

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE EDIFICACIÓN

TESIS DE MÁSTER

*ANÁLISIS Y DETERMINACIÓN DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN  
ARMADURAS DE HORMIGÓN ARMADO, SOMETIDAS A SUSTANCIAS  
AGRESIVAS E INHIBIDORAS, MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA Y  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA*

Presentado por

HAROLD RIVERA TROCHEZ

Directores

JUAN SOTO CAMINO

JOSE MANUEL GANDÍA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

VALENCIA, 2012



**Nota de Aceptación**

---

---

---

---

---

---

---

**JUAN SOTO CAMINO.**

**JOSE MANUEL GANDÍA.**

**Directores de Tesis.**

---

**Jurado**

---

**Jurado**

---

**Jurado**

**VALENCIA, Septiembre de 2012**

## RESUMEN

Evaluaciones llevadas a cabo por comités de expertos en corrosión y protección contra la corrosión, fijan las pérdidas anuales causadas por este fenómeno, en países industrializados y en vía de desarrollo, en torno al 3.5% del producto interno bruto (PIB). La trascendencia de la corrosión desde un enfoque técnico y económico es enorme, además se debe considerar como un hecho inevitable, en cierto sentido, al ser la respuesta de los metales a una ley natural. Sin embargo, los daños por corrosión pueden reducirse por métodos de protección, homologados por la práctica y rentables económicamente, lo que por desgracia, es mucho menos conocidos de lo que se debiera. Es por estos motivos que el estudio de la corrosión cobra gran importancia en nuestro entorno y la difusión académica de las investigaciones realizadas permiten un avance significativo para la solución de este fenómeno en estructuras de hormigón armado.

El presente proyecto tiene como objetivo investigar y evaluar la velocidad de corrosión en estructuras de hormigón armado, sometidas a sustancias agresivas, en este caso a sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y analizar la influencia de inhibidores no comerciales en la disminución, o no, del progreso de la corrosión en elementos compuestos por dicho material. Dentro de los inhibidores utilizados se tiene: Acido Aminobenzoico ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ ), Acido Aminoundecanoico ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ ) y Acido Sebácico ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ). Asimismo tiene como objeto comparar y validar las dos técnicas utilizadas para la medición de la velocidad de corrosión.

Los cálculos se obtienen utilizando las técnicas electroquímicas: Voltametría cíclica y Espectroscopia de impedancia. Estas técnicas se desarrollan en dos escenarios: el primero, para condiciones ideales (disolución directa actuando en el electrodo de trabajo) y en segundo lugar, en probetas de hormigón saturadas por las disoluciones. El control y la ejecución de las mediciones se realiza por medio del potencióstato/galvanostato digital AUTOLAB, perteneciente a la empresa METROHM AUTOLAB, el cual a su vez contiene el software NOVA para el registro y análisis de datos.

En el desarrollo de los diferentes experimentos, se preparan muestras de 500ml de agua destilada, con concentración de 0.1M de sulfatos a pH 7, 9, 11 y 13. Igualmente se analiza el desempeño de los inhibidores, disponiendo muestras con las mismas características mencionadas anteriormente, incorporando un 7‰ (del peso de la disolución) de cada inhibidor. En total se obtienen 16 disoluciones, las cuales son ensayadas para tres electrodos de trabajo en disoluciones, dando como resultado un total de 48 ensayos experimentales para cada técnica. En los ensayos con probetas de hormigón armado se presentan 8 muestras, sometidas a saturación por las diferentes disoluciones con pH 11. Cada probeta es ensayada en dos veces, resultando un total de 16 experimentos por cada técnica.

Los resultados para la técnica de Voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en disoluciones, indican que los tres tipos de inhibidores tienen efecto en la disminución de la tasa de corrosión, destacándose la acción del inhibidor Acido Sebácico, que reduce la velocidad de corrosión, en promedio, para todos los pH un 49.44%.

Los resultados de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en probetas, indican nuevamente que las tasas de corrosión son menores bajo la influencia de los inhibidores, aunque es preciso mencionar que las tasas de corrosión para todos los ensayos están por debajo de 0.001 mm/año, lo que se puede tomar como valores intrascendentes. Nuevamente el inhibidor que mayor atenuación tiene ante los efectos de corrosión es el Acido Sebácico con reducción de 46.2% para pH 11.

Aunque las dos técnicas son teóricamente diferentes (voltametría cíclica-corriente continua; espectroscopia de impedancia-corriente alterna), las diferencias en los resultados de velocidad de corrosión, para los ensayos en disolución son en promedio  $\pm 0.20$  mm/año, un valor muy aceptable si de comparación se habla. Mientras que los resultados en los ensayos de probetas tienen una diferencia de  $\pm 0.02$  mm/año, lo que equivale a una discrepancia imperceptible. Esto permite concluir que las dos técnicas son válidas para la medición de la velocidad de corrosión en modelaciones de estructuras de hormigón armado.

## OBJETIVOS

- Analizar y evaluar la velocidad de corrosión en armaduras de hormigón armado, sometidas a sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), para diferentes pH, mediante las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia.
- Analizar y evaluar la influencia de los inhibidores: Acido Aminobenzoico ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ ), Acido Aminoundecanoico ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ ) y Acido Sebácico ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ), en la velocidad de corrosión en armaduras de hormigón armado, sometidas a sulfatos, para diferentes pH, mediante las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia.
- Analizar y evaluar la influencia del pH en la velocidad de corrosión, para cada técnica, en el escenario de las disoluciones.
- Comparar los resultados de las pruebas sometidas a sustancias sulfatadas, con y sin inhibidor, para cada técnica, en disoluciones y en probetas de hormigón armado.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Definición .....	1
1.2. Antecedentes .....	2
1.3. Costos económicos .....	3
1.4. Interacción acero-hormigón .....	4
1.4.1. Antecedentes .....	4
1.4.2. Interfaz acero-hormigón .....	5
1.5. Naturaleza electroquímica de la corrosión .....	7
1.6. Causas de la corrosión en las armaduras .....	9
1.6.1. Carbonatación.....	10
1.6.1.1. Prueba de Fenoltaleína para medición de profundidades de carbonatación .....	16
1.6.2. Iones sulfato.....	17
1.6.2.1. Aspectos generales .....	16
1.6.2.2. Acción corrosiva .....	19
1.7. Velocidad de Corrosión .....	22
1.7.1. Factores acelerantes de la corrosión .....	24
1.8. Protección por inhibidores.....	28
1.8.1. Definición e importancia.....	28
1.8.2. Tipos de inhibidores.....	29
1.8.3. Medición de eficacia de inhibidores.....	33
1.9. Técnicas electroquímicas a aplicarse.....	33
1.9.1. Voltametría cíclica con y sin electrodo rotatorio (RDE).....	33
1.9.2. Espectroscopia de impedancia.....	38
1.9.2.1. Doble capa eléctrica .....	39
1.9.2.2. Circuito equivalente .....	40
1.9.2.3. Espectros de impedancia.....	42
1.9.3. Ventajas y desventajas éntrelos métodos electroquímicos de corriente continua (voltametría cíclica) y corriente alterna (espectroscopia de impedancia).....	44
1.10. Aspectos normativos .....	45
2. METODOLOGÍA .....	46

2.1.	Ensayos de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en disoluciones .....	46
2.1.1.	Notas .....	47
2.1.2.	Equipos.....	47
2.1.3.	Caracterización eléctrica del equipo electrónico de medida .....	53
2.1.4.	Materiales .....	53
2.1.5.	Procedimiento .....	54
2.2.	Ensayos de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en probetas de hormigón armado .....	57
2.2.1.	Notas .....	57
2.2.2.	Equipos.....	57
2.2.3.	Caracterización eléctrica del equipo electrónico de medida .....	59
2.2.4.	Materiales .....	59
2.2.5.	Procedimiento .....	60
3.	RESULTADOS.....	60
3.1.	Resultado de voltametría cíclica en disoluciones .....	60
3.1.1.	Notas .....	66
3.2.	Resultado de espectroscopia de impedancia en disoluciones .....	67
3.2.1.	Notas .....	70
3.3.	Resultado de voltametría cíclica en probetas .....	70
3.3.1.	Notas .....	72
3.4.	Resultado de espectroscopia de impedancia en probetas .....	73
3.4.1.	Notas .....	74
4.	CONCLUSIONES .....	75
5.	LISTA DE FIGURAS .....	78
6.	LISTA DE TABLAS .....	81
7.	REFERENCIAS .....	83
8.	ANEXOS.....	86
8.1.	Curvas voltametría cíclica en soluciones .....	86
8.2.	Curvas voltametría cíclica en probetas .....	110
8.3.	Curvas espectroscopia de impedancia en probetas .....	117

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Definición

La corrosión puede ser definida de la siguiente manera:

- Para la ASTM (American Society for Testing and Materials) es el deterioro de un material, generalmente un metal, que resulta de una reacción química o electroquímica con su entorno<sup>1</sup>.
- Para las normas ISO (International Organization for Standardization) es la interacción fisicoquímica entre un metal y su entorno que produce modificaciones en las propiedades del metal y que puede conducir a una degradación significativa de la función del metal, del medio o del sistema técnico del cual ambos forman parte<sup>2</sup>.

Los dos significados aportados por las normas son tomados como válidos para el desarrollo del este documento.

Es importante tener en cuenta como punto de partida, que este fenómeno sólo ocurre en presencia de un electrólito, ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas estas anódicas y catódicas: una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal.

De forma generalizada la corrosión:

- Es manifestación de la tendencia hacia un equilibrio termodinámico.
- Se trata de un fenómeno de superficie, pues incluso los casos de corrosión interna se inician en la superficie.
- A temperatura ambiente o moderada siempre es de naturaleza electroquímica, implicando la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica<sup>3</sup>.



## 1.2. Antecedentes

Los comienzos del estudio electroquímico de la corrosión se dan alrededor del año 1824, cuando el químico británico Humphry Davy, quien fue mentor de Michael Faraday, demostró que cuando dos metales diferentes sumergidos en el agua, se conectan eléctricamente, la corrosión de uno se acelera mientras que el otro recibe un grado de protección. De este trabajo surge la idea de proteger los fondos de cobre de los barcos, mediante la fijación de placas de hierro o zinc, este es uno de los primeros ejemplos de práctica protección catódica.

En 1830 De la Rive, comprobó diferencias en la velocidad de disolución del cinc en ácido sulfúrico según la pureza del metal y observó que el  $H_2$  se producía solo sobre determinados puntos. Pensó que las impurezas ejercían el papel de pequeños cátodos y determinó en qué medida la adición de elementos aleantes aceleraban la velocidad de corrosión en el cinc. Pocos años más tarde entre 1834-1840 las investigaciones de Faraday dieron a conocer la relación cuantitativa entre la corriente eléctrica y la acción química; esto es, que 96500 Coulombios (1 Faraday) transforman o disuelven a un equivalente gramo<sup>4-5</sup>.

Las primeras ideas electroquímicas de corrosión quedaron olvidadas en cierto modo, hasta que en 1926 el químico británico Ulick Richardson Evans, publica el resultado de sus investigaciones con gotas salinas depositadas sobre placas horizontales de hierro recién lijadas; demostrando la existencia de zonas superficiales con diferentes características, que en presencia de ciertos indicadores, fenolftaleína y ferrocianuro, exhibían un anillo periférico rosa contrastando con un círculo central azul. El círculo rosa se identificó como la región catódica, más aireada, donde ocurre la reducción de oxígeno para dar  $OH^-$  y el círculo azul interior se identificó como la región anódica, de disolución del metal.

En 1932, el Dr. Thomas Percy Hoar y Ulick Richardson Evans, pusieron de manifiesto, esta vez de modo cuantitativo, la naturaleza electroquímica de la corrosión acuosa, al medir con un miliamperímetro la corriente eléctrica que

pasaba entre la zona anódica y catódica de una pila de corrosión y comprobar la verificación de la ley de Faraday<sup>4-5</sup>.

En 1938, Wagner y Traud elaboraron la teoría de los electrodos mixtos, sentando las bases matemáticas para la medida electroquímica de la velocidad de corrosión<sup>6</sup>. En 1957, M. Stern y A. L. Geary, simplificaron el tratamiento de Wagner y Traud, proponiendo un método rápido, cuantitativo y no destructivo de medida de la velocidad de corrosión<sup>7</sup>.

Establecida las bases teóricas para determinar la velocidad de corrosión, se procede al desarrollo de técnicas de medición electroquímicas de extrema sensibilidad.

### **1.3. Costos económicos**

Evaluaciones llevadas a cabo por comités de expertos en corrosión y protección contra la corrosión, fijan las pérdidas anuales causadas por la corrosión en países industrializados y en vía de desarrollo, en torno al 3.5% del producto interno bruto (PIB) de un país. Así mismo entre 1/4 - 1/3 de la producción mundial de acero se utiliza para la reposición de las estructuras metálicas deterioradas<sup>8</sup>.

Datos sumamente preocupantes y más aun cuando las soluciones técnicas para evitar o mitigar este fenómeno, están a la disposición de la comunidad, donde, la aplicación correcta de los procedimientos y conocimientos ya adquiridos pueden reducir en un 22.7% las pérdidas producidas por los efectos de la corrosión<sup>8</sup>.

A continuación en figura 1, se muestran los costos correspondiente por problemas de corrosión con respecto al 3.5% del (PIB) para diferentes países en el año 2011.

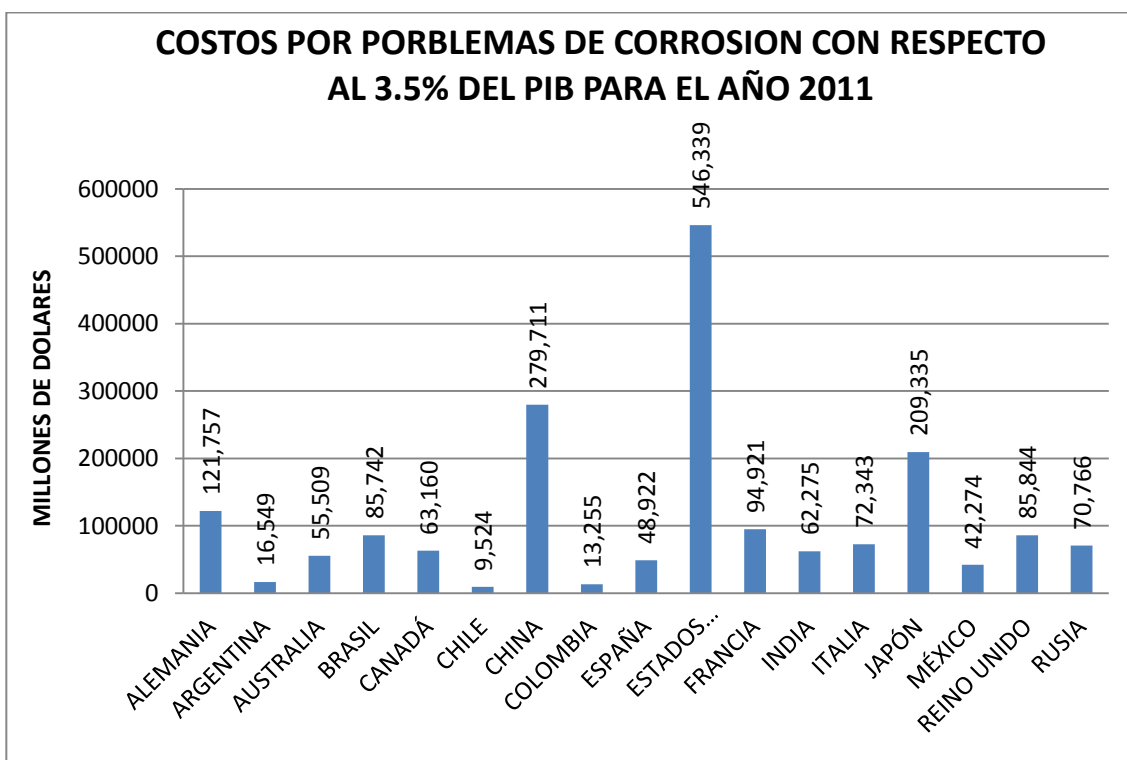


Figura 1. Costos por problemas de corrosión con respecto al 3.5% del PIB para el año 2011. Fuente: elaboración propia.

Algunas recomendaciones para el mejoramiento los efectos de la corrosión son:

- Es necesario ampliar y mejorar la difusión desconocimientos en corrosión y prevención de la corrosión.
- Incrementar la conciencia acerca de los significativos costos de la corrosión y de los ahorros potenciales que se podrían lograr.
- Mejorar las prácticas de diseño constructivo utilizando materiales conocidos.
- Desarrollar métodos avanzados de predicción de vida en servicio y de desempeño.
- Mejorar la tecnología de la corrosión a través de investigación, desarrollo e implementación.

#### 1.4. Interacción acero-hormigón

### 1.4.1. Antecedentes

A continuación en la tabla 1 se presenta una reseña histórica de la evolución del hormigón.

EDAD	AVANCES ESENCIALES
ANTIGUA	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Los egipcios usaban como material cementante yeso calcinado impuro.</li> <li>* Los griegos y los romanos utilizaron caliza calcinada primero y luego aprendieron a mezclar cal con agua, arena y piedra triturada o ladrillo y tejas quebradas, lo que constituyó el primer hormigón de la historia.</li> <li>* Para construcciones sujetas a la acción del agua, los romanos mezclaban cal con ceniza volcánica o tejas de arcilla quemada, finamente trituradas.</li> </ul>
MEDIA	* Disminución general de la calidad y uso del hormigón. Las construcciones se hacían solamente de roca
SIGLO XVII	<ul style="list-style-type: none"> <li>* En 1756 John Smeaton fue comisionado para construir el faro de Eddystone en Inglaterra y descubrió que el mejor mortero se obtenía cuando se mezclaba puzolana con calizas de alto contenido arcilloso, surgiendo así la cal hidráulica.</li> <li>* Se desarrollaron otros cementos hidráulicos con la propiedad de fraguar y endurecer en presencia del agua.</li> </ul>
SIGLO XIX	<ul style="list-style-type: none"> <li>* En 1824 Joseph Aspdin registró la patente del cemento portland, obteniéndolo en un horno, a partir de una mezcla de arcilla y caliza dura calentada hasta la eliminación del CO<sub>2</sub> y finamente triturada.</li> <li>* En 1845 Issac Johnson obtuvo el prototipo del cemento moderno quemando una mezcla de arcilla y caliza hasta semifusión, con lo que provocó la reacción necesaria para la formación de un compuesto cementante.</li> <li>* En 1861 los franceses Monier y Coignet utilizaron, por primera vez, el hormigón armado como material de construcción.</li> <li>* Hacia finales del siglo se extiende el uso del hormigón armado por Europa y Estados Unidos.</li> <li>* En España D. Jose Eugenio Ribera construye a partir de 1897 numerosas obras de hormigón armado.</li> </ul>
SIGLO XX	<ul style="list-style-type: none"> <li>* En 1902 se realiza la primera construcción de hormigón armado en México.</li> <li>* D. Juan Manuel de Zafra realiza obras singulares, como el embarcadero de Cala en Sevilla o los puentes de Vélez e inaugura en España la enseñanza del hormigón armado como asignatura en la Escuela de Caminos en el curso 1910-1911.</li> <li>* En 1928 Eugene Freyssinet, en Francia, empezó a usar alambres de acero de alta resistencia intencionalmente tensionados, desarrollando el hormigón pretensado.</li> <li>* En 1940 se produce la transición del hormigón artesanal al industrializado (uso de aditivos, sustitución de los materiales que constituyen las materias primas en la fabricación del cemento e introducción de nuevas tecnologías de fabricación). Se amplía el uso del hormigón pretensado a situaciones extremas, empleándolo en nuevos diseños estructurales.</li> <li>* Comienzan a hacerse patentes los procesos de deterioro del hormigón.</li> <li>* A partir de 1960 se multiplican los casos de deterioro en ciertas estructuras de hormigón armado debidos a la corrosión de los refuerzos.</li> <li>* Últimamente, se ha incrementado el interés por el estudio de la corrosión de las estructuras de hormigón armado, como demuestran el número progresivamente creciente de publicaciones técnicas</li> </ul>

Tabla 1. Reseña histórica de la evolución del hormigón armado. Fuente: J. A. González-Fernández, J. M. Miranda-Vidales: Corrosión en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnóstico y prevención.

### 1.4.2. Interfaz Acero- Hormigón

El hormigón armado, además de aportar unas prestaciones mecánicas muy amplias, ha demostrado poseer una durabilidad adecuada para la mayoría de los usos a los que se le destina. Esta durabilidad de las estructuras de

hormigón armado es el resultado de la acción protectora, de doble naturaleza, que el hormigón ejerce sobre el acero:

- El recubrimiento, representa una barrera física que separa el metal del contacto con las atmosfera. El espesor del recubrimiento y su permeabilidad son los factores que controlan la eficacia de esta barrera.
- En la interfaz acero-hormigón se forma una capa pasivante, autorregenerable, de muy pequeño espesor, en torno a  $10\text{nm}^9$ , debida a un proceso de naturaleza esencialmente electroquímica, basado en la elevada alcalinidad del hormigón, usualmente en la región de pH 12.5 – 13.5 y en la existencia de un potencial electroquímico apropiado<sup>10</sup>.

El acero de este modo permanecerá pasivo indefinidamente, a menos que se produzca una disminución del valor del pH, necesariamente para iniciar la destrucción del estado pasivo.

Cuando el cemento se mezcla con el agua, sus distintos componentes se hidratan formando un conglomerado sólido, constituido por las fases hidratadas del cemento y una fase acuosa que proviene del exceso de agua de amasado necesaria para la mezcla adecuada de todos sus componentes. El hormigón resulta pues, un sólido compacto y denso, pero poroso. La red de poros es un entramado de canales y capilares no siempre comunicados entre sí, pero que permite que el hormigón presente una cierta permeabilidad a los líquidos y los gases. Así, aunque el recubrimiento de las armaduras supone una barrera física, esta es permeable en cierta medida y permite el acceso de elementos agresivos hasta el acero<sup>11</sup> (ver figura 2).

En cuanto a la alcalinidad del hormigón, es debida, principalmente, al hidróxido de calcio que se forma durante la hidratación de los silicatos del cemento y a los álcalis que pueden estar incorporados como sulfatos en el clinker<sup>11</sup>. Estas sustancias sitúan al pH de la fase acuosa contenida en los poros en valores entre 12.5 y 13.5, es decir en el extremo más alcalino de la escala de pH.

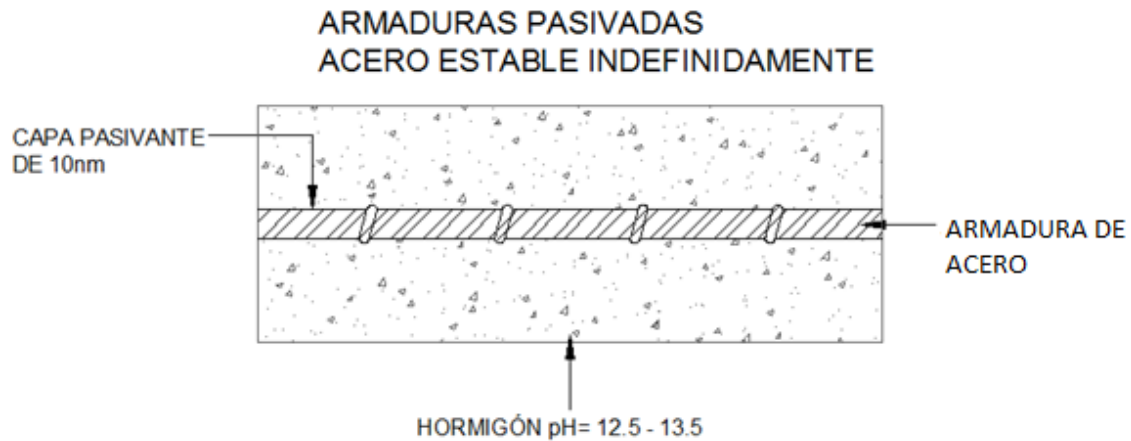


Figura 2. Estado natural de la armadura en el hormigón. Fuente: P. Garcés-Terradillos, M. A. Climent-Llorca, E. Zornoza-Gómez: Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado.

