en la otra apartándola de su potencial de equilibrio, forzándola o "polarizándola" en una dirección determinada. Estas modificaciones de potencial derivadas del propio funcionamiento de la pila de corrosión (circulación de corriente entre el ánodo y el cátodo) se conoce como fenómenos de polarización, muy importantes en la cinética de la corrosión.

Cualquier tipo de polarización supone un aumento del potencial correspondiente a la semirreacción anódica (E_a) y una disminución del potencial correspondiente al proceso catódico (E_c), de forma que el proceso global de corrosión se verificará a un potencial intermedio entre E_a y E_c. Este potencial recibe los nombres de potencial mixto, de reposo, en circuito abierto y de corrosión, E_{corr}, nombre, éste último, que se utilizara en lo sucesivo.

En el potencial de corrosión (E_{corr}), la intensidad de los procesos anódicos (I_a) será equivalente a la de los catódicos (I_c).

Las consideraciones anteriores son extensibles a cualquier sistema metal/medio que se considere.

97

Una reacción real requiere dos semirreacciones de significación opuesta, tal que los electrones liberados en la oxidación metálica se consuman de alguna forma, bien sea por la reducción de protones, oxígeno disuelto, o de cualquier otra sustancia existente en el medio y susceptible de reducirse a un potencial $E_c > E_a[107]$.

COSTOS

Ciclo de vida completo de estructuras

Inicial: Inversión total para construir la nueva estructura

Durante servicio: Costos incluidos los asociados con mantenimiento, reparación y rehabilitación. Costos generados por deterioro de estructura que reduce el nivel de servicio por estar fuera de servicio temporal durante el mantenimiento, reparación o rehabilitación de la estructura.

Final: Costos que involucran la remoción de la estructura[108].

Al tener problemas de durabilidad las estructuras, ya no son funcionales ni eficientes y limitan su vida de servicio estimada. Los problemas de durabilidad no se limitan a su diseño inicial y construcción, también intervienen en la operación, ocasionan costos y pérdidas económicas para el propietario o inversionista. Dichas pérdidas pueden ocasionarse por la reparación de las zonas afectadas, por la sustitución de elementos que se han deteriorado o por costos operativos imputables a remodelaciones o mantenimientos periódicos[109].

Para lograr bajos costos de mantenimiento y obtener ahorros a largo plazo se requieren tomar varias estrategias, entre ellas:

a) Óptima selección de materiales.

 b) Procedimientos de diseño y construcción bien planeados, organizados y llevados a buen término.

c) Programas de mantenimiento.

El plan de mantenimiento, debe contemplarse inicialmente, definiendo inspecciones periódicas que permita identificar problemas en la estructura, tratándolos adecuadamente evitando se agrave éste[109].

Costos de mantenimiento imputables a durabilidad

Debido a que en muchas ocasiones los daños en estructuras no son evidentes, frecuentemente se detectan cuando ya están avanzados, lo que genera mayor costo de reparación. En ocasiones se opta por demoler completamente la estructura que realizar un mantenimiento mayor. La inversión en mantenimiento de la infraestructura ya existente es importante para la preservación de ésta[109].



Costos de estructura durable comparada con una estructura no durable[109].

REHABILITACIÓN

Rehabilitar es restaurar a condiciones apropiadas aunque no necesariamente a su condición original debido a que puede fallar nuevamente. Al rehabilitar podría requerirse mejorar respecto a la condición original. Reparar es como reemplazar o rearreglar partes, compensando pérdidas o agotamiento, implicando que el deterioro puede continuar. Al reparar, no se detendrá el deterioro futuro y puede incluso acelerarlo[34].

Para llevar a cabo la rehabilitación, se debe considerar la mejor estrategia de rehabilitación, materiales y procedimientos. Sin embargo, el mejor intento de rehabilitación puede fallar si el material empleado es inadecuado[110].

DAÑOS QUE PODRIAN GENERAR REHABILITAR ESTRUCTURA DE CONCRETO

Penetración de sustancias agresivas, ej. cloruros, gases, químicos; grietas debido a cargas, contracciones, temperaturas, etc.; carbonatación; reacción álcali; hielo /deshielo; colisión, erosión, abrasión, etc.; corrosión de refuerzo; refuerzo inadecuado o situado incorrectamente; sobrecarga de concreto (en zonas a compresión); falta de cubierta de concreto; corrientes vagabundas; ánodos incipientes; cubierta de concreto contaminado (CI, carbonatación)[111].

PRINCIPALES METODOS DE REHABILITACIÓN DE CONCRETO DAÑADO

Restaurar pasividad del refuerzo, Incrementar cubierta con mortero o concreto, Reemplazar concreto contaminado, realcalinización electroquímica, extracción de cloruros electroquímicamente, incremento de la resistividad eléctrica del concreto, limitación de la humedad del concreto protegiendo la superficie (impregnándola o pintándola) o protección estructural (paneles), control de áreas catódicas del refuerzo, limitación de oxígeno por saturación, limitación de oxígeno empleando membranas, protección catódica del refuerzo, protección catódica pasiva, protección catódica activa, control de áreas anódicas del refuerzo, protección con pintura de sacrificio en refuerzo. Protección barrera con pintura en el refuerzo, uso de inhibidores de corrosión para reparación[111].

METODOS PARA REMOVER CONCRETO PARA REPARACIÓN DE ESTRUCTURAS

Voladura

Emplea gas confinado que se expande rápidamente en una serie de orificios que fracturan o remueven el concreto controladamente.

Aplaste mecánico

Emplea potentes quijadas hidráulicamente para aplastar y remover el concreto.

Corte empleando disco o alambre de diamante, corte térmico, corte con chorro de agua- abrasivo

Emplean corte perimetral profundo completo para eliminar concreto, para removerlo como una solo pieza o varias.

Impacto mecánico

Emplean técnicas de abrasión o cavitación-erosión para remover el concreto de la superficie[110].