### 1.5. Naturaleza electroquímica de la corrosión<sup>12</sup>

La destrucción de la capa pasivante y el ataque del metal se efectúan por un mecanismo de pilas electroquímicas que necesita la conjunción de ciertas condiciones o factores desencadenantes, como lo son el oxígeno y el agua. La corrosión electroquímica implica la existencia de un ánodo, de un cátodo y de un electrolito para construir una pila.

En el ánodo se desarrolla la disolución-oxidación del metal:



En un medio neutro o alcalino, los electrodos liberados por la reacción anódica son consumidos en el cátodo por reducción del oxígeno.



La conexión eléctrica entre ánodo y cátodo, situados en la superficie del metal, está garantizada por la alta conductividad eléctrica del metal, que permite el paso de electrones. Mientras que el medio electrolítico asegura el transporte de iones por difusión y cierra el circuito de la pila (ver figura 3).

Los iones  $Fe^{2+}$  reaccionan con los iones  $OH^{-}$  para formar el hidróxido de hierro, ligeramente soluble:



Las reacciones prosiguen en presencia del oxígeno para dar  $Fe(OH)_3$  y  $Fe_2O_3$ , donde una lenta oxidación conduce a la formación de óxidos hidratados  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  (geotita y lepidocrocita) y a la magnetita  $Fe_3O_4$ . La herrumbre está formada de una mezcla de estos tres constituyentes.

La corriente de corrosión que se desarrolla entre el ánodo y el cátodo está controlada bien por la polarización anódica, bien por la polarización catódica o bien por la caída del potencial que depende de la resistividad del medio. El oxígeno y el agua están implicados en la reacción catódica. Además si la capa pasiva es destruida, la corrosión no se propaga cuando el hormigón está seco o inmerso totalmente en agua.

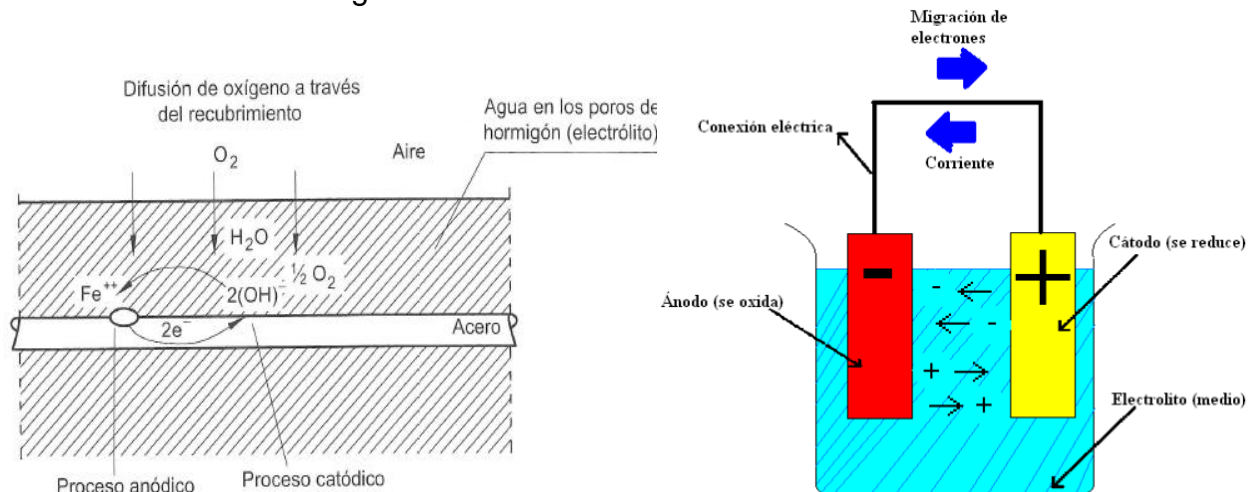


Figura 3. Formación de la pila de corrosión en estructuras de hormigón armado. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

Debido a que la uniformidad perfecta de un material metálico no se alcanza nunca y las pluralidades son inevitables, al crear diferencias de potencial electroquímico entre distintas zonas de una superficie metálica, facilitan la distribución de la superficie en áreas anódicas y catódicas, que serán sede de las dos semireacciones que componen el proceso de corrosión. Las posibilidades de origen de pilas de corrosión, por variaciones del metal, entonces son múltiples y en último término, la corrosión es consecuencia de

tales variaciones, bien del material metálico, bien del medio o generadas por la interacción de estos.

### 1.6. Causas de la corrosión de las armaduras

En la inmensa mayoría de las veces, la pérdida de la pasividad de las armaduras de hormigón se debe a los siguientes factores desencadenantes:

- La carbonatación del hormigón, es decir, la reacción del dióxido de carbono de la atmosfera con las sustancias alcalinas de la solución de poros y con los componentes hidratados del hormigón, que produce un descenso del pH del hormigón por debajo de un valor crítico, no bien definido, que algunos autores lo sitúan en 9<sup>13</sup>.
- La presencia de iones despasivantes, esencialmente cloruros y sulfatos, superando un determinado umbral denominado crítico, necesario para romper localmente las capas pasivantes. *Para efectos del desarrollo de este documento, el enfoque de iones despasivantes está ubicado en los sulfatos, más exactamente en los ataques por sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).*

Sin embargo, la reducción del pH debido a la carbonatación del hormigón o a la superación del un umbral crítico de sulfatos no es causa suficiente para que la corrosión se desarrolle a velocidades apreciables. En efecto, si bien los factores desencadenantes proporcionan las condiciones termodinámicas necesarias para provocar la corrosión en estado activo, la cinética del ataque depende de otros factores: la humedad y la disponibilidad de oxígeno. Sin la presencia simultánea de estos dos factores resulta imposible la corrosión electroquímica y sin una cantidad mínima, esta no puede desarrollarse a velocidades apreciables. En las figura 3 y 4, se muestra de forma esquemática los factores desencadenaste y condicionantes de la corrosión y sus efectos en las armaduras.



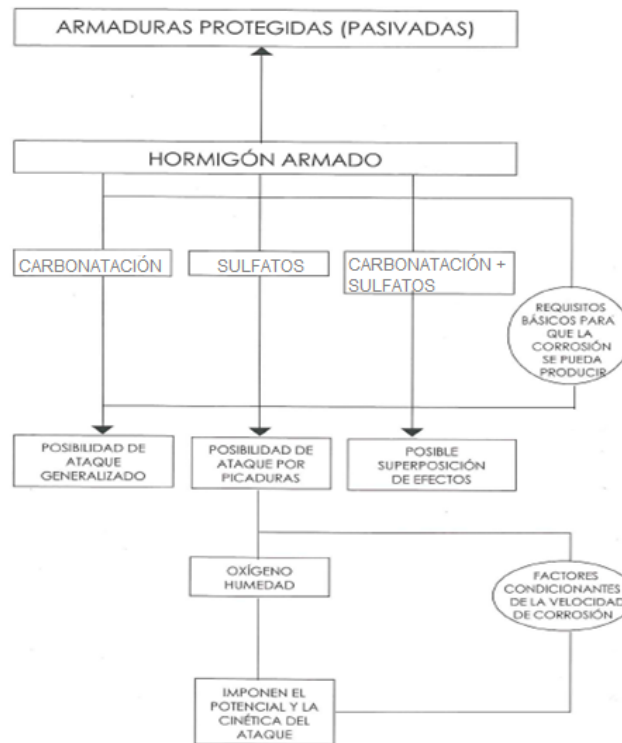


Figura 4. Factores desencadenantes y condicionantes de la corrosión de las armaduras en estructuras de hormigón armado. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.



Figura 5. Tipos de corrosión de armaduras y factores que la provocan. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

### 1.6.1. Carbonatación<sup>14-15</sup>

La carbonatación de los compuestos hidratados del cemento por el dióxido de carbono que contiene el aire reduce el pH de la disolución de poros del hormigón a un valor tal que la capa pasivante del acero deja de ser estable. La

película se destruye y la corrosión puede entonces desarrollarse en un medio aireado y húmedo.

Para tener más claridad del tema es necesario conocer los diagramas de equilibrio de Pourbaix, los cuales relacionan el pH Vs el potencial del metal en relación a una disolución de sus sales. En estos diagramas intervienen las reacciones que implican todos los compuestos susceptibles de formarse. El diagrama para el hierro puede observarse en la figura 6.

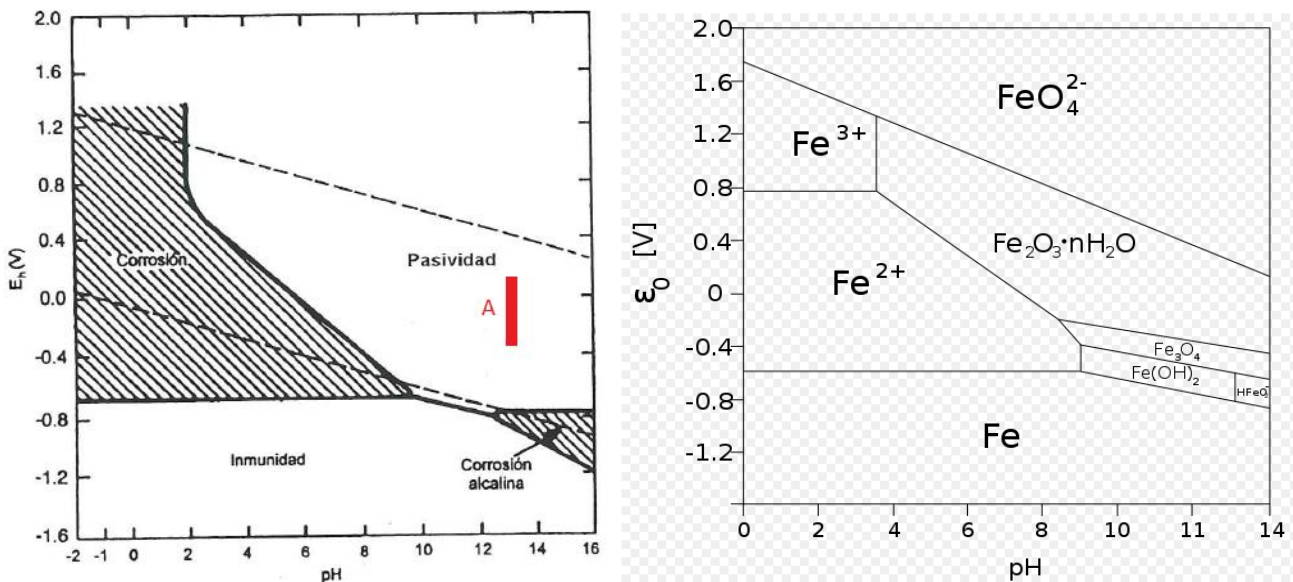


Figura 6. Diagrama de Pourbaix del Fe a 25°C. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

Los diagramas de Pourbaix, establecen para cada metal las condiciones de pH y de potencial en las que el metal se corroe, se pasiva o permanece inmune. El estado definido como pasividad, supone que el metal se recubre de una capa de óxidos, transparente, imperceptible y que actúa de barrera impidiendo la posterior oxidación (capa pasivante). El estado inmune supone que el metal no se corroe al no darse las condiciones termodinámicas para ello.

Para estructuras de hormigón armado, expuestas en el aire, en condiciones normales, las medidas del potencial de corrosión dan resultados que van desde -200mV hasta +100mV (Vs electrodo de referencia de calomelanos saturado, ECS), para un pH 13, este se sitúa en la parte de pasivación establecido por el

diagrama de Pourbaix, tal como se representa en la banda A de la figura 6. El análisis de la capa pasiva muestra que el acero embebido en el hormigón está efectivamente recubierto por una fina película de una disolución sólida de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  donde el espesor varía entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1} \mu\text{m}^{(16)}$ . Cuando la capa pasivante se destruye es que la corrosión se está desarrollando y el potencial evoluciona hacia valores más negativos. Finalmente, es necesario resaltar que no solo es necesario considerar si un metal dado se corroe o no, sino también la *velocidad de corrosión* a la que lo hace, ya que, la corrosión puede proceder tan lentamente que a efectos de la vida útil, sea despreciable.

Los diagramas de Pourbaix no permiten medir la velocidad de corrosión pero nos dan información importante como:

- Conocer la dirección espontánea de las reacciones.
- Estimar los estados de equilibrio a los que se tiende, es decir, la naturaleza de los productos de corrosión.
- Predecir los cambios ambientales que pueden evitar o reducir la corrosión.

Basados en los datos del diagrama de Pouverbaix, si el hierro se encontrase en la zona de corrosión, se puede recurrir a tres procedimientos para mitigar este proceso<sup>21</sup>:

- Forzar la penetración a la zona de inmunidad, lo que se consigue aportando electrones al acero para que haga de cátodo. Esto constituye el fundamento de la protección catódica.
- Mantenerlo en la zona de pasivación, lo que se consigue convirtiendo la pieza a proteger en el ánodo de una célula electrolítica, en presencia de un oxidante que haga posible la transición actividad-pasividad, más conocido como protección anódica.
- Elevar el pH de la solución y cuidar, al mismo tiempo, que el medio resulte lo suficientemente oxidante para permanecer en la zona de pasivación (evitando la zona de corrosión a pH elevados). Este es el fundamento de la protección conferida por el hormigón a las armaduras de acero.

Ahora bien, el hormigón es un material poroso que permite la penetración a su interior del dióxido de carbono del aire a través de los poros. Cuando esto sucede se produce la reacción del  $CO_2$  con la fase líquida intersticial saturada de hidróxido de calcio del hormigón y de los compuestos hidratados del cemento en equilibrio con dicha fase líquida (ver figura 7)<sup>17</sup>. En términos muy simplificados, la reacción para la fase acuosa se puede escribir:



Cuando todo el  $Ca(OH)_2$ ,  $Na(OH)$  y  $K(OH)$  presentes en e los poros ha sido carbonatado, el pH comienza a descender. Al mismo tiempo los silicatos de calcio también reaccionan con el  $CO_2$  del aire. Tan pronto como todo el cemento endurecido ha sido completamente carbonatado, se mide un pH menor a 9. Como consecuencia inmediata, las armaduras pasan del estado pasivo a la zona de corrosión del diagrama de Pourbaix.

En la figura 8<sup>18</sup> se muestra un modelo simplificado para la carbonatación del hormigón. Allí podemos observar claramente que a mayor distancia desde la superficie de hormigón, mayor pH y menos concentración de  $CO_2$ .

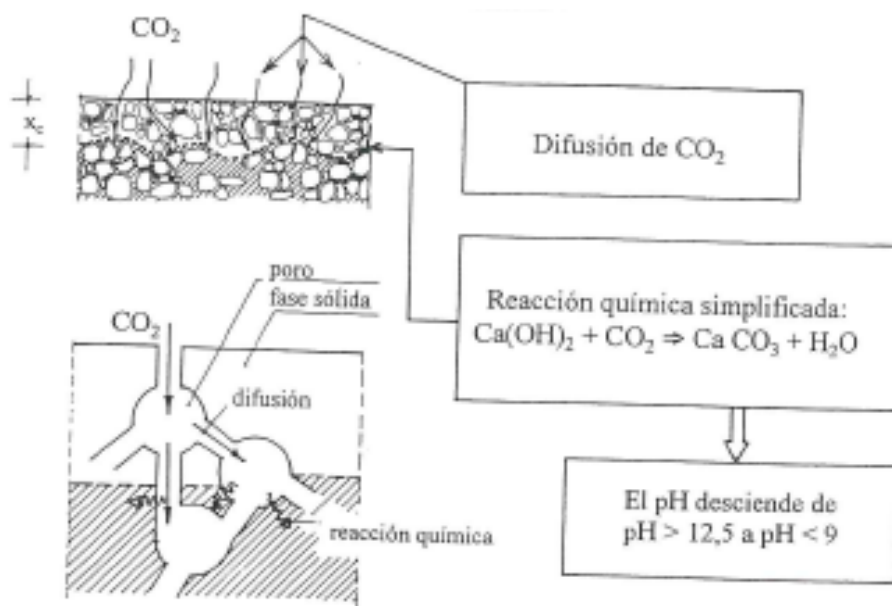


Figura 7. Proceso de carbonatación del hormigón. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

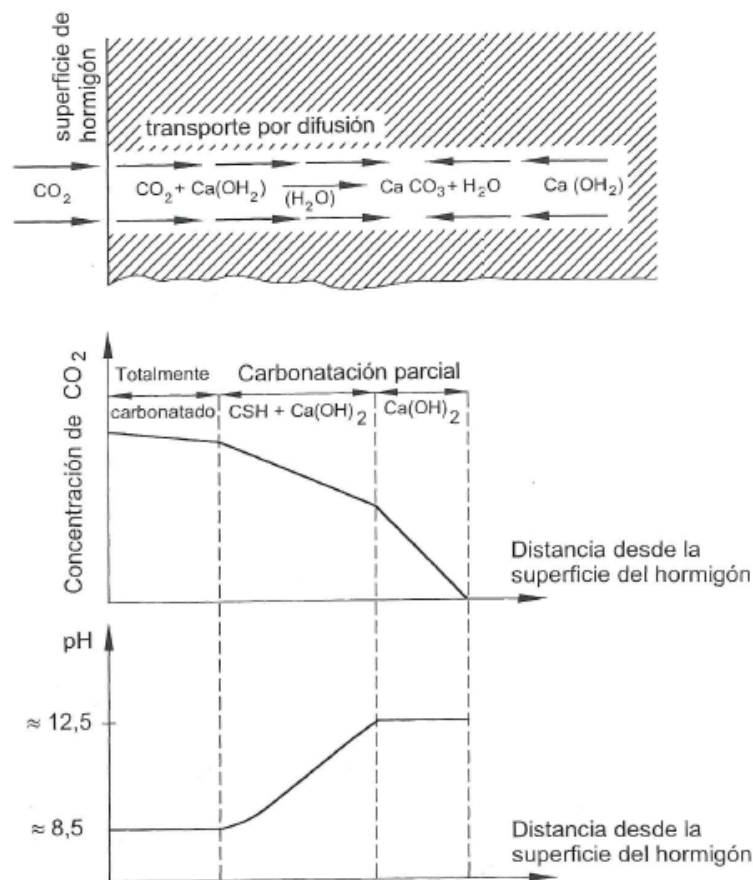


Figura 8. Modelo simplificado para la carbonatación del hormigón. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

El desarrollo de la carbonatación depende en gran medida de diversos factores, entre los que se pueden enumerar los siguientes: contenido de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, permeabilidad del hormigón, cantidad de sustancia carbonatable (contenido de cemento y tipo de cemento) y humedad relativa del ambiente.

La carbonatación se produce para concentraciones de  $\text{CO}_2$  muy bajas, del orden de 0.03% en volumen<sup>19</sup>, que es una concentración habitual en zonas rurales, mientras que la concentración para zonas urbanas es alrededor de 0.1%.

El aumento de la relación agua cemento favorece el proceso de carbonatación, al proporcionar hormigones más permeables y con mayor resistencia. Como

ejemplo, un hormigón con relación a/c de 0.7 presenta una profundidad de carbonatación del orden del doble que un hormigón con relación a/c de 0.5 (ver figura 9).

Humedades relativas entre el 40 y el 70% favorecen al máximo la reacción de carbonatación; humedades superiores al 80% dificultan la difusión de CO<sub>2</sub>, siendo muy difícil que esta se produzca en hormigones completamente saturados. En hormigones muy secos el CO<sub>2</sub> encuentra mucha dificultad para reaccionar sin la presencia de humedad (ver figura 10).

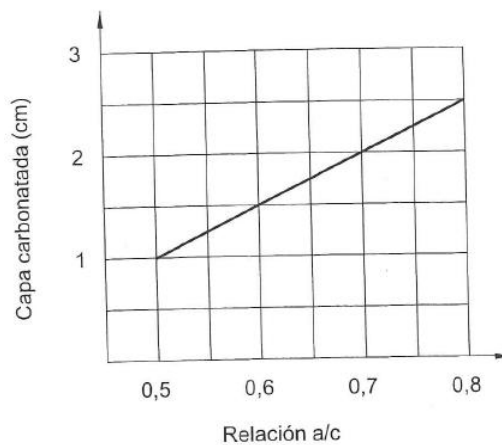


Figura 9. Influencia de la relación a/c en la velocidad de carbonatación del hormigón. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

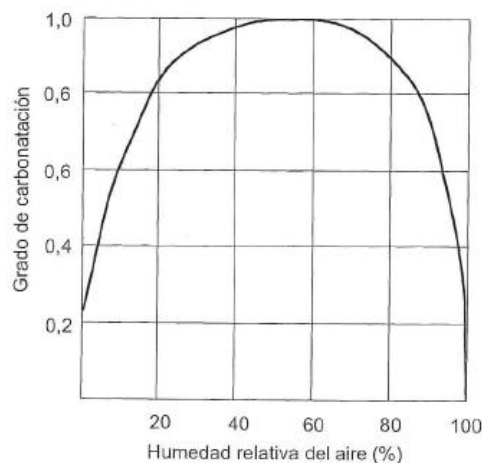


Figura 10. Influencia de la humedad relativa en la velocidad de carbonatación del hormigón. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

Esta comprobado que la resistencia a compresión del hormigón es inversamente proporcional a la profundidad de carbonatación, es decir a mayor resistencia del hormigón menor profundidad de carbonatación (ver figura 11).

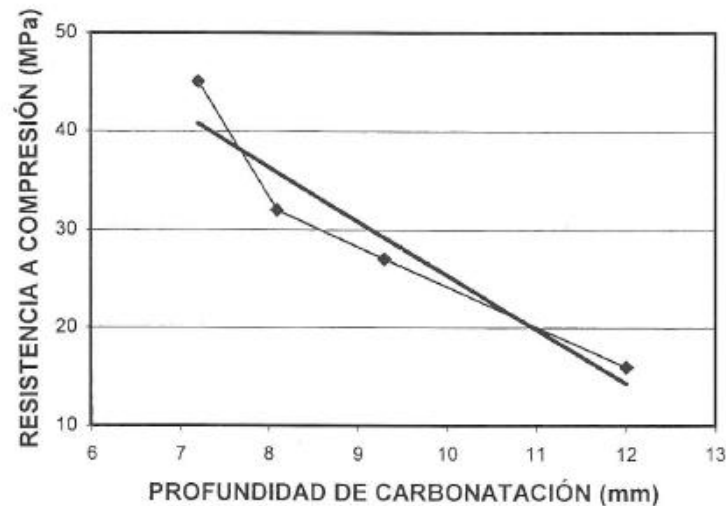


Figura11. Influencia de la resistencia a compresión del hormigón en su velocidad de carbonatación.

Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

#### 1.6.1.1. Prueba de Fenolftaleína para medición de profundidades de carbonatación.

La Fenolftaleína es un compuesto químico inorgánico que se obtiene por reacción del fenol ( $C_6H_5OH$ ) y el anhídrido ftálico ( $C_8H_4O_3$ ), en presencia de ácido sulfúrico. Es muy útil para detectar la profundidad de carbonatación del hormigón en las construcciones.

Cuando se aplica la fenolftaleína a un trozo de hormigón recién extraído o a una superficie recién expuesta, podremos determinar fácilmente que porción del hormigón no está carbonatada, ya que esta porción se teñirá de un color rosa-fucsia intenso, no así la parte carbonatada, que generalmente presenta el aspecto de hormigón humedecido solamente. Cabe indicar que el caso extraordinario de que el hormigón haya estado expuesto a algún ácido o que debido a fenómenos externos haya disminuido mucho su PH, el hormigón se teñirá de naranja.



La solución indicadora que se utiliza es una solución al 1% de fenolftaleína en alcohol; este es el tipo de solución que se debe utilizar en las pruebas, se puede realizar por rociado o por aplicación con gotero. En la figura 12 se puede apreciar algunos ejemplos de testigos de hormigón sometidos a fenolftaleína.

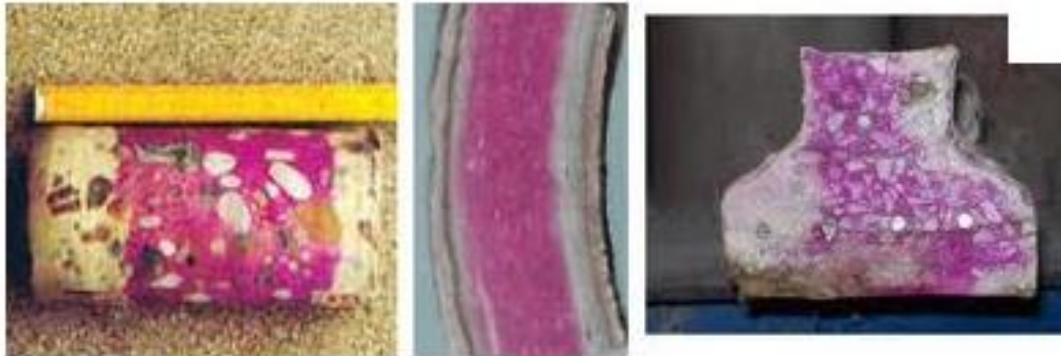


Figura12. Testigos de hormigón sometidos a fenolftaleína. Fuente: <http://civilgeeks.com>.

## 1.6.2. Iones sulfato

### 1.6.2.1. Aspectos generales

Los sulfatos son las sales del ácido sulfúrico que contienen como unidad común un átomo de azufre en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno. Las sales de sulfato contienen el anión  $\text{SO}_4^{2-}$ .

La presencia de iones despasivantes de sulfato, en cantidades suficientes, es otro de los factores desencadenantes de la corrosión. Estos son capaces de romper localmente la capa de pasivación desencadenando la corrosión por picaduras. De esta manera se forma una celda de corrosión con una zona catódica en la cual se da el proceso de reducción y un área pequeña anódica (la picadura) donde se oxida el acero.

El ataque por sulfatos al hormigón se debe a<sup>19</sup>:

- La reacción química del hidróxido de calcio (cal libre), que forma sulfato de calcio (yeso).



- La combinación del yeso con el aluminato de calcio hidratado para formar sulfoaluminato de calcio (etringita).

Ambas reacciones producen un aumento del orden del 18% en el volumen sólido y a la segunda, además, se le atribuyen las expansiones, rupturas y ablandamiento del hormigón causadas por el sulfato. El ataque de sulfatos no sólo produce degradación por expansión y fisuración; sino también, una reducción en la resistencia mecánica debido a la pérdida de cohesión en la pasta de cemento, con pérdida de adherencia entre la pasta y las partículas del agregado. El deterioro comienza en las aristas y esquinas agudas, siguiendo una fisuración que astilla al hormigón y lo reduce a una condición friable y blanda<sup>20</sup>.

Entre los sulfatos de origen natural se mencionan suelos orgánicos, suelos que contengan turbas, suelos arcillosos o aguas freáticas de estos mismos suelos, que pueden producir sales sulfatadas. Los sulfatos de origen natural en forma de sales más agresivas son el sulfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{SO}_4$ ), el sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ , o yeso), el sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ), *el sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )*. *Para esta investigación, los ensayos son realizados bajo la influencia del sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )*.

Otra fuente natural de sulfatos, es el agua de mar, que aparte de contener sales de sulfatos, está compuesta de otras sales, cuya acción química de conjunto puede ser sumamente agresiva con el hormigón. Entre las sales disueltas más comunes en el agua de mar están: Cloruro de Sodio ( $\text{NaCl}$ ), cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ), sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ), sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ), cloruro de potasio ( $\text{KCl}$ ), y sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

Entre los factores que más contribuyen con la acción expansiva de los sulfatos, se encuentran los siguientes<sup>19</sup>:

- Las condiciones de exposición del hormigón.
- La presencia de humedad.
- La permeabilidad del hormigón, que influye en la velocidad de transporte de los iones sulfato.

- La descomposición del hormigón, principalmente el tipo y cantidad de cemento (Contenido de aluminato de calcio  $C_3A$ ).

El ataque por sulfatos ocurre por la formación de productos sólidos de la reacción los cuales tienen un volumen mayor que el que ellos reemplazan. Esto causa una fuerza expansiva que rompe el hormigón, especialmente cuando grandes cantidades de solución salina penetran en la masa de hormigón.

Los sulfatos de sodio reaccionan con el aluminato de calcio hidratado para producir etringita con aumento de volumen. Igualmente reaccionan con el hidróxido de calcio para producir yeso cuyo volumen es el doble del de los sólidos iniciales.

#### **1.6.2.2. Acción corrosiva**

El hormigón que está expuesto a sulfatos, usualmente en el suelo o en aguas freáticas, puede desintegrarse en sólo unos pocos años debido a una reacción física o química, o ambas. El hormigón sometido a suelos secos conteniendo sulfatos, no es atacado. Pero puede ocurrir desintegración severa si el hormigón inapropiadamente proporcionado es expuesto a agua que contiene sulfatos disueltos, o a alternancias frecuentes de mojado y secado por las aguas con sulfatos. Las sales de sulfato en solución ingresan al hormigón y atacan a los materiales cementantes. Si la evaporación tiene lugar en la superficie expuesta al aire, los iones de sulfato pueden concentrarse cerca a la superficie e incrementar el potencial capaz de originar deterioro.

El Umbral crítico de las soluciones con contenido de sulfatos, para producir condiciones severas en procesos de corrosión en el hormigón armado, esta establecido por la Normas ACI201.2R y NTP-E.O60 de la siguiente manera (ver tabla 2)<sup>19</sup>:

Severidad de la potencial exposición	Sulfato soluble en agua (SO <sub>4</sub> ) <sup>*</sup>	Sulfato (SO <sub>4</sub> ) <sup>*</sup> en agua, ppm	w/c en masa, máx. <sup>†‡</sup>	Materiales cementicios requeridos
Exposición Clase 0	0,00 a 0,10	0 a 150	Ningún requisito especial para resistencia a los sulfatos	Ningún requisito especial para resistencia a los sulfatos
Exposición Clase 1	> 0,10 y < 0,20	> 150 y < 1500	0,50 <sup>‡</sup>	C 150 Tipo II o equivalente <sup>§</sup>
Exposición Clase 2	0,20 a < 0,20	1500 a < 10.000	0,45 <sup>‡</sup>	C 150 Tipo V o equivalente <sup>§</sup>
Exposición Clase 3	≥ 0,20	≥ 10.000	0,40 <sup>‡</sup>	C 150 Tipo V más puzolana o escoria <sup>§</sup>

Tabla 2. Requisitos para proteger al hormigón contra los daños provocados por ataques por sulfatos provenientes de fuentes externas. Fuente: Norma ACI 201.2R-01.

- En exposición moderada, entre 150 y 1500 ppm como sulfato en agua, ó de 0.10 á 0.20% en peso como sulfato presente en el suelo como SO<sub>4</sub>, el empleo de cemento Tipo II (con el límite opcional de un máximo del 8% de C<sub>3</sub>A), Tipo IS(MS), Tipo IP(MS), Tipo IS-A(MS), Tipo IP-A(MS), Tipo MS, con una relación agua-cementante máxima de 0.50 o una resistencia mínima a la compresión de 280 kg/cm<sup>2</sup>. También puede emplearse una mezcla de cemento Portland que cumpla con los requisitos de las Normas ASTM C 150 ó la C 1157 con cenizas o puzolanas naturales que cumplan la Norma ASTM C618, microsílíce que cumpla la Norma ASTM C 1240, o escorias que cumplan la Norma ASTM C 989, y que cumplan los requerimientos indicados cuando son ensayadas de acuerdo con la Norma ASTM C1012. Cualquier ceniza, puzolana natural, microsílíce, o escoria empleada deberá haber sido previamente calificada, con una expansión menor o igual al 0.10% a los 6 meses.
- En exposición severa, entre 1500 y 10000 ppm como sulfato en agua, ó 0.20 á 2% en peso como sulfato presente en el suelo como SO<sub>4</sub>, el empleo de cemento Tipo V con el límite opcional del 5% de C<sub>3</sub>A; cementos ASTM C 150 de cualquier tipo con una expansión a los 14 días no mayor de 0.040% cuando son ensayados de acuerdo a las Normas ASTM C 452, ASTM C 1157, tipo HS, con una relación agua-cementante máxima de 0.45 y una resistencia mínima a la compresión de 310 kg/cm<sup>2</sup>. También puede emplearse una mezcla de cemento Portland de cualquier tipo que cumpla las Normas ASTM C 150 o C 1157 con cenizas o puzolanas naturales que cumplan la Norma ASTM C 618, microsílíces que cumplan la Norma ASTM C 1240, o escorias que cumplan la Norma ASTM C 989, siempre que

cumplan los requisitos exigidos siguientes cuando son ensayados de acuerdo con la Norma ASTM C 1012.

De acuerdo a los diferentes ensayos de corrosión en estructuras de hormigón armado, sometidas a sulfatos, realizados por varios autores científicos, las principales determinaciones son<sup>20</sup>:

- La magnitud y concentración del ataque por sulfatos varía con la concentración de los mismos.
- La acción destructiva se incrementa con la concentración de sulfatos en las aguas subterráneas, y tiende a disminuir con aumentos en el volumen de expansión seca.
- Un hormigón seco en suelos sulfatados secos no será atacado, o lo será muy ligeramente.
- Si el ataque es continuo por remoción del medio agresivo, caso de aguas freáticas portadoras de fuertes concentraciones de sulfatos, el ataque será más rápido y severo.
- Si los procesos de saturación y secado se alternan con frecuencia, el grado de severidad del ataque puede ser muy alto.
- Las soluciones de sulfato pueden tender a elevarse por absorción capilar, dando origen a procesos de descascaramiento de la superficie del hormigón por encima del nivel del suelo.
- En climas cálidos, en los que la evaporación puede ser muy fuerte, se favorece la formación de cristales de sulfatos y sulfoaluminatos.



Figura13. Ataque por sulfatos. Fuente: Instituto de la construcción y gerencia ICG.

### 1.7. Velocidad de corrosión

Una vez que el frente de carbonatación ha alcanzado la armadura, el acero se pierde la pasividad y puede tener lugar la corrosión si están presentes el oxígeno y el agua. Si se excluyen las condiciones de completa saturación del hormigón, siempre hay una cierta cantidad de oxígeno suficiente para permitir el proceso de corrosión que alcanza la superficie del acero. En este caso la velocidad de corrosión está gobernada por la resistividad del hormigón, es decir, la corrosión está bajo control óhmico. El contenido de humedad es el principal factor en la determinación de la resistividad del hormigón carbonatado. En segundo lugar está la microestructura del hormigón (tipo de cemento, relación a/c, curado, etc) los cuales son, sin embargo, importantes para la velocidad de carbonatación y el tiempo de iniciación<sup>22</sup>.

En la figura 14 se representa la velocidad de corrosión típica, en función de la resistividad para un hormigón. Es claro que a mayor resistividad menor velocidad de corrosión, son propiedades inversamente proporcionales.

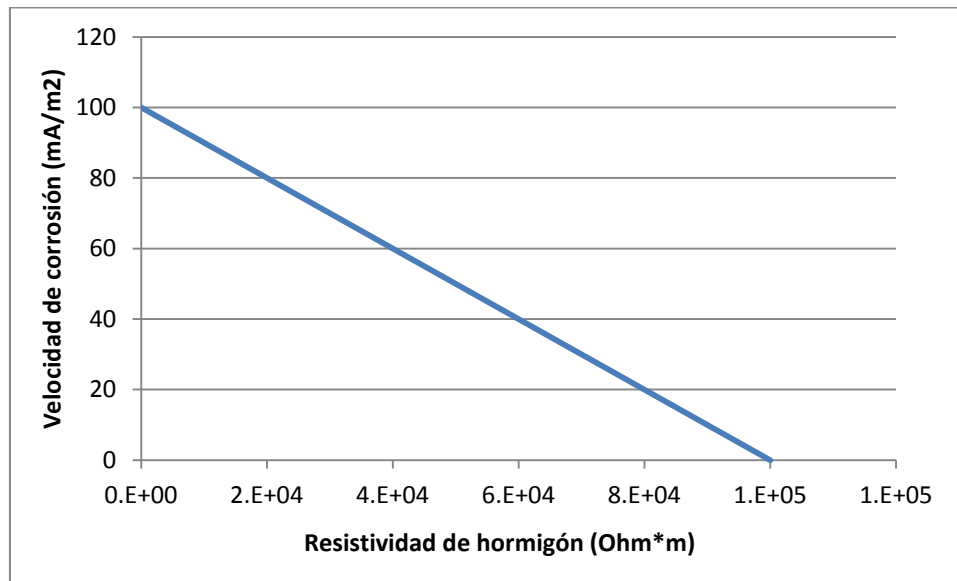


Figura14. Representación de la velocidad de corrosión típica, en función de la resistividad para un hormigón. Fuente: elaboración propia.

Los diferentes estudios, demuestran que las máximas velocidades de corrosión en hormigones carbonatados se presentan en ambientes con alto porcentaje de humedad, entre el 80% y 90%. Por otra parte las velocidades de corrosión en ambientes con poco porcentaje de humedad (entre el 0% y 40%) son despreciables.

En el caso del sistema acero-hormigón, se está muy lejos de llegar a un acuerdo de amplia aceptación sobre las velocidades de corrosión que deben considerarse insignificantes, bajas, elevadas y muy peligrosas. En la tabla 3 se plasman las conclusiones a las que han llegado diferentes autores, para la clasificación de los riesgos asociados a la velocidad de corrosión.

Para el desarrollo de este proyecto, se tomaran como referencia los valores de las velocidades de corrosión aportadas en los estudios realizado por: P. Garcés-Terradillos, M. A. Climent-Llorca, E. Zornoza-Gómez, en su libro “Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado” (ver tabla 4).



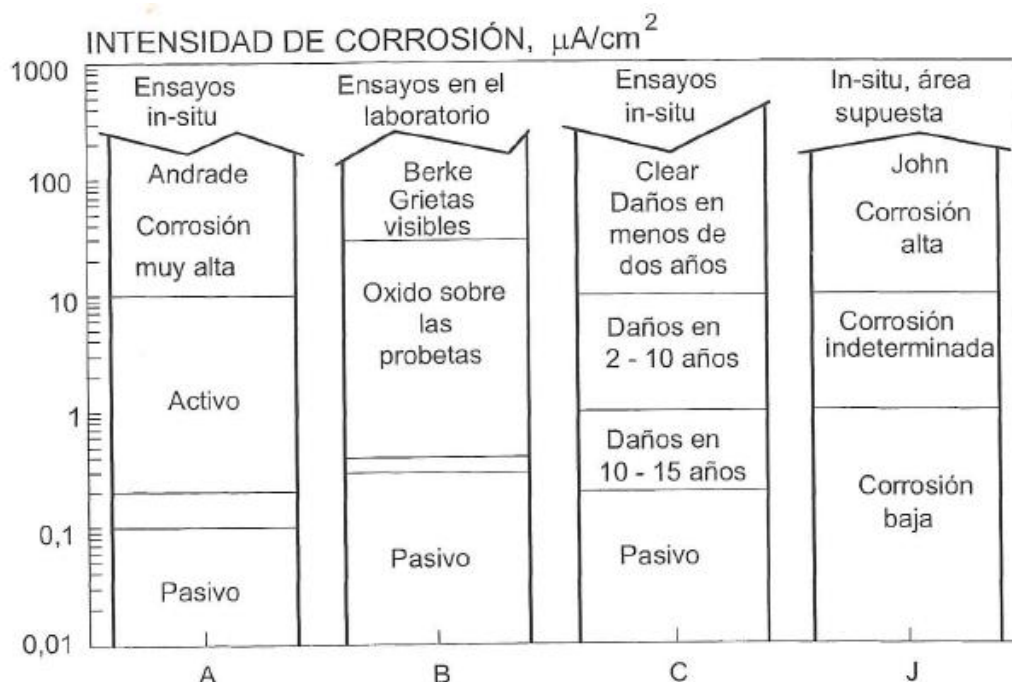


Tabla 3. Comparación de los riesgos asociados a distintos niveles de velocidades de corrosión en el sistema acero-hormigón, según varios autores. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

VELOCIDAD DE CORROSIÓN ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	NIVEL DE CORROSIÓN
< 0.1	Despreciable
0.1 a 0.5	Baja
0.5 a 1	Moderada
> 1	Alta

Tabla 4. Velocidades de referencia para desarrollo de esta investigación. Fuente: P. Garcés-Terradillos, M. A. Climent-Llorca, E. Zornoza-Gómez. Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado.

### 1.7.1. Factores acelerantes de la corrosión

- Dosificación del Hormigón

El hormigón debe ser sólido, homogéneo, compacto, resistente y poco poroso, que garantice, además de sus significativas prestaciones mecánicas, la protección de la armadura de acero de la estructura, de las acciones agresivas de los agentes externos. La dosificación del hormigón es un factor que influye de forma significativa en el comportamiento futuro de éste, como elemento protector del acero de refuerzo. El hormigón que envuelve las barras de acero

de una armadura debe cumplir una doble función protectora, primero como barrera física que se opone a la penetración de los agentes agresivos externos y segundo creando una capa pasivante sobre el acero en virtud de su alcalinidad que lo mantiene protegido durante un tiempo indefinido. Teniendo en consideración estas dos funciones del hormigón de recubrimiento del acero, es determinante dosificarlo por métodos que proporcionen su máxima compacidad, lo que significa garantizar su mínima porosidad. La porosidad de la masa del hormigón la aporta fundamentalmente la pasta de cemento endurecida y es a través de ella que el agua ejerce su función de vector de transferencia de los elementos agresivos externos, razón por la cual la relación agua-cemento, el grado de hidratación y la cantidad de casta son factores determinantes en la cantidad y tipos de poros en el hormigón.

Los nuevos conocimientos científicos avalados por la práctica de producción, aportan que en el diseño de las mezclas de hormigón hay que tener en cuenta los siguientes factores que garantizan su máxima compacidad y por ende su durabilidad:

- La forma de proporcionar los áridos componentes de la mezcla, que garantice el menor volumen de vacío que será ocupado por la pasta de cemento endurecida.
  - La influencia que ejerce la cantidad de agua de la mezcla en la consistencia del hormigón en estado fresco.
  - La influencia de la relación agua-cemento, la cual podrá ser mejorada substancialmente con el uso de aditivos químicos.
  - La influencia del grado de hidratación del cemento en la cantidad de poros del hormigón endurecido.
- Humedad ambiental

La presencia de agua es imprescindible para la corrosión en medios neutros y alcalinos, pues interviene en el proceso catódico de reducción del oxígeno.

Además, el agua es necesaria para la movilidad de los iones a través del electrolito. En el hormigón seco, la resistividad eléctrica es tan elevada que



impide que la corrosión se produzca aun en ausencia de la capa pasivante sobre el acero; sólo la existencia de una cierta cantidad mínima de humedad en los poros del hormigón permitirá el desarrollo de los procesos corrosivos. Por tanto, cuanto mayor sea el contenido de humedad en los poros del hormigón, menor será el valor de la resistividad eléctrica y más elevadas podrán ser, en principio, las velocidades de corrosión. El contenido en agua de los poros es función, en situaciones de no inmersión o no saturación, de la humedad relativa (HR) del ambiente. La humedad relevante, es decir, la que influye en los procesos de corrosión, es la realmente contenida en los poros. A este respecto, debe tenerse presente que la humedad ambiental y la del hormigón sólo coinciden en regímenes estacionarios y que en condiciones cambiantes es mayor la humedad del hormigón, porque éste pierde agua a menor velocidad de lo que la gana a causa de la existencia de tensiones capilares. Este último fenómeno puede verse acrecentado cuando el hormigón esté contaminado por iones despasivantes, a causa del carácter higroscópico de los mismos.

Asimismo aunque el ambiente exterior esté seco, el interior del hormigón no se seca más que cuando tales circunstancias se prolongan largo tiempo. En la mayoría de los hormigones, a partir de 3-4 cm del medio exterior, los poros siempre se encuentran saturados o casi saturados de humedad. Este comportamiento está muy influenciado por la porosidad del hormigón ya que hormigones muy porosos permitirán una "respiración" más profunda que hormigones más densos, cuya "piel" sólo "respirará" en los 1-2 cm más externos.

- Efecto del Oxígeno

No es posible que el proceso de corrosión se desarrolle sin que llegue una mínima cantidad de oxígeno hasta las armaduras, es decir, es necesaria una cierta "aireación" de las mismas. Durante mucho tiempo se ha considerado que el acceso o flujo de oxígeno es el factor determinante de la velocidad de corrosión. Así, se piensa a menudo que el espesor del recubrimiento influye mucho en el acceso de oxígeno y se han realizado múltiples trabajos para medir la permeabilidad del hormigón al oxígeno, al aire o a los gases. Pero el

estado actual de conocimientos descarta esta hipótesis, por lo que no son válidas las extrapolaciones al fenómeno de corrosión de las armaduras de los ensayos de permeabilidad del hormigón, cuando se utiliza la presión mecánica como fuerza impulsora de los gases. Si el flujo de oxígeno fuera el factor determinante de la velocidad de corrosión, sin duda ésta debería ser mayor en un hormigón seco, conservado por ejemplo en una atmósfera con un 50% de HR, que en un hormigón húmedo donde el flujo de oxígeno es menor, ya que éste tiene que disolverse previamente en el agua contenida en los mismos. Sin embargo, la evidencia experimental muestra claramente que la velocidad de corrosión es máxima cuando los poros tienen suficiente agua, sin llegar a saturarse, como para facilitar los procesos de corrosión. Cuando el hormigón tiene los poros completamente saturados de agua el oxígeno se tiene que disolver en ella antes de alcanzar las cercanías de la armadura. En este caso el flujo de oxígeno es el factor controlante, ya que la cantidad que fluye es muy limitada. En todos los demás casos, el acceso de oxígeno siempre es suficiente para soportar la velocidad de corrosión que permita la resistividad del hormigón.

Cuando el hormigón es denso, y el ambiente exterior contiene unos niveles medios de humedad, los poros están completamente saturados de agua a partir de los 3-4 cm del exterior. Por lo tanto, si existen armaduras más interiores y éstas están despasivadas, su velocidad de corrosión estará limitada, pero si están más cerca de la superficie, su velocidad de corrosión puede ser muy elevada. Existen varios ensayos en los que se intenta correlacionar la mayor o menor permeabilidad del hormigón frente a los gases con su menor o mayor capacidad protectora en procesos de corrosión. Sin embargo, se ha demostrado que debido a que la corrosión es un proceso electroquímico, sólo son válidos los valores de flujo de oxígeno cuando se miden utilizando "fuerzas impulsoras" de tipo electroquímico y no aquellas provenientes de fuerzas mecánicas. En la práctica, una aproximación gruesa, pero suficiente y no sofisticada, para conocer la mayor o menor bondad de un hormigón en relación a su permeabilidad al oxígeno es medir su porosidad o índice de "huecos" accesibles.

- Efecto de la Temperatura.

La temperatura juega también un doble papel en los procesos de deterioro. Por un lado, su incremento promueve la movilidad de las moléculas facilitando el transporte de sustancias; por otro, su disminución puede dar lugar a condensaciones que a su vez, pueden producir incrementos locales importantes del contenido de humedad del material. Además, la cantidad absoluta de vapor de agua en la atmósfera varía con la temperatura. Existe un efecto opuesto entre humedad y temperatura, ya que al aumentar esta última se evapora humedad y cuando desciende, condensa agua líquida en los capilares. Finalmente, es importante destacar que estos tres factores ambientales (humedad, oxígeno y temperatura) tienen efectos contrapuestos y que, por tanto, no es fácil predecir la evolución del proceso de corrosión del acero a partir de uno sólo. Esta característica del "efecto inversor" (por ejemplo, una mayor humedad facilita la corrosión pero impide el acceso de oxígeno, o bien una mayor temperatura acelera la corrosión pero disminuye la condensación) lleva a múltiples predicciones erróneas de comportamiento de las armaduras.

## **1.8. Protección por inhibidores**

### **1.8.1. Definición e importancia**

Son sustancias o mezclas de sustancias capaces de reducir de manera eficaz la velocidad de corrosión de un material metálico cuando se añade al medio, generalmente en pequeñas concentraciones<sup>23</sup>.

El problema de la corrosión metálica en la actualidad es de gran impacto, debido a la utilización del acero en altas proporciones y en todos los ámbitos. Entre los diferentes procedimientos que se emplean para evitar el deterioro metálico, los inhibidores de corrosión constituyen uno de los métodos más eficaces y eficientes para la protección de los metales frente al medio agresivo al que son sometidos.

En general la aplicación de los inhibidores contra la corrosión deben de dar los siguientes beneficios directos:

- Reducir sustancialmente las pérdidas por corrosión.
- Aumentar la vida útil en servicio de las instalaciones y equipos.

### 1.8.2. Tipos de inhibidores

En principio, la inhibición puede aplicarse a cualquier proceso de corrosión y existe un número amplio de sustancias capaces de actuar como inhibidores. Inicialmente los inhibidores solían ser sustancias químicas naturales, luego comenzaron a emplearse distintos productos químicos y *más recientemente, al comprobar que varios grupos funcionales de química orgánica poseían propiedades inhibitoras potenciales y dado, que es frecuente que exista una relación entre la estructura y las características inhibitoras, es posible, actualmente, recurrir a la utilización de productos químicos sintéticos y realizar un diseño específico de inhibidores*<sup>24</sup>. Hay que tener en cuenta que muchos de estos nuevos tipos de inhibidores son eficaces pero no eficientes económicamente, lo cual no es viable para la puesta en práctica in situ.

La clasificación de los inhibidores se da por diferentes criterios: la composición, el mecanismo de actuación, medio agresivo al que se aplica, de acuerdo al proceso parcial de corrosión al que interfieren etc. En la tabla 5, se presentan la clasificación de inhibidores para diferentes criterios.

POR SU COMPOSICIÓN	POR SU MECANISMO	POR SU APLICACIÓN
*Aniones inorgánicos *Cationes inorgánicos *Moléculas inorgánicas *Moléculas orgánicas	*Inhibidores de interfase *Inhibidores de membrana *Inhibidores de capa difusa *Inhibidores pasivantes *Inhibidores neutralizadores *Inhibidores captadores de oxígeno	*Inhibidores de la corrosión atmosférica *Inhibidores para soluciones acuosas *Inhibidores de decapado *Inhibidores para soluciones alcalinas *Inhibidores para medios no alcalinos

Tabla 5. Clasificación de inhibidores de corrosión. Fuente: J. A. González-Fernández. Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas.

De acuerdo a la tabla 5, en este proyecto se realizan los diferentes ensayos con inhibidores que por su composición son de moléculas orgánicas (contienen

en su estructura química cadenas de carbonos), por su mecanismo son de interface-membrana y por su aplicación son inhibidores para soluciones acuosas. Tales inhibidores son específicamente: Acido Aminobenzoico ( $C_7H_7NO_2$ ), Acido Aminoundecanoico ( $C_{11}H_{23}NO_2$ ) y Acido Sebácico ( $C_{10}H_{18}O_4$ ). Los cuales se caracterizan por ser compuestos *lipofílicos* o *hidrófobos*, es decir, que tienen afinidad con los lípidos y antipatía al agua. Esta característica los ubica como compuestos indicados para tratar el proceso de corrosión, ya que se comportaran como una barrera protectora entre el metal y el medio acuoso.

La química orgánica constituye actualmente la fuente de la mayoría de los inhibidores empleados en la práctica. Casi todo ellos son compuestos con al menos, una función polar, con átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno y fósforo<sup>23</sup>. En general, la función polar se considera como el centro de reacción para los procesos de quimisorción, que es la retención de átomos, iones o moléculas por medio de enlaces químicos.

Los compuestos orgánicos, como las *aminas*, forman una capa monomolecular o polimolecular por adsorción (retención de átomos, iones o moléculas) sobre la superficie metálica. Es el caso también de los compuestos disociados en *solución*, que se adsorben en forma iónica. En estos casos se denominan inhibidores de interface. Si el enlace de la molécula o ion se realiza en las zonas anódicas, bloqueando los sitios activos, se trata de un inhibidor anódico, o catódico si se fija sobre los cátodos activos. En otros casos, puede tratarse de recubrimientos no reactivos y la inhibición proviene únicamente de la disminución del área anódica o catódica en contacto con la solución, es decir, de la disminución de la intensidad de una o de las dos reacciones parciales del proceso de corrosión<sup>24</sup>.

La película formada por adsorción de los inhibidores orgánicos solubles, está compuesta por unas pocas capas moleculares e invisibles. La eficacia del inhibidor depende principalmente de la longitud de su cadena química y del tipo de enlace que efectuó con el metal. *Dicho proceso es denominado monocapas autoensambladas.*

En la figura 15<sup>25</sup>, se puede observar la disposición de cadenas químicas con anclaje sencillo, que corresponden a los inhibidores de tipo Aminobenzoico y Aminoundecanoico. Las cadenas del ácido Aminobenzoico son mucho más cortas que las del Aminoundecanoico (ver figura 16), lo que a priori, como se menciona anteriormente, la eficacia de los inhibidores orgánicos dependen de la longitud de su cadena química y del tipo de anclaje, es decir que se espera un mejor comportamiento del ácido Aminoundecanoico debido a que sus cadenas químicas es más larga. En la figura 17<sup>25</sup>, se presenta la adsorción de las cadenas químicas del ácido Sebácico, las cuales son cadenas cerradas con doble anclaje. Esto permite deducir que la penetración del electrolito al metal se hace muchos más difícil, lo que garantiza un muy buen desempeño de este tipo de inhibidores.

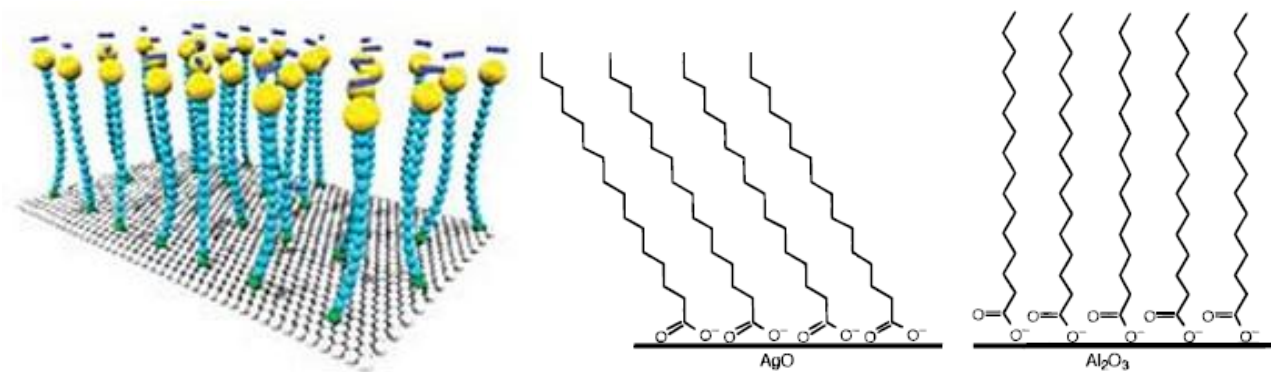


Figura15. Adsorción de cadenas químicas con anclaje sencillo. Fuente: The news magazine of the chemical world- Chemical & Engineering News- Volumen 81.

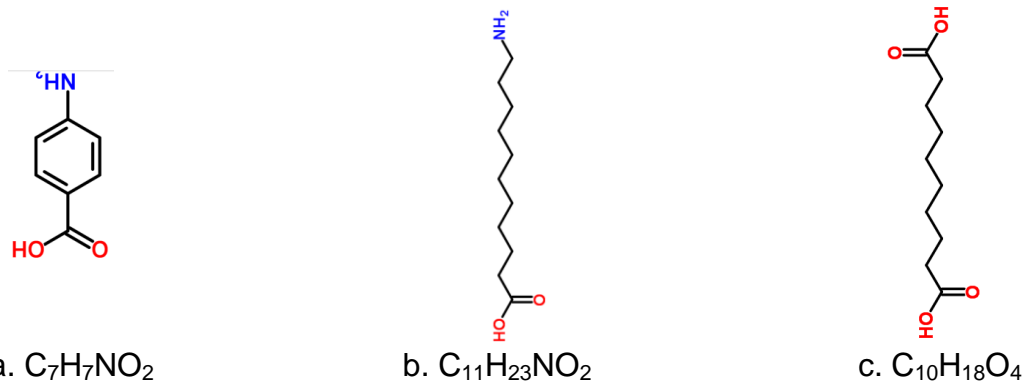


Figura16. Estructuras químicas de inhibidores: a. Acido Aminobenzoico, b. Acido Aminoundecanoico, c. Acido Sebacoico. Fuente: ChemSpider, RSC Advancing the chemical science. <http://www.chemspider.com/>.

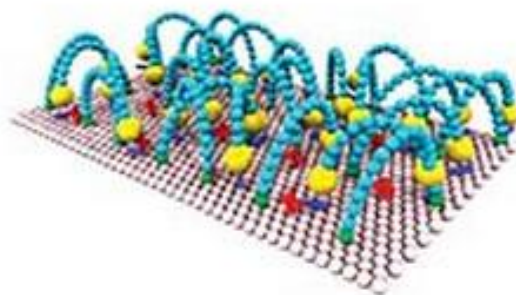


Figura17. Adsorción de cadenas químicas con anclaje doble. Fuente: The news magazine of the chemical world- Chemical & Engineering News- Volumen 81.

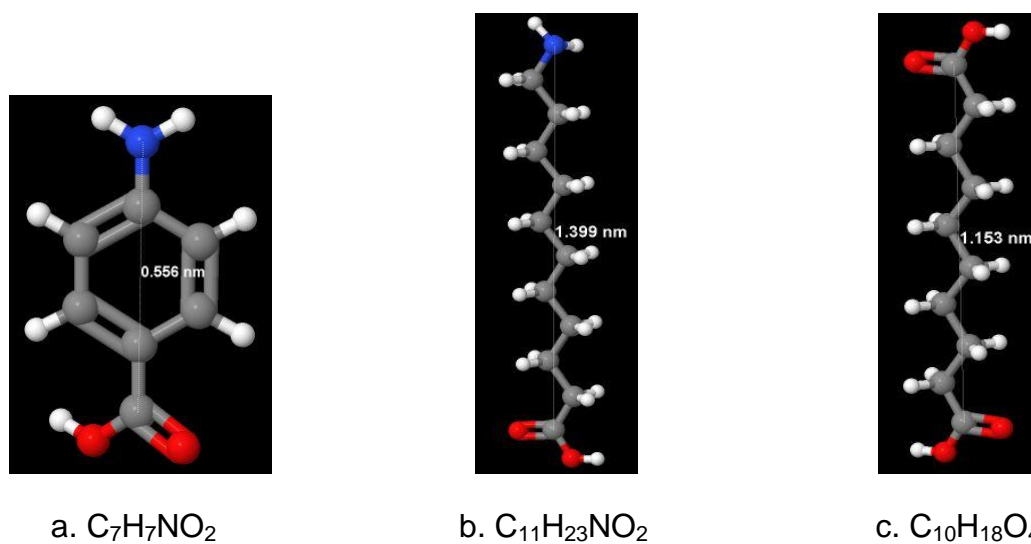


Figura18. Estructuras químicas y longitudes de cadenas (nm) de inhibidores: a. Acido Aminobenzoico, b. Acido Aminoundecanoico, c. Acido Sebacoico. Fuente: ChemSpider, RSC Advancing the chemical science. <http://www.chemspider.com/>.

### 1.8.3. Medición de eficacia de inhibidores

El estudio de la inhibición puede afrontarse esencialmente con dos finalidades diferentes: el conocimiento de su eficacia protectora o el de su mecanismo de actuación. Para esta investigación el enfoque es para la eficacia protectora.

La efectividad del inhibidor se calcula en porcentaje de inhibición, empleando la siguiente ecuación<sup>24-26-27</sup>:

$$P.I = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad [1.5]$$

Donde  $i_{corr}^0$  e  $i_{corr}$  denotan el valor de la densidad de corriente de corrosión del sistema sin y con inhibidor, respectivamente.

No son solo las propiedades del inhibidor las que determinan su eficacia, sino que factores propios del metal, como su estado superficial, su pureza, o su permeabilidad al hidrogeno, y los dependientes del medio, como su pH, concentración en oxígeno disuelto y la concentración salina; mientras que un aumento del pH suele reforzarla<sup>24</sup>.

## 1.9. Técnicas electroquímicas a aplicadas

### 1.9.1. Voltametría cíclica con y sin electrodo rotatorio (RDE)

Técnica electroquímica basada en la aplicación de un potencial que varía en función del tiempo y el estudio de su respuesta en función de la intensidad que atraviesa al sistema<sup>28</sup>.

La rampa de potencial es una función tipo diente de sierra con una repetición periódica, igual a:

$$E = E_0 \pm (v * t) \quad [1.6]$$



Donde  $v$  es la velocidad de barrido generada por un potenciostato, realizándose la medida de la intensidad de corriente durante todo el periodo de barrido del potencial  $E$  (ver figura 19).

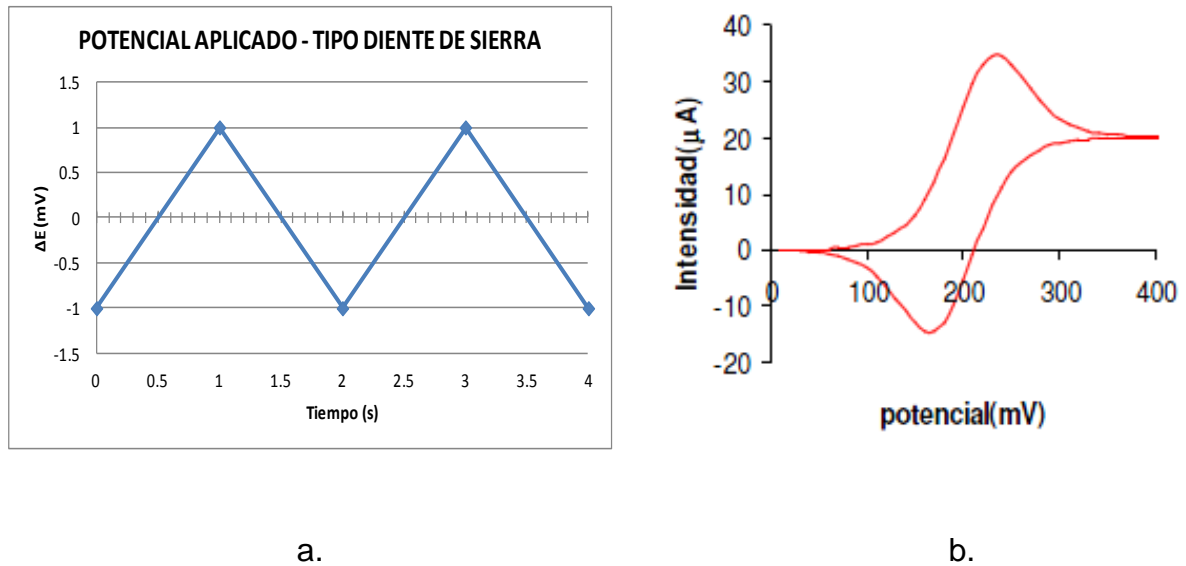


Figura19. Funcionamiento de voltametría cíclica: a. Potencial aplicado – tipo diente de sierra, b. Intensidad que pasa por el sistema. Fuente: Grupo de diseño y desarrollo de sensores, Instituto de química molecular aplicada, Universidad Politécnica de Valencia.

La voltametría cíclica se encuentra clasificada como una técnica interfacial (técnica centrada en el estudio de los procesos que ocurren en la interfaz electrodo-solución), dinámica y controlada por la tensión.

Las técnicas interfaciales dinámicas controladas por la tensión, también se pueden clasificar en las hidrodinámicas y las estacionarias. En las estacionarias la solución permanece en reposo mientras que en las hidrodinámicas se provoca el movimiento de las especies en las cercanías del electrodo con el fin de facilitar la reacción. Hay que considerar la existencia de elementos que dificultan la llegada de las especies a la superficie del electrodo como son las moléculas e iones retenidos por atracción de fuerzas (fisisorción) o los residuos de las reacciones. El objetivo del movimiento es desalojar estos elementos para facilitar la difusión hacia la superficie del electrodo de las especies que deben reaccionar<sup>29</sup>.

En los ensayos de voltametría en disolución de esta investigación, se provoca el movimiento del electrolito haciendo rotar el electrodo Rotating Disk Electrode (RDE).

El método de trabajo voltametrico es a tres electrodos: electrodo de trabajo, contra electrodo o electrodo auxiliar y electrodo de referencia, los cuales son descritos a continuación:

- Electrodo de trabajo: es el electrodo sobre el que se quieren realizar las medidas. El objetivo es poder aplicarle una tensión controlada y medir la corriente que circula por él.
- Electrodo auxiliar o contra electrodo: su misión es únicamente permitir la circulación de la corriente hacia el electrodo de trabajo.
- Electrodo de referencia: es un electrodo no polarizable que mantiene un potencial eléctrico constante independientemente de la naturaleza de la disolución en que se introduzcan y por tanto dan una referencia a la medida del electrodo indicador.

El potencial se aplica entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo y se mide la corriente entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo.

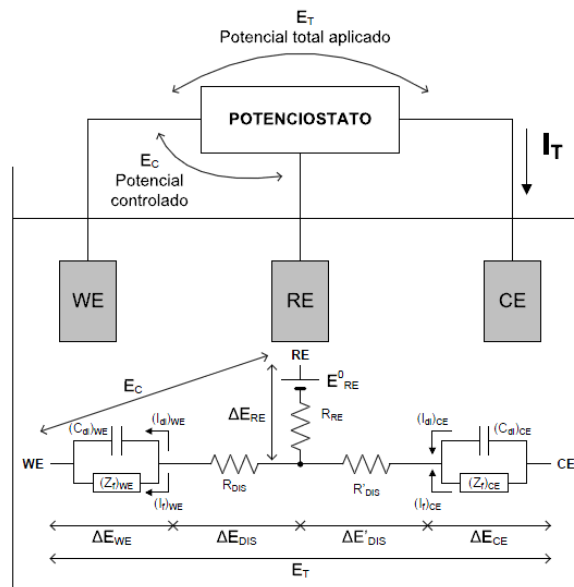


Figura 20. Ensayo de voltametría en configuración a 3 electrodos teórico. Fuente: M. Alcañiz-Fillol. Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario.

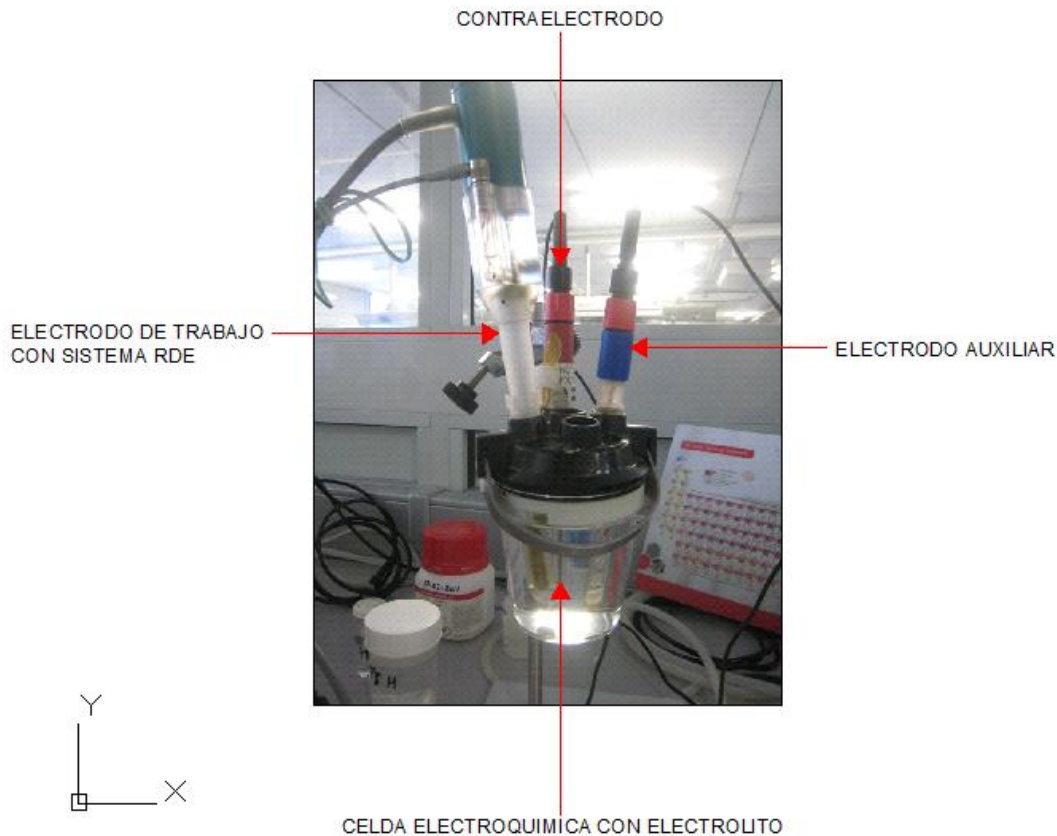


Figura 21. Ensayo de voltametría en disolución con configuración a 3 electrodos en laboratorio. Fuente: Elaboración propia.

Los datos obtenidos en el ensayo de voltametría son utilizados para construir las curvas de polarización tipo Tafel, en las que se relaciona el logaritmo de la intensidad Vs el potencial E. Llamadas así debido a su publicación por el químico suizo Julius Tafel en 1905, quien afirmó:

$$\eta = a + b * \log i \quad [1.7]$$

Donde:

$\eta$ : variación del potencial debido al paso de corriente o polarización.

i: densidad de corriente.

a y b: pendientes de las curvas de Tafel. Constantes específicas de cada proceso químico.

Representando las curvas de polarización en coordenadas semilogarítmicas y extrapolando su parte recta hasta  $E_{corr}$  se puede determinar el  $i_{corr}$  por el llamado método de la intersección (ver figura 22).

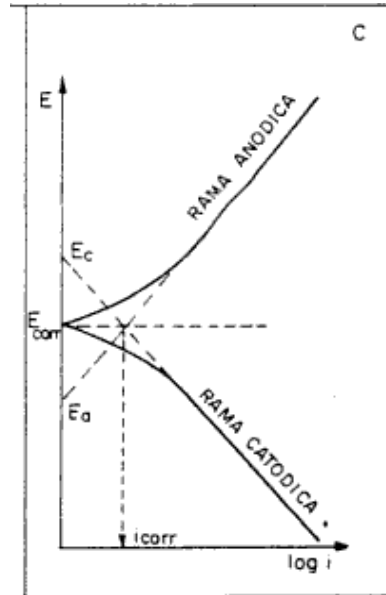


Figura 22. Curva de polarización. Fuente: J. A. González-Fernández. Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas.

En 1957 Stern y Geary dieron forma al método de las curvas de polarización, estableciendo que estas son prácticamente rectas en un pequeño entorno de  $E_{corr}$  y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión. Afirman que para un sistema dado, las pendientes de Tafel pueden considerarse constantes y la fórmula de Stern y Geary adopta la forma más simple<sup>30-34</sup>:

$$i_{corr} = B * \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad [1.8]$$

Donde  $B = \frac{b_a + b_c}{2.3 \times (b_a + b_c)}$ , depende directamente de las pendientes de Tafel. En general varía entre límites estrechos, entre 13mV y 52mV, de manera que aun desconociendo tales parámetros, es posible la estimación aproximada de  $i_{corr}$ , si se parte de un valor intermedio de  $B$ <sup>30</sup>. *Los resultados de la investigación son calculados con un valor de B igual a 32.5mV, que es el valor intermedio propuesto.*

### 1.9.2. Espectroscopia de impedancia

La impedancia es una magnitud vectorial con modulo (potencial) y fase (intensidad), que en corriente alterna equivale a la resistencia de la corriente continua y cuya medida al imponer a los electrodos señales de corriente alterna permite obtener información valiosa sobre el mecanismo y la cinética de los procesos de corrosión<sup>31</sup>.

La espectroscopia de impedancia es una técnica analítica que consiste en medir el valor de la impedancia de un determinado sistema a distintas frecuencias. Se trata de un método de medida que puede ser aplicado tanto a muestras sólidas como a muestras líquidas, y en electroquímica puede utilizarse para realizar medidas tanto en la interfaz electrodo-disolución como en el seno de la disolución. La impedancia es un valor complejo que puede representarse en formato de parte real y parte imaginaria o en formato de módulo y fase. En las medidas de espectroscopia de impedancias se aplican sucesivamente tensiones senosoidales a diferentes frecuencias y para cada una de ellas se calcula el valor de la impedancia (ver Figura 23). Para ello, se mide la corriente resultante de la aplicación de la tensión senoidal a la muestra. El cociente entre las amplitudes de la tensión aplicada y la corriente medida nos dará el módulo de la impedancia; mientras que para calcular la fase tendremos que multiplicar por 2·p y por la frecuencia el retraso temporal entre los cruces por cero de las dos señales<sup>29</sup>.

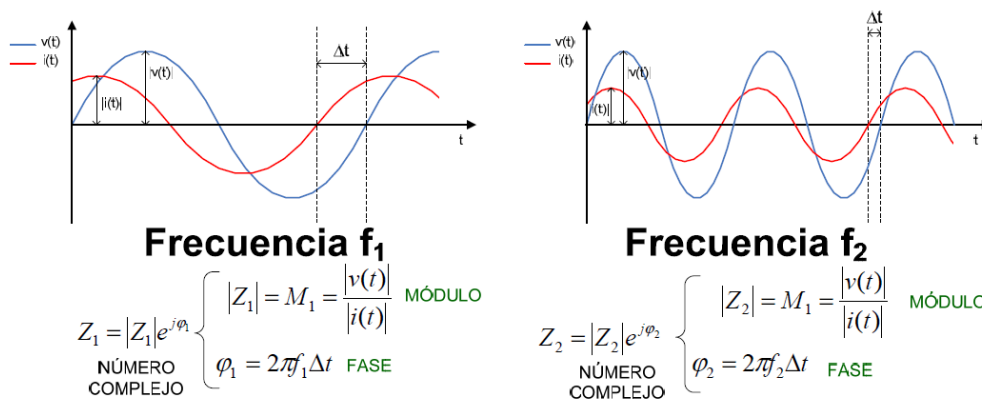


Figura 23. Medidas de espectroscopia de impedancia. Fuente: M. Alcañiz-Fillol. Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario.

### 1.9.2.1. Doble capa eléctrica

Debido que para la interpretación correcta de los resultados de esta técnica altamente sensible, es necesario conocer de manera muy exacta el mecanismo del proceso estudiado, en este caso interfaz electrodo-disolución, es preciso conocer el concepto de doble capa eléctrica.

Cuando se pone en contacto un electrodo metálico con un electrólito, existe una distancia límite ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) en la cual aparece una diferencia de potencial ( $\sim 1 \text{ V}$ ), debido a que las fases que aparecen a ambos lados de la superficie límite se cargan eléctricamente con la misma intensidad y signos opuestos. La fuerza del campo (gradiente de potencial) por lo tanto, es muy grande, del orden de  $10^7 \text{ V/cm}$ . Esta interface recibe el nombre de *doble capa eléctrica*<sup>28</sup>.

Dicha estructura integra varias capas. La primera capa (1), la más próxima al electrodo, se compone de moléculas del disolvente y a veces de otras moléculas o iones que son específicamente adsorbidos. Esta capa se denomina capa interna, compacta, de Helmholtz o de Stern. El plano formado por los centros de estos iones específicamente adsorbidos se denomina Plano Interno de Helmholtz (IHP). Tras esa capa se sitúan los iones solvatados (asociación de moléculas o iones de un solvente con moléculas o iones de un soluto) ; el plano formado por los centros de estos iones se denomina Plano Externo de Helmholtz (OHP) y marca la distancia mínima a la que estos iones pueden acercarse a la superficie del electrodo. Las interacciones entre dichos iones y el electrodo se limitan a fuerzas electrostáticas. Más allá del OHP se encuentra la capa difusa. En esta zona la distribución de los iones se establece con base al movimiento aleatorio térmico y las fuerzas de atracción/repulsión entre los iones y la superficie del electrodo. La capa difusa tiene un grosor muy pequeño y depende de la concentración iónica total (ver figura 24)<sup>29</sup>. *Esta estructura eléctricamente funciona como un condensador.*

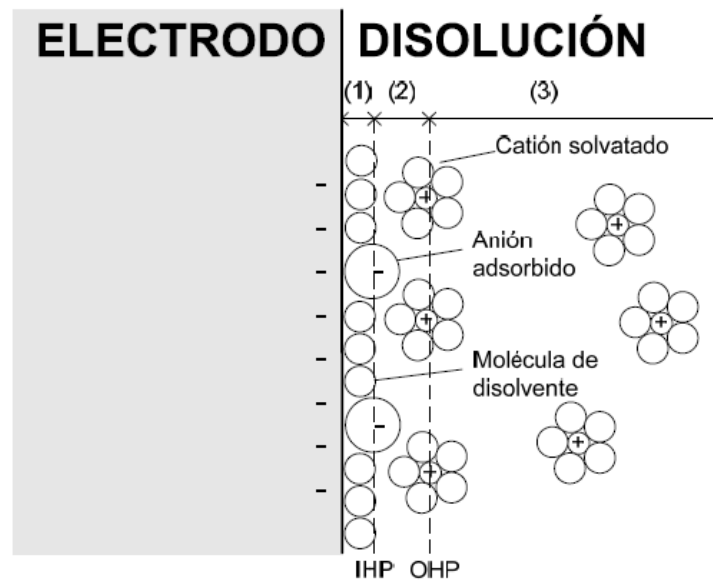


Figura 24. Estructura doble capa eléctrica. Fuente: M. Alcañiz-Fillol. Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario.

### 1.9.2.2. Circuito equivalente

Como ya se ha expuesto, la corrosión es un fenómeno de superficie, que tiene lugar en la interface metal electrolito, como consecuencia de la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica. En consecuencia, la corrosión se puede medir y controlar a través de parámetros eléctricos<sup>32</sup>.

La electroneutralidad de la materia, que ante una disposición de cargas eléctricas sobre una superficie, fuerza la imagen de signo contrario en la otra cara de la misma interface, hace que la doble capa entorno a los electrodos, las películas pasivantes y otras capas superficiales, se comporten como condensadores. La transferencia de cargas, con formación y desaparición de iones y el transporte de los mismos, son procesos que limitan el flujo de corriente o intensidad y actúan como si de resistencias eléctricas se tratara<sup>32</sup>.

Los circuitos equivalentes son simulaciones de sistemas electroquímicos que contienen combinaciones de resistencias, condensadores y bobinas que, ante una señal eléctrica, reproducen su respuesta con una aproximación aceptable.

El circuito equivalente expuesto en la figura 25, corresponde a la aproximación eléctrica más cercana que se obtuvo para los ensayos de probetas y disoluciones en esta investigación.

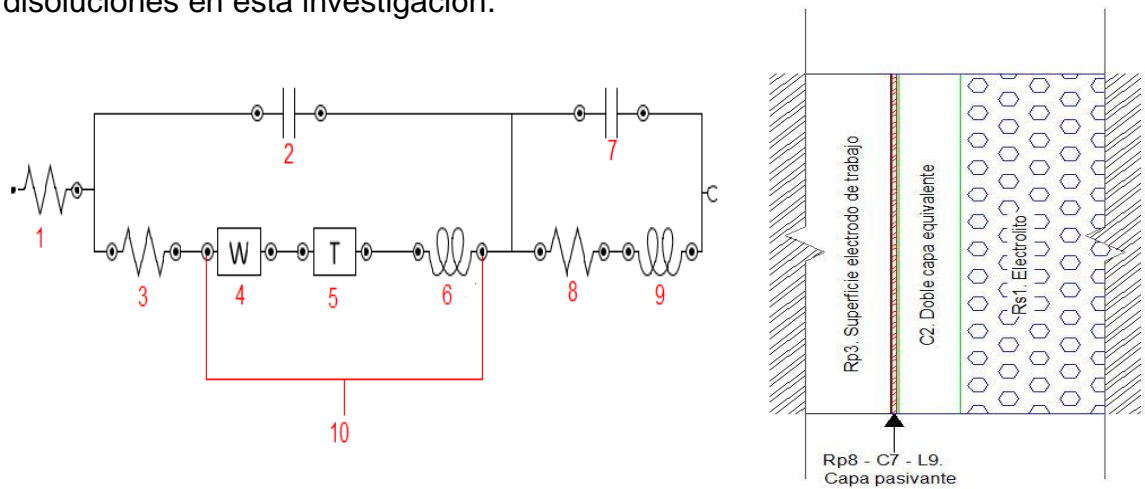


Figura 25. Circuito equivalente utilizado para la modelación de los ensayos en probetas y disoluciones.

Fuente: elaboración propia.

Donde:

- 1: *Resistencia del electrolito*. Oposición por parte del electrolito al paso de corriente.
- 2: *Condensador de la doble capa eléctrica*, capaz de almacenar la energía eléctrica que recibe durante el periodo de carga, la misma energía que cede después durante el periodo de descarga.
- 3: *Resistencia de polarización o transferencia de carga*. Valor con más relevancia para nuestro estudio, debido a que con ella se calcula la  $i_{corr}$ , por medio de la ecuación de Stern y Geary [1.8].
- 4: *Impedancia de Warburg*. Reproduce el efecto del transporte de masas por difusión. En un diagrama de Nyquist la W se traduce en una recta de pendiente 1, que aparece en el rango de las bajas frecuencias. También es relacionada con la difusión del oxígeno al acero<sup>33</sup>.
- 5: *Tangente hiperbólica*. Interviene en el valor de la pendiente de la recta producida por la W.



6: *Inductancia*. Cuando se tienen corrientes de iones se crea un campo magnético perpendicular al campo eléctrico, es allí, donde aparece la inductancia  $L$  como resistencia que se opone al campo magnético. El campo magnético es mayor cada vez que aumenta la frecuencia debido a que los iones cambian más rápidamente de sentido. Entonces a mayor campo magnético mayor  $L$ .

7: *Condensador de capa pasivante*. Capaz de almacenar la energía eléctrica que recibe durante el periodo de carga, la misma energía que cede después durante el periodo de descarga.

8: *Resistencia de la capa pasivante*. Oposición al paso de corriente por parte de la formación de óxidos en la superficie del metal.

9: *Inductancia*.

10: Conjunto de elementos que permiten ajusta o corregir el comportamiento no lineal que presenta realmente la materia.

### 1.9.2.3. Espectros de impedancia

De forma general un Espectro de Impedancia es una representación gráfica de la variación de la Impedancia (componente real, imaginaria o del módulo), Admitancia o de la Fase en función de la frecuencia de la corriente. El barrido se realiza habitualmente en el rango de frecuencias comprendido entre 1 Mega Hertz y 0.1 o 0.01 Hz. Hay varios tipos de representaciones gráficas, pero para esta investigación utiliza el diagrama Nyquist y el diagrama de Bode, con mayor énfasis en este último.

- Diagrama de Nyquist: Componente real de la impedancia frente a la componente imaginaria de la impedancia.

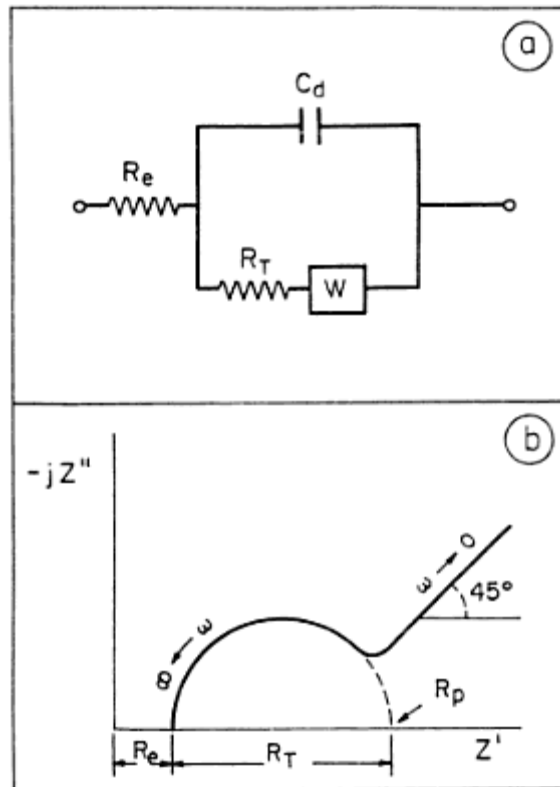


Figura 26. Diagrama de Nyquist para el circuito descrito en la parte superior. Fuente: J. A. González-Fernández. Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas.

El circuito de la figura 26 incluye el efecto de los procesos de difusión, representados por la impedancia de Warburg. De este diagrama el valor  $R_e$  es la resistencia del electrolito,  $R_t$  la resistencia de transmisión y  $R_p$  ( $R_e+R_t$ ) la resistencia de polarización.

- Diagramas de Bode que combinan Fase y logaritmo de  $Z$  (módulo) frente al logaritmo de la frecuencia. Estos diagramas tienden a delimitar dos tramos horizontales a altas y bajas frecuencias, donde el tramo horizontal a bajas frecuencias corresponde al valor de  $R_p$ , mientras que el que aparece a altas frecuencias determina el  $R_e$ . Para el caso de esta investigación el valor objetivo es el  $R_p$  (ver figura 27).

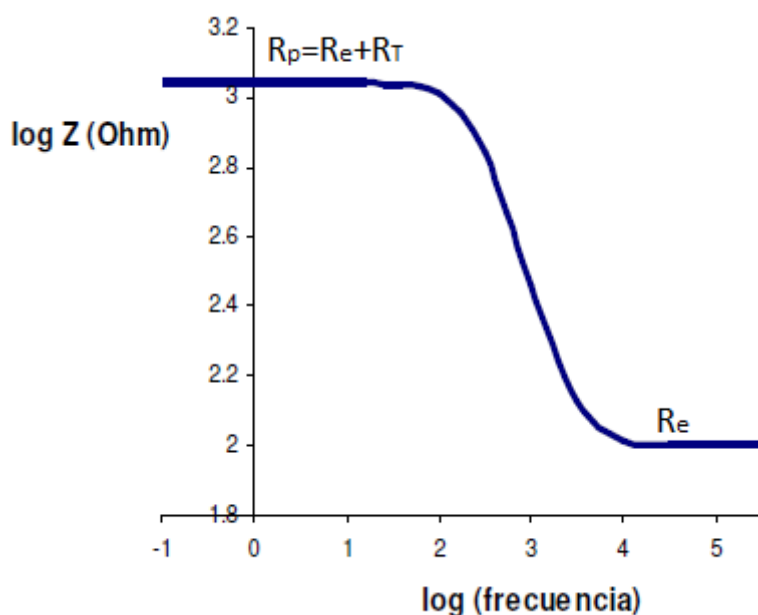


Figura 27. Diagrama de Bode. Fuente: Grupo de diseño y desarrollo de sensores, Instituto de química molecular aplicada, Universidad Politécnica de Valencia.

### 1.9.3. Ventajas y desventajas entre los métodos electroquímicos de corriente continua (voltametría cíclica) y corriente alterna (espectroscopia de impedancia)

La medida de la impedancia para determinar velocidades de corrosión ha recibido recientemente un renovado interés. Sus ventajas sobre las técnicas de corriente continua, aparte de suministrar un mayor información sobre los posibles mecanismos de corrosión, revelando el número y tipo de procesos parciales que intervienen significativamente en el proceso global de corrosión, radican en determinar directamente la resistencia del electrolito y capas superficiales,  $R_e$  y en que no perturba al sistema, al ser las variaciones de señal y respuesta tan rápidas que no intervienen fenómenos de transporte de materia. Si bien esto es cierto a altas frecuencias, puede dejar de serlo a bajas frecuencias, precisamente las más interesantes en el estudio de sistemas con elevada resistencia a la corrosión. Las mayores dificultades surgen en los sistemas complejos, con cinéticas de corrosión lentas. Problemas o dificultades que, en corriente continua, son esencialmente de precisión o exactitud en las

estimaciones de las velocidades de corrosión, a causa de la perturbación del electrodo por la señal, mientras que en corriente alterna son de interpretación y exactitud. A la hora de decidirse por una técnica u otra habría que valorar también la sofisticación de los equipos y el costo económico<sup>32</sup>.

Si el objetivo es el conocimiento lo más exacto posible del mecanismo del proceso, los diagramas de impedancia ofrecen ventajas adicionales sobre las técnicas de corriente continua. Pero si lo que interesa son las orientaciones cinéticas, llegar al conocimiento de una velocidad de corrosión, los datos de corriente continua no tienen nada que envidiarle a los de corriente alterna.

#### **1.10. Aspectos normativos**

Para el desarrollo de cualquier tipo de investigación, en donde se quiera llegar a resultados serios, coherentes, estandarizados y aceptados por las diferentes comunidades técnicas, es requisito fundamental seguir las indicaciones de las normativas que rigen los procedimientos a realizar.

La interpretación, ejecución y análisis de resultados de los diferentes ensayos, proporcionados por esta investigación están sujetos a las normas impartidas por la ASTM Internacional, en el grupo de investigación G01-COMITÉ TÉCNICO EN CORROSIÓN DE METALES. Las normas se detallan a continuación:

- G1 – 03 (Reapproved 2011). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- G5 – 94 (Reapproved 2011). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- G31 – 72 (Reapproved 2004). Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
- G59 – 97 (Reapproved 2009). Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

- G82 – 98 (Reapproved 2009). Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance.
- Designation: G96 – 90 (Reapproved 2008). Standard Guide for Online Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods).
- Designation: G102 – 89 (Reapproved 2010). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- G106 – 89 (Reapproved 2010). Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.
- NACE/ASTM G193 – 12b. Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Ensayos de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en soluciones

Se realizan 48 ensayos por cada técnica distribuidos como se muestra en la tabla 6:

ELECTRODO DE TRABAJO	TIPO DE SOLUCIÓN	TOTAL DE ENSAYOS
1-2-3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 MOLAR pH 7-9-11-13 SIN INHIBIDOR	12
1-2-3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 MOLAR pH 7-9-11-13 INHIBIDOR AMINO BENZOICO	12
1-2-3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 MOLAR pH 7-9-11-13 INHIBIDOR AMINODECANOICO	12
1-2-3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 MOLAR pH 7-9-11-13 INHIBIDOR SEBACICO	12
TOTAL		48

Tabla 6. Resumen de número y tipo de ensayos realizados en soluciones. Fuente: elaboración propia

#### 2.1.1. Notas

- Los resultados de los tres electrodos de trabajo son promediados aritméticamente para cada tipo de solución.

- II. Se mantiene una temperatura constante de 25°C para todos los ensayos.
- III. Los controles técnicos del laboratorio para los ensayos en disoluciones están regidos por la ASTM G31-72<sup>35</sup>.
- IV. La limpieza de los electrodos de trabajo se ajustan a los procedimientos y experiencias expuestas en la ASTM G1-03<sup>36</sup>.
- V. La calibración de los equipos esta efectuada con respecto a la ASTM G5-94<sup>37</sup>.
- VI. Los cálculos de  $i_{corr}$ , velocidad de corrosión y demás parámetros son realizados mediante la formulación expuesta por las normas ASTM G102-89 y ASTM 59-97<sup>38</sup>.

### 2.1.2. Equipos

- *Potenciostato*: Este instrumento consigue mantener la diferencia de potencial constante en el electrodo de trabajo, tomando como punto de referencia el voltaje en el electrodo de referencia y corrigiendo las variaciones mediante el control de la corriente en el electrodo auxiliar. El potenciostato es capaz de medir y controlar el potencial de la celda, detectando cambios en su resistencia, y variando la intensidad de corriente administrada al sistema de acuerdo con estas variaciones, de manera que la diferencia de potencial se mantendrá constante. Si la resistencia aumenta, la intensidad de la corriente deberá ser disminuida, si se quiere mantener el voltaje constante, y si la resistencia disminuye, el potenciostato deberá aumentar la intensidad de la corriente. Es una aplicación de la ley de Ohm.

Se utiliza un potenciostato de la casa Metrohm Autolab cuyas características se exponen a continuación:

**Autolab/PGSTAT128N**

El modelo básico de la familia de instrumentos modulares Autolab, el Autolab/PGSTAT128N, es un galvanostato/potenciostato rápido y de bajo ruido, que puede efectuar mediciones de hasta 800 mA (10 A con el BOOSTER10A), con un voltaje de salida de 12 V. El Autolab/PGSTAT128N es una opción económica pero de alto rendimiento para mediciones electroquímicas en celdas pequeñas. Este instrumento de precio económico es la elección ideal para todas las aplicaciones de baja corriente en las que es importante el rendimiento.

**Especificaciones**

• Conexiones de electrodos	2, 3, y 4
• Rango de potencial	+/- 10 V
• Voltaje de salida	+/- 12 V
• Corriente máxima	+/- 800 mA (10 A con el BOOSTER10A)
• Rangos de corriente	de 1 A a 10 nA, en 9 décadas (ampliable a 100 pA con el módulo ECD)
• Precisión del potencial	+/- 0.2%
• Resolución del potencial	0.3 µV
• Precisión de la corriente	+/- 0.2%
• Resolución de la corriente	0.0003% (del rango de corriente)
• Impedancia de entrada	> 1 TΩm
• Ancho de banda del potenciostato	500 kHz
• Interfaz de PC	USB
• Software de control	NOVA

Figura 28. Características de potenciostato. Fuente: Metrohm Autolab.

- **Electrodo de referencia:** es un electrodo no polarizable que mantiene un potencial eléctrico constante independientemente de la naturaleza de la disolución en que se introduzcan y por tanto dan una referencia a la medida del electrodo indicador.

Se utiliza un electrodo de SCE o de calomelanos, el cual está constituido por un conductor metálico de Ag en contacto con Hg(l) y el Calomelanos, haluro poco soluble de Hg(I), y una disolución de KCl de concentración constante llamada electrolito de referencia. El potencial de este electrodo a 25°C es de +0,2444 V y se mantiene estable a esa temperatura siempre que la disolución del tubo exterior esté saturada.

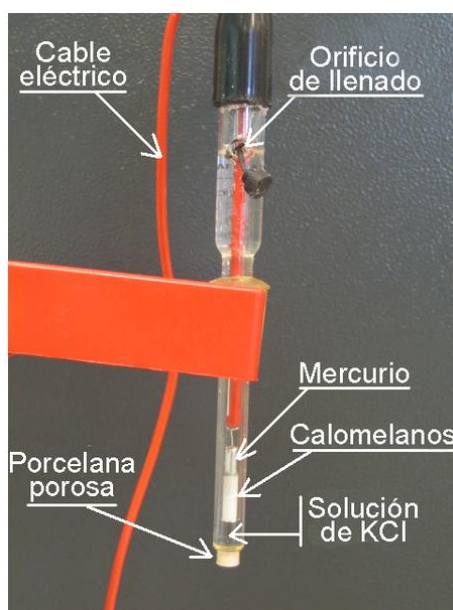


Figura 29. Electrodo de referencia SCE. Fuente: [http://es.wikipedia.org/wiki/Electrodo\\_de\\_calomelanos](http://es.wikipedia.org/wiki/Electrodo_de_calomelanos).

- *Electrodo auxiliar o contra electrodo*: su misión es únicamente permitir la circulación de la corriente hacia el electrodo de trabajo.  
Se maneja un electrodo auxiliar de platino.



Figura 30. Electrodo auxiliar de platino. Fuente: elaboración propia.

- *Electrodo de trabajo rotatorio (RDE)*: es el electrodo sobre el que se quieren realizar las medidas. El objetivo es poder aplicarle una tensión controlada y medir la corriente que circula por él.

Se recurre a electrodos tipo RDE con el fin de maximizar la respuesta en corriente, desalojar los productos de las reacciones, reducir los fenómenos de fisorción, aumentar el flujo de materia hacia el electrodo potenciando la difusión, eliminar los residuos de la corrosión del electrodo y de las reacciones de oxidación/reducción. La rotación del electrodo es de 1500rpm.

En voltametría cíclica se utiliza la rotación del electrodo, mientras que en espectroscopia de impedancia no, debido a que en esta última no se realizan barridos de potencial grandes, es decir, no se producen reacciones irreversibles que puedan provocar, por ejemplo, acumulación de productos de las reacciones o residuos de corrosión del electrodo.

Se utilizan tres electrodos de acero, con las siguientes características:



ELECTRODO DE TRABAJO	MATERIAL	TIPO	DIÁMETRO (mm)	ÁREA (mm <sup>2</sup> )
1	Acero	B500SD	4.7	17.35
2	Acero	B500SD	4.7	17.35
3	Acero	B500SD	4.6	16.62

Tabla 7. Características de electrodos de trabajo. Fuente: elaboración propia.

Los electrodos se componen de los siguientes elementos (ver figura 31):



Figura 31. Electrodos de trabajo. Fuente: Centro de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico (IDM).

- Un cilindro de metacrilato de 7 cm de largo con un diámetro interior de 7 mm y un diámetro exterior de 10 mm.
- El metal de cada electrodo está descrito en la tabla 7.
- Una pieza cilíndrica metálica con una rosca interior que permitirá llevar a cabo el ensamblado mecánico y la conexión eléctrica entre el electrodo y el eje del rotor.
- Un epoxi no conductivo (referencia RS 199-1468).

Las especificaciones del sistema rotatorio son las siguientes:



Figura 32. Sistema rotativo. Fuente: Metrohm Autolab.

- *Termómetro*: instrumento para medir la temperatura y así garantizar 25°C en las soluciones de todos los ensayos.
- *Celda electroquímica*: conjunto conformado por el electrolito, electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar (ver figura 33), la cual debe de ser de un material que no se corra, deteriorarse, o de lo contrario contaminan la solución de ensayo. La celda en este caso es de vidrio.
- *Caja de Faraday*: con la caja de Faraday se garantiza que las celdas electroquímicas no sufran interferencias electromagnéticas procedentes de fuentes externas, tales como las emitidas por todos los equipos electrónicos.

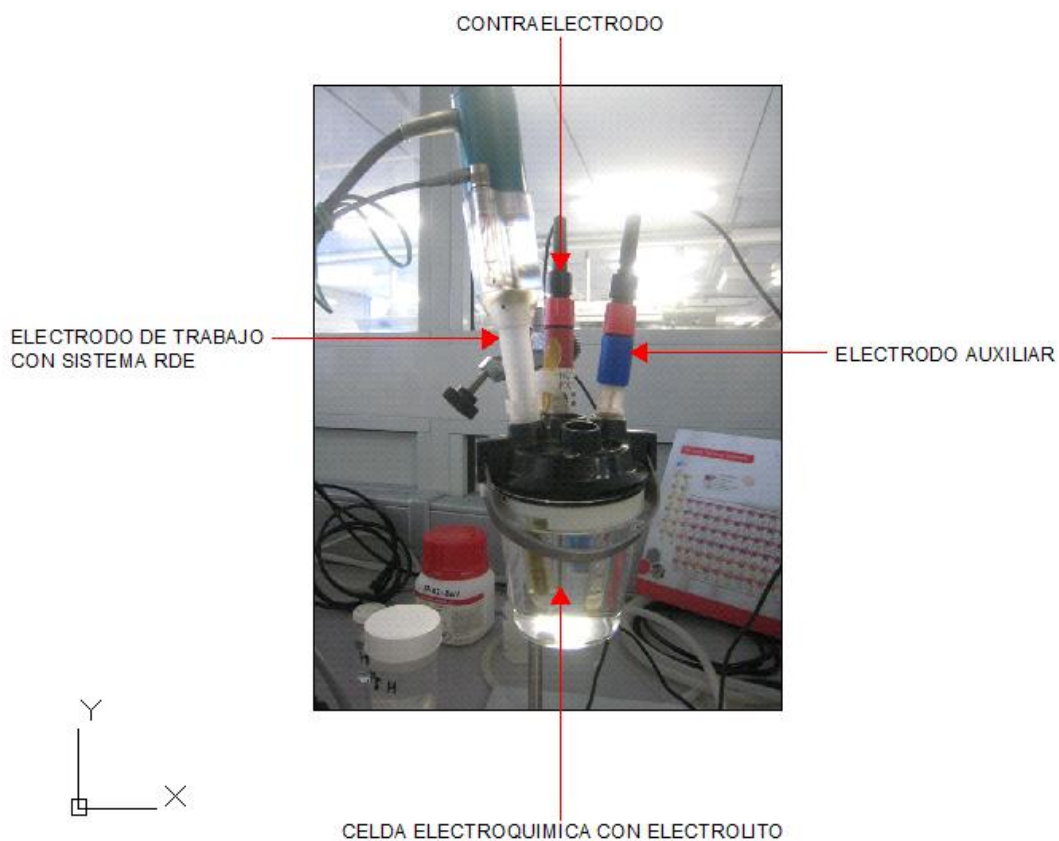


Figura 33. Configuración de celda electroquímica para ensayos de voltametría y espectroscopia de impedancia en soluciones. Fuente: Elaboración propia.

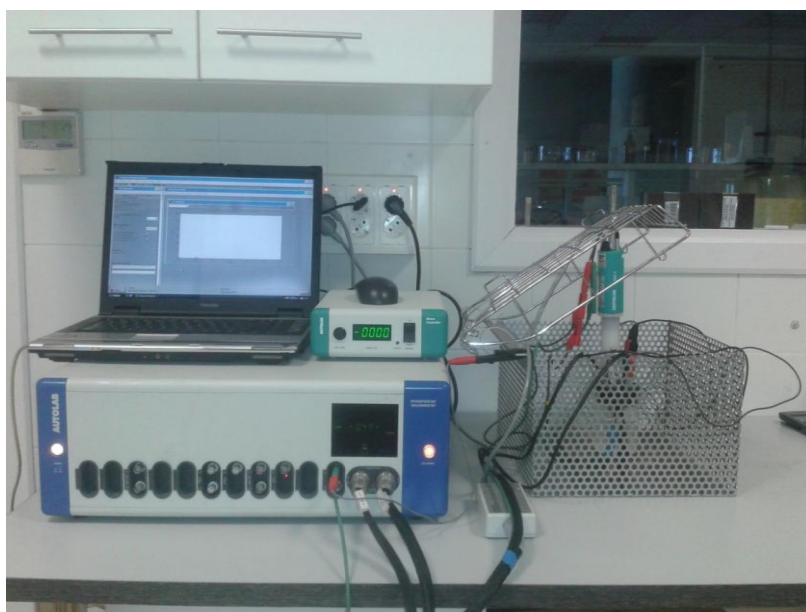


Figura 34. Configuración general de celda electroquímica con equipos electrónicos para ensayos en soluciones Fuente: Elaboración propia.

### 2.1.3. Caracterización eléctrica del equipo electrónico de medida

En los ensayos de voltametría cíclica en soluciones se aplica una señal de excitación del sistema tipo triangular (diente de sierra), mostrado en la figura 19a. Se realizan dos ciclos de excitación de este tipo, con barridos de potencial entre 400mV y -800mV, con una frecuencia de barrido de 10mV/s y un paso de potencial de 2.4mV. Con estos barridos de potencial tan grandes se obliga al electrodo a corroerse.

Mientras que en espectroscopia de impedancia se aplica una señal de excitación tipo senoidal a diferentes frecuencias (ver figura 23), con amplitud de 10mV, entre 0.1Hz y 900000Hz, para este rango se mide la impedancia a 50 frecuencias. Ensayo no destructivo.

### 2.1.4. Materiales

- *Disoluciones:* son preparadas 16 tipo se disoluciones, con volúmenes de 500ml de agua destilada y una concentración molar de 0.1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 4 pH diferentes (7-9-11-13), estas disoluciones están distribuidas sin y con la presencia del 7‰ (respecto al peso de la solución) de los diferentes inhibidores (ver tabla 8).

SOLUCIÓN TIPO	VOLUMEN (ml)	CONCENTRACIÓN MOLAR DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ph	INHIBIDOR	PORCENTAJE DEL INHIBIDOR CON RESPECTO AL PESO DE LA DISOLUCIÓN	TOTAL DISOLUCIONES
1	500	0.1	7-9-11-13	NO		4
2	500	0.1	7-9-11-13	ACIDO AMINOBENZOICO	0.7	4
3	500	0.1	7-9-11-13	ACIDO AMINODECANOICO	0.7	4
4	500	0.1	7-9-11-13	ACIDO SEBACICO	0.7	4
TOTAL						16

Tabla 8. Tipos de soluciones. Fuente: elaboración propia.

### 2.1.5. Procedimiento

- Elaboración de disoluciones

En un recipiente de plástico se vierten 500ml de agua destilada. Se procede al cálculo de la cantidad (en gramos) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para una concertación molar de 0.1 así:

$$\text{Cantidad de } \text{Na}_2\text{SO}_4 = V \times \text{Mr} \times \text{CM} = 0.5 \times 142.04 \times 0.1 = 7.102\text{g} \quad [2.1]$$

Donde:

V: volumen de la disolución en litros.

Mr: peso molecular de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en g/mol.

CM: concentración molar en mol/Litro.

Por medio de un agitador magnético se procede a la mezcla, hasta alcanzar una sustancia uniforme.

Las disoluciones con inhibidor son obtenidas agregando un 7‰ con respecto al peso de la disolución así:

$$500\text{ml de agua} = 500\text{g} \quad [2.2]$$

$$\text{Cantidad de inhibidor} = 500\text{g} * 0.007 = 3.5\text{g} \quad [2.3]$$

Se agrega el inhibidor y se mezcla hasta alcanzar uniformidad en la disolución.

- Fijación de pH

Las disoluciones están distribuidas para 4 pH: 7, 9, 11 y 13.

Para alcanzar soluciones con pH más básico, se utiliza hidróxido de sodio NaOH. Mientras que para llevar las soluciones a pH mas acido se utiliza acido nítrico  $\text{HNO}_3$ .

- Preparación y limpieza de electrodos de trabajo

La limpieza de los electrodos de trabajo es uno de los procesos más críticos dentro del proceso de medida. Durante los ensayos de voltametría en la

superficie de los electrodos de trabajo se producen los siguientes fenómenos electroquímicos:

- Reacciones de corrosión del material del electrodo.
- Reacciones de oxidación-reducción de algunas de las sustancias presentes en el electrolito.
- Fenómenos de fisisorción.
- Fenómenos de quimisorción.

Todos estos fenómenos tienden a generar sobre la superficie del electrodo una capa residual cuya naturaleza difiere de la del metal. La corriente que circula por electrodo está directamente relacionada con la superficie de contacto entre el metal y la muestra. Electrodo de trabajo parcial o completamente cubiertos por una capa de naturaleza química diferente darán lugar a señales de corriente diferentes. Por tanto, si la capa residual no es eliminada antes de llevar a cabo un nuevo ensayo el resultado de la medida se verá distorsionado. Es, por tanto, necesario eliminar la capa residual *antes de cada ensayo*.

La limpieza se realiza en dos pasos mecánicos de lijado básicos:

- Limpieza y pulido con lija gruesa. Se utiliza una lija 280 FEPA, que equivale a la referencia 240 ANSI especificada en los parámetros de la ASTM.
  - Limpieza y pulido con lija fina. Se utiliza una lija 1200 FEPA, que equivale a la referencia 600 ANSI especificada en los parámetros de la ASTM.
- Conexión de equipos y generación de ensayo

Se conectan los elementos de la celda electroquímica con los dispositivos de medición electrónica, se mide la temperatura de la solución (establecida en 25°C), luego se pone en funcionamiento el sistema de rotación del electrodo de trabajo (1500RPM-para la medición de voltametría), después se deja estabilizar

el  $E_{\text{corr}}$  de la muestra (alrededor de 10 minutos) y por último se inicia la aplicación de la técnica.

- Almacenamiento y procesamiento de datos

Los datos y resultados son administrados por el software NOVA, el cual está incluido en las aplicaciones del potencióstato.

Después de finalizar el ensayo, en voltametría cíclica, se procede directamente a determinar el valor de  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$ , velocidad de corrosión y demás parámetros resultantes del procedimiento, este proceso se ejecuta midiendo en las curvas de polarización las pendientes de Tafel.

En espectroscopia de impedancia, se procede directamente a determinar el valor  $R_p$  en el diagrama de Bode, de acuerdo al circuito equivalente propuesto en la figura 25. Con este valor se calcula el valor de  $i_{\text{corr}}$  por medio de la ecuación de Stern y Geary [1.8], asumiendo un valor de la constante de Tafel,  $B$  igual a 32.5mV. Finalmente con los datos obtenidos se utiliza la ley de Faraday para calcular la velocidad de corrosión en milímetros/año (ver ecuación [2.4]).<sup>38</sup>

$$CR = K \times \frac{i_{\text{corr}}}{\rho} \times EW \quad [2.4]$$

Donde:

CR: velocidad de corrosión en mm/año.

K: Constante de Faraday para CR, igual a  $3.27 \times 10^{-3} \text{mm} \cdot \text{g} / \mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{año}$

$i_{\text{corr}}$ : Intensidad de corrosión en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

$\rho$ : Densidad en  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

EW: Peso equivalente en g/mol.  $EW = \frac{W}{n}$ ; Donde  $W$  es el peso atómico del elemento y  $n$  la valencia del elemento.

## 2.2. Ensayos de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en probetas de hormigón armado

Se realizan 16 ensayos por técnica, distribuidos como se muestra en la tabla 9:

PROBETA	TIPO DE SOLUCIÓN DE SATURACION	TOTAL DE ENSAYOS
1-2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 MOLAR pH 11 SIN INHIBIDOR	DOS ENSAYOS POR PROBETA
3-4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 MOLAR Ph 11 INHIBIDOR AMINOBENZOICO	DOS ENSAYOS POR PROBETA
5-6	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 MOLAR pH 11 INHIBIDOR SEBACICO	DOS ENSAYOS POR PROBETA
7-8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 MOLAR pH 11 INHIBIDOR AMINODECANOICO	DOS ENSAYOS POR PROBETA
TOTAL		16

Tabla 9. Resumen de número y tipo de ensayos realizados en probetas. Fuente: elaboración propia

### 2.2.1. Notas

- I. Las probetas son saturadas con las disoluciones 48 horas antes de la práctica de los ensayos.
- II. Los resultados de las probetas sometidas a la misma solución, son promediados aritméticamente.
- III. Se mantiene una temperatura constante de 25°C para todos los ensayos.
- IV. Los controles técnicos del laboratorio para los ensayos en disoluciones están regidos por la ASTM G31-72<sup>35</sup>.
- V. La calibración de los equipos esta efectuada con respecto a la ASTM G5-94<sup>37</sup>.
- VI. Los cálculos de  $i_{corr}$ , velocidad de corrosión y demás parámetros son realizados mediante la formulación expuesta por las normas ASTM G102-89 y ASTM 59-97<sup>38</sup>.

### 2.2.2. Equipos

- *Potenciostato, Electrodo de referencia, Caja de Faraday*, ver apartado 2.1.2.
- *Electrodo auxiliar o contra electrodo*: su misión es únicamente permitir la circulación de la corriente hacia el electrodo de trabajo.



Se utiliza una lámina de acero inoxidable como electrodo auxiliar. Sus características son:

GRADO	304
Designación UNS	S30400
CARBONO (C) max.	0.08
MANGANESO (Mn) max.	2.00
FOSFORO (P) max.	0.04
AZUFRE (S) max.	0.03
SILICIO (Si) max.	0.75
CROMO (Cr) max.	18.0 a 20.0
NIQUEL (Ni)	8.0 a 11.0
MOLIBDENO (Mo)	----
OTROS ELEMENTOS	----

Figura 35. Características de electrodo auxiliar de acero inoxidable. Fuente: [http://es.wikipedia.org/wiki/Acero\\_inoxidable](http://es.wikipedia.org/wiki/Acero_inoxidable).

- *Electrodo de trabajo:* en este caso es una barra de acero B500SD, de diámetro 10mm y longitud embebida en cada probeta de hormigón de 8cm. Con un área efectiva de 25.13cm<sup>2</sup>.

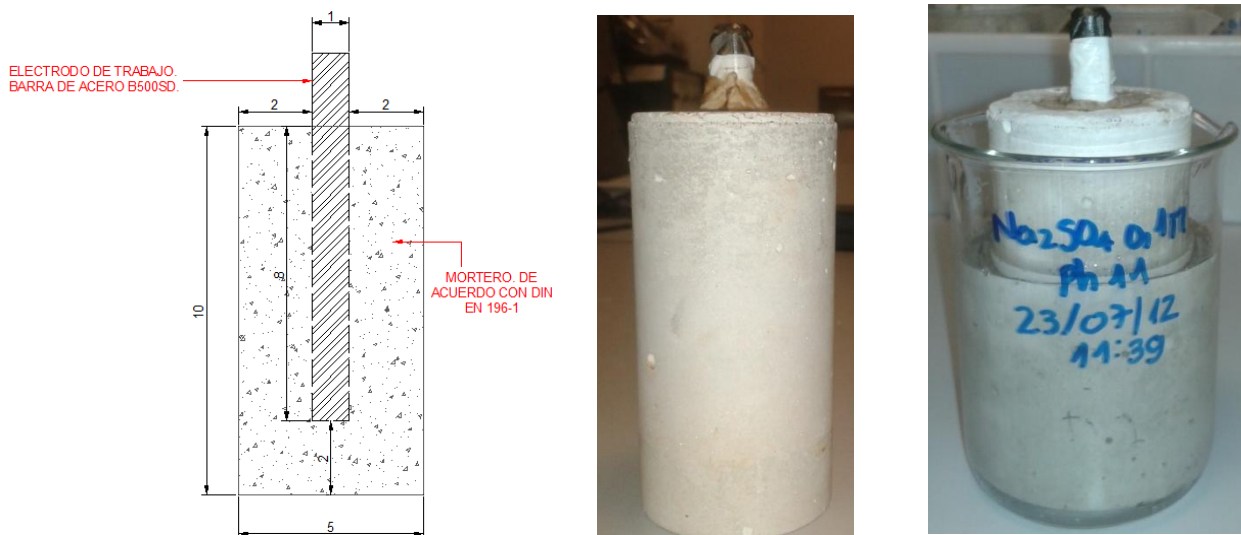


Figura 36. Probetas de hormigón armado. Fuente: Elaboración propia.

- *Termostato*: se utiliza un termostato para estabilizar térmicamente la disolución a 25°C.

### 2.2.3. Caracterización eléctrica del equipo electrónico de medida

En los ensayos de voltametría cíclica en probetas se aplica una señal de excitación del sistema tipo triangular (diente de sierra), mostrado en la figura 19a. Se realizan dos ciclos de excitación de este tipo, con barridos de potencial de  $\pm 10\text{mV}$  con respecto al  $E_{\text{corr}}$  de cada probeta, con una frecuencia de barrido de  $1\text{mV/s}$  y un paso de potencial de  $0.15\text{mV}$ . La aplicación de este pequeño barrido de potencial, provoca reacciones reversibles, esto con el fin de poder seguir utilizando las probetas en ensayos futuros.

Mientras que en espectroscopia de impedancia se aplica una señal de excitación tipo senoidal a diferentes frecuencias (ver figura 23), con amplitud de  $10\text{mV}$ , entre  $0.1\text{Hz}$  y  $900000\text{Hz}$ , para este rango se mide la impedancia a 50 frecuencias. Ensayo no destructivo.

### 2.2.4. Materiales

- *Disoluciones de saturación de probetas*: son preparadas 4 tipo se disoluciones, con volúmenes de  $500\text{ml}$  de agua destilada y una concentración molar de  $0.1\text{ Na}_2\text{SO}_4$ , a pH 11 únicamente, estas disoluciones están distribuidas sin y con la presencia del 7‰ (respecto al peso de la solución) de los diferentes inhibidores (ver tabla 10).

SOLUCIÓN TIPO	VOLUMEN (ml)	CONCENTRACIÓN MOLAR DE $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Ph	INHIBIDOR	PORCENTAJE DEL INHIBIDOR CON RESPECTO AL PESO DE LA DISOLUCIÓN	TOTAL DISOLUCIONES
1	500	0.1	11	NO		1
2	500	0.1	11	ACIDO AMINOBENZÓICO	0.7	1
3	500	0.1	11	ACIDO AMINODECANÓICO	0.7	1
4	500	0.1	11	ACIDO SEBACÓICO	0.7	1
TOTAL						4

Tabla 10. Tipos de soluciones de saturación de probetas. Fuente: elaboración propia.

- *Probetas de hormigón:* la preparación, disposición, dosificación de materiales y posteriores procedimientos al fraguado (como el curado), del amasado de hormigón se realizan de acuerdo a la norma DIN EN 196-1.

### 2.2.5. Procedimiento

- Elaboración de disoluciones, fijación de pH, almacenamiento y procesamiento de datos: ver apartado 2.1.5.
- Antes de comenzar los ensayos las probetas son saturadas durante 48 horas con las diferentes disoluciones.
- Preparación y limpieza de electrodos de trabajo

La limpieza se realiza mecánicamente, mediante lijado de la parte superior de la barra de acero que no esta embebida en el hormigón, con el fin de garantizar un excelente contacto al equipo de medición electrónica.

- Conexión de equipos y generación de ensayo

Se conectan los elementos de la celda electroquímica con los dispositivos de medición electrónica, se mide la temperatura de la solución (establecida en 25°C), después se deja estabilizar el  $E_{\text{corr}}$  de la probeta (alrededor de 5 minutos) y por último se inicia la aplicación.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Resultados de voltametría cíclica en disoluciones

De acuerdo a lo descrito en el capítulo 2.1, para ensayos de voltametría cíclica en disoluciones, se mide en las curvas de polarización de cada ensayo las pendientes de Tafel, por ejemplo se presenta a continuación el cálculo de la

velocidad de corrosión en la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 0.1 molar, con pH 7, para el electrodo 1.

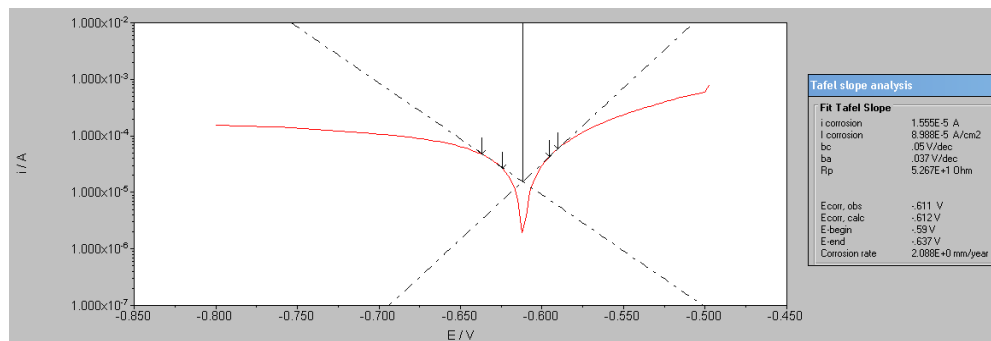


Figura 37. Análisis de Tafel para el ensayo en disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 0.1M-pH7-Electrodo 1. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 37, en la parte derecha se observan los resultados obtenidos. La velocidad de corrosión para este ensayo es de 2.088mm/año. Todas las medidas para este tipo de ensayos se realizan de esta forma. Se presenta a continuación las tablas de consolidación de resultados.

DISOLUCIONES $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - 0.1M				
E	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 7)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 9)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 11)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 13)
<b>E CORR (V)</b>				
1sd	-0.612	-0.581	-0.577	-0.490
2sd	-0.600	-0.579	-0.597	-0.522
4sd	-0.608	-0.581	-0.592	-0.526
<b>ECORR_medio_Sd</b>	<b>-0.607</b>	<b>-0.580</b>	<b>-0.589</b>	<b>-0.513</b>
E	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 7)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 9)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 11)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 13)
<b>I CORR (A/cm2)</b>				
1sd	8.988E-05	7.101E-05	3.954E-05	5.145E-06
2sd	8.132E-05	6.909E-05	3.418E-05	5.821E-06
4sd	6.889E-05	6.043E-05	4.180E-05	5.994E-06
<b>ICORR_medio</b>	<b>8.00E-05</b>	<b>6.68E-05</b>	<b>3.85E-05</b>	<b>5.65E-06</b>
E	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 7)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 9)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 11)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 13)
<b>Rp (Ohm)</b>				
1sd	5.27E+01	3.05E+01	3.18E+01	2.35E+03
2sd	5.78E+01	3.66E+01	4.34E+01	1.64E+03
4sd	6.06E+01	3.49E+01	3.81E+01	9.35E+02
<b>Rp_medio</b>	<b>5.70E+01</b>	<b>3.40E+01</b>	<b>3.77E+01</b>	<b>1.64E+03</b>
E	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 7)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 9)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 11)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
1sd	2.088	1.649	0.919	0.120
2sd	1.889	1.605	0.794	0.135
4sd	1.600	1.404	0.971	0.139
<b>C.rate_medio</b>	<b>1.859</b>	<b>1.553</b>	<b>0.895</b>	<b>0.1313</b>

Tabla 11. Consolidado de resultados para disoluciones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M - voltametría cíclica. Fuente: elaboración propia.

Los valores de corrosión varían desde 1.85mm/año para pH7 hasta 0.13mm/año para pH13.

DISOLUCIONES Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.1M- INHIBIDOR AMINOBENZOICO 7‰				
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>E CORR (V)</b>				
1sd	-0.446	-0.390	-0.446	-0.539
2sd	-0.463	-0.409	-0.449	-0.547
4sd	-0.478	-0.373	-0.462	-0.525
<b>ECORR_medio_Sd</b>	<b>-0.462</b>	<b>-0.391</b>	<b>-0.452</b>	<b>-0.537</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>I CORR (A/cm<sup>2</sup>)</b>				
1sd	7.840E-05	4.220E-05	3.569E-05	5.396E-06
2sd	8.314E-05	3.479E-05	3.214E-05	5.370E-06
4sd	8.065E-05	3.286E-05	3.361E-05	4.017E-06
<b>ICORR_medio</b>	<b>8.07E-05</b>	<b>3.66E-05</b>	<b>3.38E-05</b>	<b>4.93E-06</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Rp (Ohm)</b>				
1sd	4.47E+01	1.01E+02	1.97E+02	1.30E+03
2sd	4.72E+01	9.22E+01	1.87E+02	1.19E+03
4sd	3.93E+01	1.59E+02	1.48E+02	1.68E+03
<b>Rp_medio</b>	<b>4.37E+01</b>	<b>1.17E+02</b>	<b>1.78E+02</b>	<b>1.39E+03</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
1sd	1.821	0.980	0.829	0.125
2sd	1.938	0.808	0.747	0.125
4sd	1.873	0.763	0.781	0.093
<b>C.rate_medio</b>	<b>1.877</b>	<b>0.851</b>	<b>0.785</b>	<b>0.1144</b>

Tabla 12. Consolidado de resultados para disoluciones con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.1M - voltametría cíclica – Inhibidor Aminobenzoico. Fuente: elaboración propia.

Los valores de corrosión varían desde 1.87mm/año para pH7 hasta 0.11mm/año para pH13. El efecto inhibitor del ácido Aminobenzoico están en promedio para todos los pH en 17.81%.

DISOLUCIONES Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.1M- INHIBIDOR AMINOUNDECANOICO 7‰				
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>E CORR (V)</b>				
1sd	-0.511	-0.492	-0.605	-0.314
2sd	-0.510	-0.501	-0.608	-0.332
4sd	-0.503	-0.508	-0.592	-0.326
<b>ECORR_medio_Sd</b>	-0.508	-0.500	-0.602	-0.324
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>I CORR (A/cm<sup>2</sup>)</b>				
1sd	5.579E-05	3.631E-05	2.683E-05	3.722E-06
2sd	6.226E-05	5.878E-05	2.713E-05	4.432E-06
4sd	5.665E-05	5.941E-05	2.961E-05	4.660E-06
<b>ICORR_medio</b>	5.82E-05	5.15E-05	2.79E-05	4.27E-06
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Rp (Ohm)</b>				
1sd	2.47E+01	2.17E+01	6.24E+01	2.24E+03
2sd	3.49E+01	4.08E+01	9.16E+01	1.98E+03
4sd	4.03E+01	3.36E+01	1.18E+02	1.99E+03
<b>Rp_medio</b>	3.33E+01	3.20E+01	9.07E+01	2.07E+03
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
1sd	1.296	0.844	0.623	0.086
2sd	1.446	1.365	0.630	0.103
4sd	1.316	1.380	0.688	0.108
<b>C.rate_medio</b>	1.353	1.196	0.647	0.0992

Tabla 13. Consolidado de resultados para disoluciones con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.1M - voltametría cíclica – Inhibidor Aminoundecanoico. Fuente: elaboración propia.

Los valores de corrosión varían desde 1.35mm/año para pH7 hasta 0.09mm/año para pH13. El efecto inhibidor del ácido Aminoundecanoico están en promedio para todos los pH en 25.58%.

DISOLUCIONES Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.1M- INHIBIDOR SEBACICO 7‰				
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>E CORR (V)</b>				
1sd	-0.303	-0.326	-0.430	-0.422
2sd	-0.332	-0.332	-0.449	-0.408
4sd	-0.333	-0.334	-0.430	-0.384
<b>ECORR_medio_Sd</b>	-0.323	-0.331	-0.436	-0.405
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>I CORR (A/cm<sup>2</sup>)</b>				
1sd	3.607E-05	3.839E-05	7.769E-06	8.217E-06
2sd	3.750E-05	3.465E-05	7.959E-06	4.872E-06
4sd	4.420E-05	3.966E-05	7.136E-06	5.973E-06
<b>ICORR_medio</b>	3.93E-05	3.76E-05	7.62E-06	6.35E-06
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Rp (Ohm)</b>				
1sd	8.84E+02	6.29E+02	1.13E+03	8.23E+02
2sd	5.77E+02	5.24E+02	7.21E+02	7.38E+02
4sd	5.33E+02	6.03E+02	1.04E+03	1.77E+03
<b>Rp_medio</b>	6.65E+02	5.85E+02	9.64E+02	1.11E+03
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
1sd	0.838	0.892	0.181	0.191
2sd	0.871	0.805	0.185	0.113
4sd	1.027	0.921	0.166	0.139
<b>C.rate_medio</b>	0.912	0.873	0.177	0.1476

Tabla 14. Consolidado de resultados para disoluciones con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.1M - voltametría cíclica – Inhibidor Sebácico. Fuente: elaboración propia.

Los valores de corrosión varían desde 0.91mm/año para pH7 hasta 0.14mm/año para pH13. El efecto inhibitor de ácido Sebácico están en promedio para todos los pH en 46.84%, lo cual afirma a este inhibidor como el más eficaz de todos.

En las graficas 38 y 39, se comparan las tasas de corrosión y las intensidades Vs el pH, para cada tipo de disolución, respectivamente.

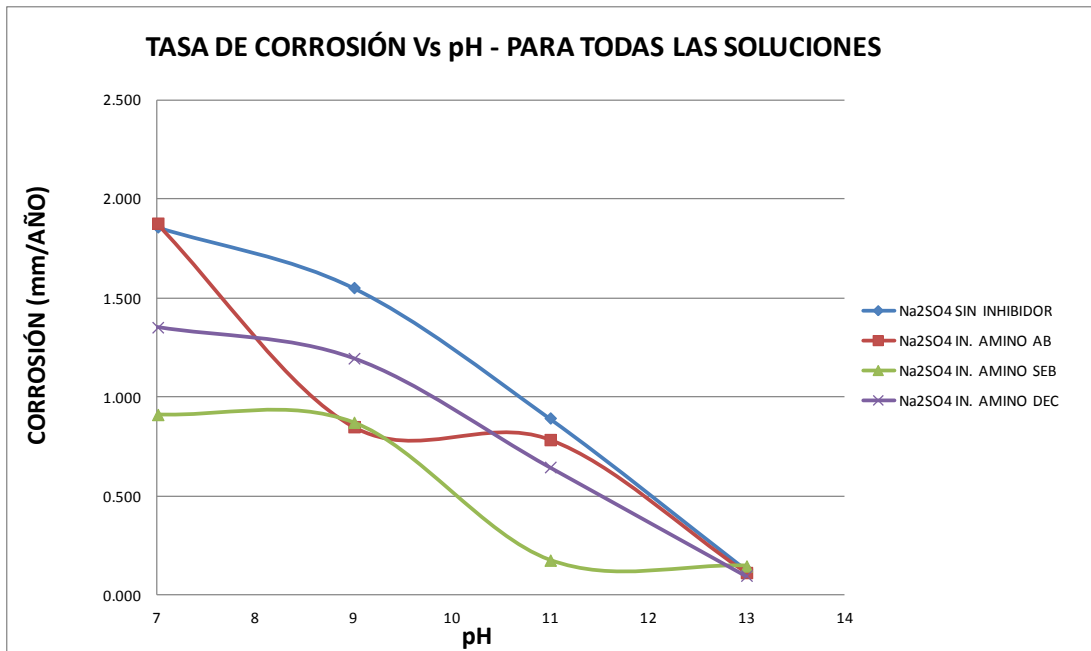


Figura 38. pH Vs Tasa de corrosión – Todas las disoluciones. Fuente: Elaboración propia.

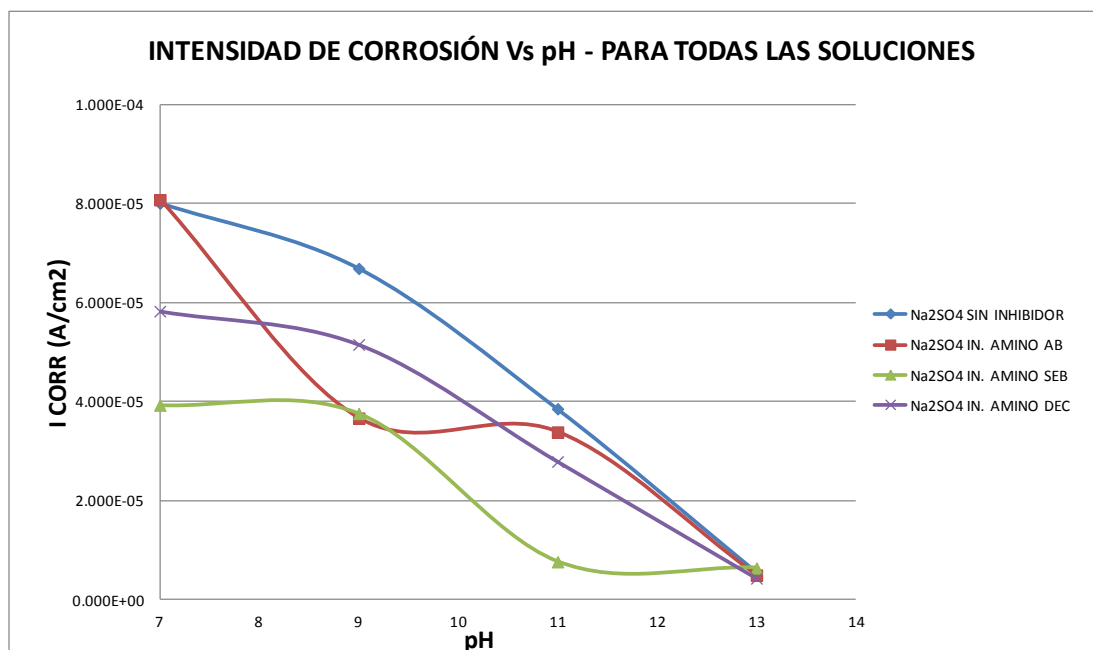


Figura 39. pH Vs Intensidad de corrosión – Todas las disoluciones. Fuente: Elaboración propia.

Los efectos del pH se pueden observar en las graficas 40, 41 y 42, allí se observa que independiente del tipo de disolución, las intensidades de corrosión son más bajas cada vez que el pH es más básico. Lo que indica que a mayor pH menor velocidad de corrosión.

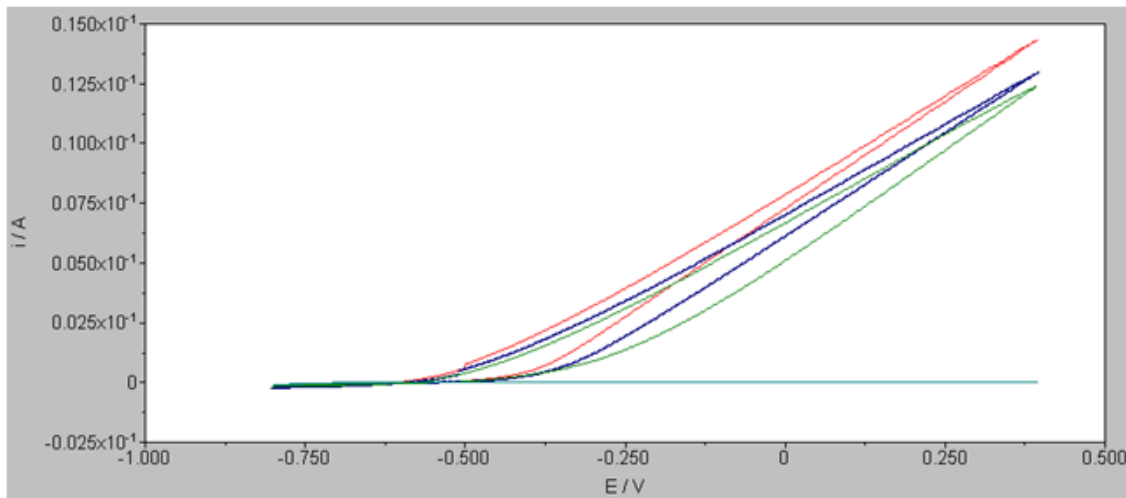


Figura 40. Potencial Vs Intensidad– Sustancia  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M sin inhibidor - PH 7(ROJO), PH 9 (AZUL), PH 11 (VERDE), PH 13 (CYAN). Fuente: Elaboración propia.

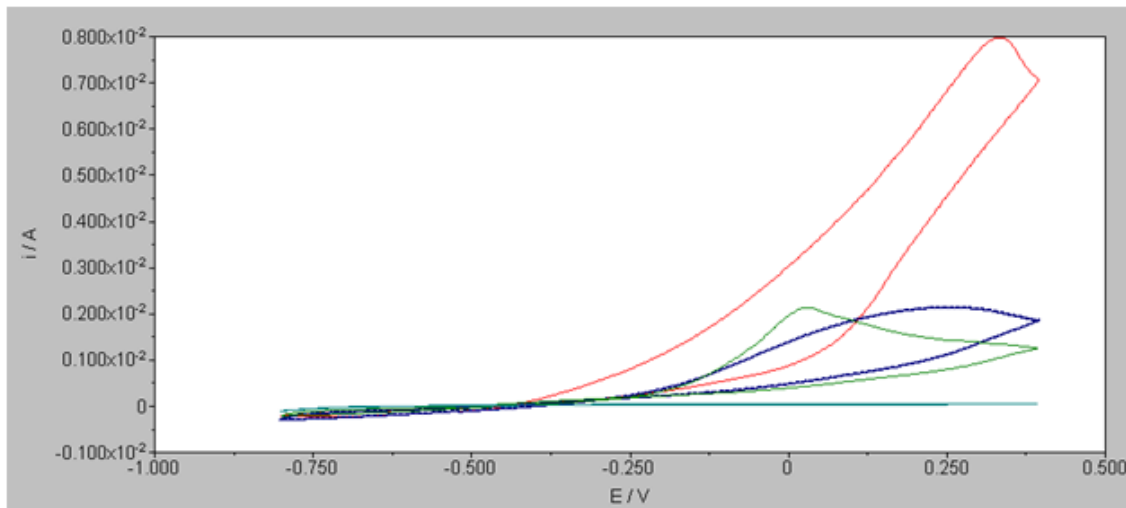


Figura 41. Potencial Vs Intensidad– Sustancia  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M con inhibidor Aminobenzoico - PH 7(ROJO), PH 9 (AZUL), PH 11 (VERDE), PH 13 (CYAN). Fuente: Elaboración propia.



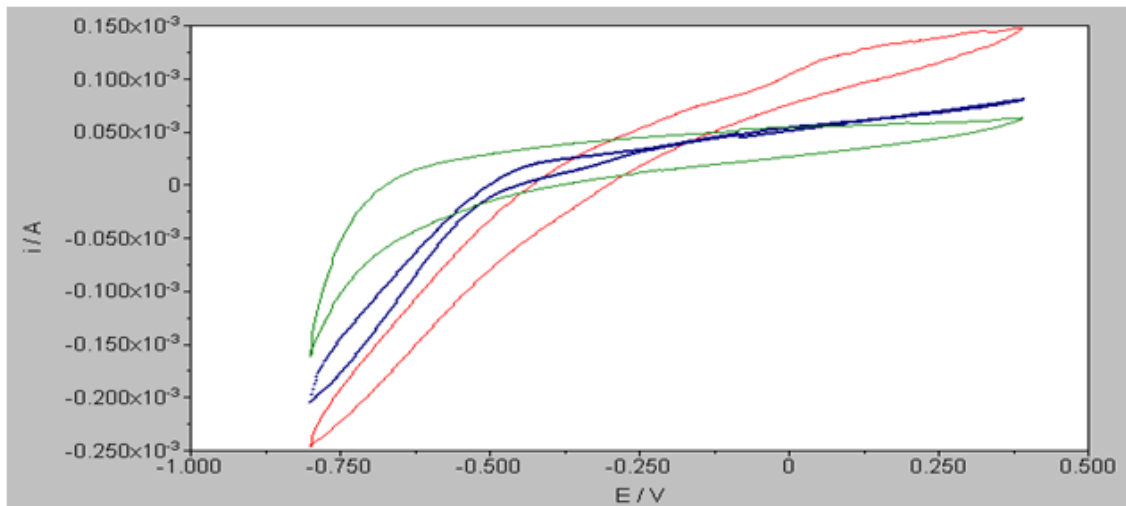


Figura 42. Potencial Vs Intensidad– Sustancia  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M con inhibidor Sebácico - PH 7(ROJO), PH 11 (AZUL), PH 13 (VERDE). Fuente: Elaboración propia.

### 3.1.1. Notas

- I. La tasa de reducción de corrosión, por parte de cada uno de los inhibidores, confirma lo establecido en el capítulo 1.8.2, donde se establece que la eficacia inhibidora de los compuestos, depende de la longitud de su cadena química y del tipo de anclaje que adquiera con el metal. Por este motivo el porcentaje de eficacia de los inhibidores es:

$$\% \text{ Eficacia Aminobenzoico} < \% \text{ Eficacia Aminoundecanoico} < \% \text{ Eficacia Sebácico}$$

- II. Se presenta un comportamiento conforme a lo esperado, en cuanto a la influencia del pH, lo que confirma que a pH muy básico (como es el caso del hormigón sin procesos de carbonatación) los efectos de la corrosión son despreciables, mientras que para pH por debajo de 13 la tasa de corrosión y la intensidad de corrosión aumentan.
- III. De acuerdo a la tabla 4, los valores de velocidad de corrosión, para todos los pH, medidos con respecto a la intensidad, están en el nivel de corrosión alta, es decir, valores mayores a  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Esto es debido a que son ensayos con excitaciones externas de potencial muy grandes, confundiendo los conceptos de posibilidad de que el fenómeno ocurra con la probabilidad que se den excitaciones de potencial tan grandes en la realidad. Igualmente sucede con los valores aportados por la ASTM, para la clasificación de

riesgo de corrosión en función del potencial de corrosión (ver tabla 15)<sup>39</sup>, ya que los valores de  $E_{\text{corr}}$  son menores de  $-0.35\text{V}$ , donde el riesgo de corrosión es del 90%.

$E_{\text{corr}}$ (V)	RIESGO DE CORROSION
$>-0.20$	10%
$-0.20$ a $-0.35$	50%
$<-0.35$	90%

Tabla 15. Clasificación del riesgo de corrosión en función del potencial de corrosión. Fuente: NORMA ASTM C876 – 09. Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.

### 3.2. Resultados de espectroscopia de impedancia en disoluciones

Las velocidades de corrosión de estos ensayos son calculadas determinando en primera instancia el valor  $R_p$  en el diagrama de Bode, de acuerdo al circuito equivalente propuesto en la figura 25. Con este valor se calcula el valor de  $i_{\text{corr}}$  por medio de la ecuación de Stern y Geary [1.8], asumiendo un valor de la constante de Tafel,  $B$  igual a  $32.5\text{mV}$ . Finalmente con los datos obtenidos se utiliza la ecuación [2.4] para calcular la velocidad de corrosión en milímetros/año.

La bondad de ajuste  $X^2$  entre los ensayos y el circuito equivalente, en promedio, tiene un valor de 0.84. Valor que es considerado valido para este tipo de simulaciones, teniendo en cuenta que el valor optimo es cero.

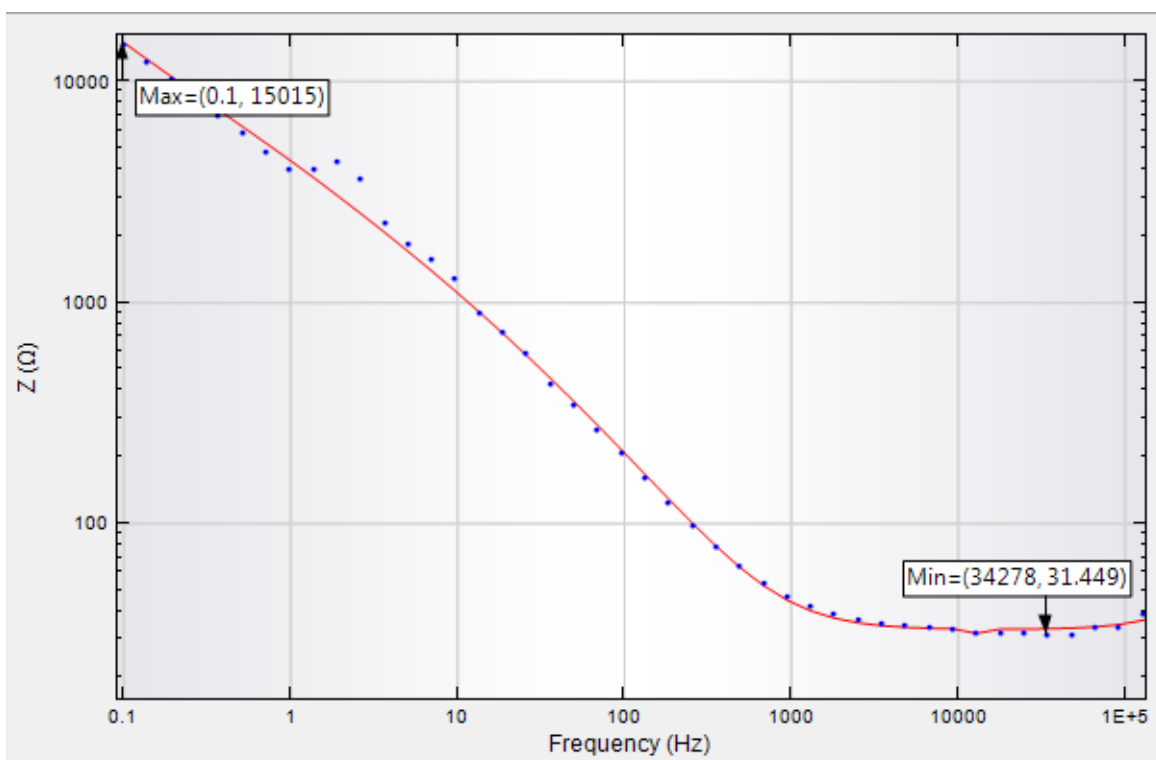


Figura 43. Diagrama de Bode – Disolución  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M sin inhibidor. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 43, los puntos azules corresponden a los valores obtenidos del ensayo, mientras que la línea roja corresponde a la simulación del circuito equivalente. El valor máximo de  $Z$ , corresponde a  $R_p$  del ensayo, con la cual se realiza el cálculo de la velocidad de corrosión.

Ahora se presentan las tablas de los resultados consolidados. Estas tablas tienen como valor agregado una casilla donde se comparan los valores obtenidos por la técnica de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en disoluciones.

DISOLUCIONES Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.1M				
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Rp (Ohm)</b>				
1sd	1065.00	1608.00	2640.00	10723.00
2sd	1763.00	1784.00	2009.00	8787.00
4sd	1073.00	1658.30	2000.90	10341.00
<b>Rpmedio_Sd</b>	<b>1300.33</b>	<b>1683.433</b>	<b>2216.633</b>	<b>9950.333</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>I CORR (A/cm<sup>2</sup>)</b>				
1sd	1.760E-04	1.166E-04	7.100E-05	1.748E-05
2sd	1.063E-04	1.051E-04	9.329E-05	2.133E-05
4sd	1.824E-04	1.180E-04	9.779E-05	1.892E-05
<b>Icorr_medio</b>	<b>1.55E-04</b>	<b>1.13E-04</b>	<b>8.74E-05</b>	<b>1.92E-05</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
1sd	2.04	1.35	0.82	0.20
2sd	1.23	1.22	1.08	0.25
4sd	2.12	1.37	1.14	0.22
<b>C.rate_medio</b>	<b>1.80</b>	<b>1.31</b>	<b>1.01</b>	<b>0.22</b>
<b>VELOCIDAD DE CORROSIÓN VOLTÁMETRIA CÍCLICA mm/año</b>	1.86	1.55	0.90	0.13
<b>DIFERENCIA ENTRE TÉCNICAS mm/año</b>	0.06	0.24	0.12	0.09

Tabla 15. Consolidado de resultados para disoluciones con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.1M – espectroscopia de impedancia – sin inhibidor. Fuente: elaboración propia.

Los valores de corrosión varían desde 1.86mm/año para pH7 hasta 0.13mm/año para pH13.

DISOLUCIONES Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.1M- INHIBIDOR AMINOBENZOICO 7‰				
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Rp (Ohm)</b>				
1sd	1516.00	3553.00	3357.00	5773.00
2sd	1500.00	2888.00	5233.40	4773.00
4sd	1237.00	3478.00	3955.00	5569.00
<b>Rpmedio_Sd</b>	<b>1417.67</b>	<b>3306.333</b>	<b>4181.800</b>	<b>5371.667</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>I CORR (A/cm<sup>2</sup>)</b>				
1sd	1.236E-04	5.275E-05	5.583E-05	3.247E-05
2sd	1.250E-04	6.490E-05	3.581E-05	3.927E-05
4sd	1.582E-04	5.626E-05	4.947E-05	3.513E-05
<b>Icorr_medio</b>	<b>1.36E-04</b>	<b>5.80E-05</b>	<b>4.70E-05</b>	<b>3.56E-05</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
1sd	1.44	0.61	0.65	0.38
2sd	1.45	0.75	0.42	0.46
4sd	1.84	0.65	0.57	0.41
<b>C.rate_medio</b>	<b>1.57</b>	<b>0.67</b>	<b>0.55</b>	<b>0.41</b>
<b>VELOCIDAD DE CORROSIÓN VOLTÁMETRIA CÍCLICA mm/año</b>	1.88	0.85	0.79	0.11
<b>DIFERENCIA ENTRE TÉCNICAS mm/año</b>	0.30	0.18	0.24	0.30

Tabla 16. Consolidado de resultados para disoluciones con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.1M – espectroscopia de impedancia – Inhibidor Aminobenzoico. Fuente: elaboración propia.

Los valores de corrosión varían desde 1.88mm/año para pH7 hasta 0.11mm/año para pH13. Los efectos inhibidores están en promedio para todos los pH en 26.20%.

DISOLUCIONES Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.1M- INHIBIDOR AMINOUNDECANOICO 7‰				
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Rp (Ohm)</b>				
1sd	2457.00	2062.60	3487.00	5580.00
2sd	2227.00	2436.00	3099.00	5731.00
4sd	2210.00	2096.00	3858.00	6477.00
<b>Rpmedio_Sd</b>	<b>2298.00</b>	<b>2198.200</b>	<b>3481.333</b>	<b>5929.333</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>I CORR (A/cm<sup>2</sup>)</b>				
1sd	7.628E-05	9.087E-05	5.375E-05	3.359E-05
2sd	8.416E-05	7.694E-05	6.048E-05	3.270E-05
4sd	8.854E-05	9.335E-05	5.072E-05	3.021E-05
<b>Icorr_medio</b>	<b>8.30E-05</b>	<b>8.71E-05</b>	<b>5.50E-05</b>	<b>3.22E-05</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
1sd	0.89	1.06	0.62	0.39
2sd	0.98	0.89	0.70	0.38
4sd	1.03	1.08	0.59	0.35
<b>C.rate_medio</b>	<b>0.96</b>	<b>1.01</b>	<b>0.64</b>	<b>0.37</b>
<b>VELOCIDAD DE CORROSIÓN VOLTÁMETRIA CÍCLICA mm/año</b>	1.35	1.20	0.65	0.10
<b>DIFERENCIA ENTRE TÉCNICAS mm/año</b>	0.39	0.18	0.01	0.27

Tabla 17. Consolidado de resultados para disoluciones con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.1M – espectroscopia de impedancia – Inhibidor Aminoundecanoico. Fuente: elaboración propia.

Los valores de corrosión varían desde 1.35mm/año para pH7 hasta 0.09mm/año para pH13. Los efectos inhibidores están en promedio para todos los pH en 31.26%.

DISOLUCIONES Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.1M- INHIBIDOR SEBACICO 7‰				
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>R<sub>p</sub> (Ohm)</b>				
1sd	3753.00	3705.00	7400.00	8013.00
2sd	2355.20	2708.00	3803.00	7575.00
4sd	4385.20	4168.00	4308.00	7746.00
<b>R<sub>p</sub>medio_Sd</b>	<b>3497.80</b>	<b>3527.000</b>	<b>5170.333</b>	<b>7778.000</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>I CORR (A/cm<sup>2</sup>)</b>				
1sd	4.994E-05	5.059E-05	2.533E-05	2.339E-05
2sd	7.958E-05	6.921E-05	4.928E-05	2.474E-05
4sd	4.462E-05	4.694E-05	4.542E-05	2.526E-05
<b>I<sub>CORR</sub> medio</b>	<b>5.80E-05</b>	<b>5.56E-05</b>	<b>4.00E-05</b>	<b>2.45E-05</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
1sd	0.58	0.59	0.29	0.27
2sd	0.92	0.80	0.57	0.29
4sd	0.52	0.55	0.53	0.29
<b>C.rate<sub>medio</sub></b>	<b>0.67</b>	<b>0.65</b>	<b>0.46</b>	<b>0.28</b>
<b>VELOCIDAD DE CORROSIÓN VOLTÁMETRIA CÍCLICA mm/año</b>	0.91	0.87	0.18	0.15
<b>DIFERENCIA ENTRE TÉCNICAS mm/año</b>	0.24	0.23	0.29	0.14

Tabla 18. Consolidado de resultados para disoluciones con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.1M – espectroscopia de impedancia – Inhibidor Sebacico. Fuente: elaboración propia.

Los valores de corrosión varían desde 0.91mm/año para pH7 hasta 0.15mm/año para pH13. Los efectos inhibidores están en promedio para todos los pH en 52.41%, lo cual afirma a este inhibidor como el más eficaz de todos.

### 3.2.1. Notas

- I. Para los resultados de los ensayos de espectroscopia de impedancia en disoluciones aplican las notas I y II del capítulo 3.1.1.
- II. El valor promedio de diferencia en mm/año, de los resultados obtenidos en voltametría e impedancia en soluciones, es de  $\pm 0.20$ mm/año, un valor más que aceptable, partiendo de la base que son técnicas con conceptos teóricos diferentes.

### 3.3. Resultados de voltametría cíclica en probetas

El consolidado de los resultados es presentado en la siguiente tabla:

	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> SIN INHIBIDOR	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CON IN-AB	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CON IN-SEB	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CON IN-DEC
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)
<b>E CORR (V)</b>				
ENSAYO 1	-0.047	-0.062	-0.047	-0.068
ENSAYO 2	-0.046	-0.062	-0.045	-0.067
ENSAYO 3	-0.047	-0.050	-0.053	-0.064
ENSAYO 4	-0.046	-0.048	-0.051	-0.063
<b>ECORR_medio_Sd</b>	<b>-0.047</b>	<b>-0.056</b>	<b>-0.049</b>	<b>-0.066</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>I CORR (A/cm<sup>2</sup>)</b>				
ENSAYO 1	8.549E-09	7.467E-09	4.064E-09	6.571E-09
ENSAYO 2	9.465E-09	7.467E-09	4.834E-09	7.047E-09
ENSAYO 3	8.068E-09	8.059E-09	5.101E-09	5.725E-09
ENSAYO 4	9.196E-09	9.604E-09	4.986E-09	5.791E-09
<b>ICORR_medio</b>	<b>8.82E-09</b>	<b>8.15E-09</b>	<b>4.75E-09</b>	<b>6.28E-09</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Rp (Ohm)</b>				
ENSAYO 1	6.600E+00	1.800E+00	1.454E+00	3.602E+00
ENSAYO 2	7.438E+00	1.800E+00	1.560E+00	3.956E+00
ENSAYO 3	6.418E+00	5.424E+00	1.637E+00	2.975E+00
ENSAYO 4	7.223E+00	6.538E+00	1.603E+00	3.135E+00
<b>Rp_medio</b>	<b>6.92E+00</b>	<b>3.89E+00</b>	<b>1.56E+00</b>	<b>3.42E+00</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
ENSAYO 1	1.99E-04	1.74E-04	9.44E-05	1.53E-04
ENSAYO 2	2.20E-04	1.74E-04	1.13E-04	1.64E-04
ENSAYO 3	1.87E-04	1.87E-04	1.19E-04	1.33E-04
ENSAYO 4	2.14E-04	2.23E-04	1.16E-04	1.35E-04
<b>C.rate_medio</b>	<b>2.05E-04</b>	<b>1.89E-04</b>	<b>1.10E-04</b>	<b>1.46E-04</b>

Tabla 19. Consolidado de resultados para probetas sometidas a todos los tipos de disoluciones – voltametría cíclica. Fuente: elaboración propia.

Los resultados plasmados en la anterior tabla, muestran velocidades de corrosión muy pequeñas, tan pequeñas que se consideran despreciables, esto es debido a dos circunstancias:

- Se aplican variaciones de potencial del orden de  $\pm 10\text{mV}$  con respecto al  $E_{\text{corr}}$ , lo que no provoca la ruptura de la capa pasivante de la interfaz acero/hormigón.
- El tiempo al que las probetas han estado sometidas a sulfatos (48 horas), es muy poco para que estos tengan efecto corrosivo en el refuerzo. El pH11 de la disolución tampoco provoca cambios, debido a que se enfrenta a las condiciones sólidas de pH muy básico que posee el hormigón. En varias investigaciones al respecto, se ha logrado identificar que los procesos de activación de corrosión en probetas de hormigón armado comienzan después de un año de estar sometidas a sustancias agresivas.

En la figura 44, se grafican las velocidades de corrosión en las probetas, para cada tipo de disolución de saturación. Es oportuno volver a mencionar que las variaciones son del orden de  $1E^{-4}$ .

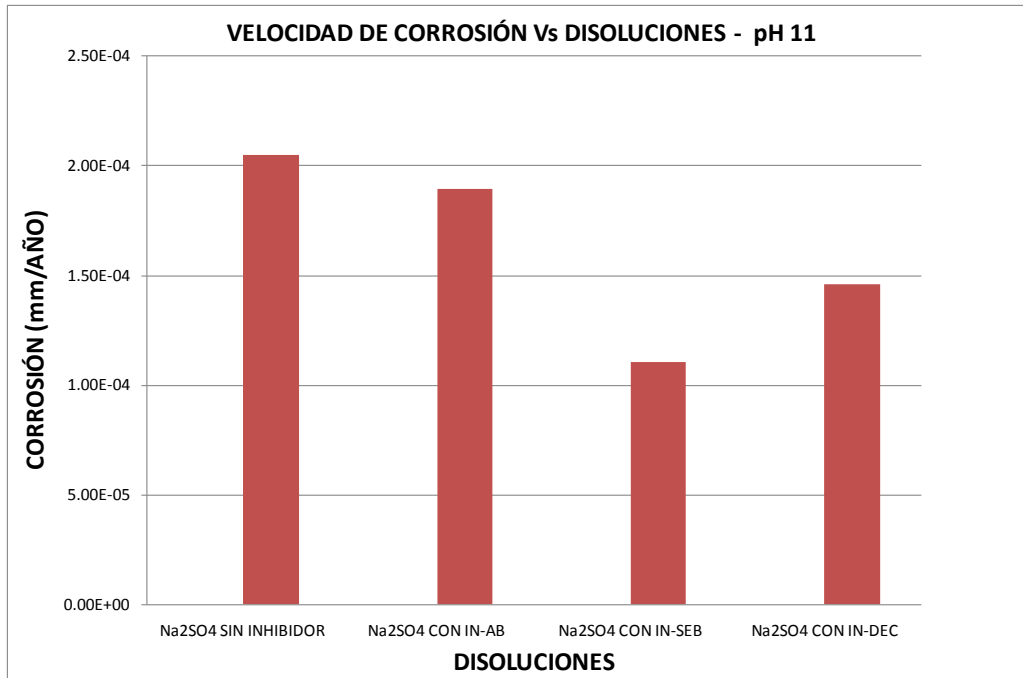


Figura 44. Velocidad de corrosión en probetas – ensayos de voltametría cíclica. Fuente: Elaboración propia.

### 3.3.1. Notas

- I. La tasa de reducción de corrosión, por parte de cada uno de los inhibidores, confirma lo establecido en el capítulo 1.8.2, donde se establece que la eficacia inhibidora de los compuestos, depende de la longitud de su cadena química y del tipo de anclaje que adquiera con el metal. Por este motivo el porcentaje de eficacia de los inhibidores es:

**% Eficacia Aminobenzoico < % Eficacia Aminoundecanoico < % Eficacia Sebácico**

- II. De acuerdo a la tabla 4, los valores de velocidad de corrosión, medidos con respecto a la intensidad, están en el nivel de corrosión despreciable, es decir, valores menores a  $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Igualmente sucede con los valores aportados por la ASTM, para la clasificación de riesgo de corrosión en función del potencial de corrosión (ver tabla 15), ya que los valores de  $E_{\text{corr}}$  son mayores de  $-0.20\text{V}$ , donde el riesgo de corrosión es del 10%.



### 3.4. Resultados de espectroscopia de impedancia en probetas

Las velocidades de corrosión de estos ensayos son calculadas determinando en primera instancia el valor  $R_p$  en el diagrama de Bode (ver figura 43), de acuerdo al circuito equivalente propuesto en la figura 25. Con este valor se calcula el valor de  $i_{corr}$  por medio de la ecuación de Stern y Geary [1.8], asumiendo un valor de la constante de Tafel,  $B$  igual a 32.5mV. Finalmente con los datos obtenidos se utiliza la ecuación [2.4] para calcular la velocidad de corrosión en milímetros/año.

La bondad de ajuste  $X^2$  entre los ensayos y el circuito equivalente, en promedio, tiene un valor de 0.032. Lo cual indica una simulación casi perfecta, teniendo en cuenta que el valor óptimo es cero.

Ahora se presentan la tabla 20 con los resultados consolidados. Esta tabla tiene como valor agregado una casilla donde se comparan los valores obtenidos por la técnica de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en probetas.

	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> SIN INHIBIDOR	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CON IN-AB	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CON IN-SEB	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CON IN-DEC
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)
<b>R<sub>p</sub> (Ohm)</b>				
ENSAYO 1	985.01	909.03	639.01	865.89
ENSAYO 2	976.62	903.68	637	863.35
ENSAYO 3	899.97	909.03	692.63	857.78
ENSAYO 4	899.88	903.68	688.71	859.69
<b>R<sub>p</sub> medio</b>	<b>9.40E+02</b>	<b>9.06E+02</b>	<b>6.64E+02</b>	<b>8.62E+02</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>I CORR (A/cm<sup>2</sup>)</b>				
ENSAYO 1	1.313E-06	1.423E-06	2.024E-06	1.493E-06
ENSAYO 2	1.324E-06	1.431E-06	2.030E-06	1.498E-06
ENSAYO 3	1.437E-06	1.423E-06	1.867E-06	1.508E-06
ENSAYO 4	1.437E-06	1.431E-06	1.878E-06	1.504E-06
<b>I<sub>corr</sub> medio</b>	<b>1.38E-06</b>	<b>1.43E-06</b>	<b>1.95E-06</b>	<b>1.50E-06</b>
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 7)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 9)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 11)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 13)
<b>Corrosión rate (mm/y)</b>				
ENSAYO 1	0.02	0.02	0.02	0.02
ENSAYO 2	0.02	0.02	0.02	0.02
ENSAYO 3	0.02	0.02	0.02	0.02
ENSAYO 4	0.02	0.02	0.02	0.02
<b>C.rate medio</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>
<b>VELOCIDAD DE CORROSIÓN</b>				
<b>VOLTÁMETRIA CÍCLICA mm/año</b>	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001
<b>DIFERENCIA ENTRE TÉCNICAS mm/año</b>				
	0.02	0.02	0.02	0.02

Tabla 20. Consolidado de resultados para probetas - espectroscopia de impedancia. Fuente: elaboración propia.

Los valores de corrosión, como en voltametría cíclica, son despreciables, del orden de  $1E^{-2}$ .

### 3.4.1. Notas

- I. Para los resultados de los ensayos de espectroscopia de impedancia en probetas aplica la nota I del capítulo 3.3.1.
- II. El valor promedio de diferencia en mm/año, de los resultados obtenidos en voltametría e impedancia en probetas, es de  $\pm 0.02$ mm/año, lo que equivale a una discrepancia imperceptible.

## 4. CONCLUSIONES

- Las barras de acero de refuerzo sometidas a sulfatos de sodio, de acuerdo a los resultados de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en disoluciones, podrían alcanzar 6.5mm de corrosión en 50 años de vida útil, para disoluciones con pH13. En disoluciones con pH11 la corrosión podría llegar a 54.25mm de penetración, lo que sería devastador para la función mecánica de la barra de refuerzo. Mucho más crítico si observamos una barra en disolución con pH9, en tan solo 5 años se tendrían los mismos efectos ocasionados por Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en una disolución con pH13. Estos datos alarmantes, obligan a realizar todos los esfuerzos técnicos necesarios, para evitar daños por corrosión en las estructuras, antes de que se cumpla su vida útil para las cuales han sido diseñadas.
- Los resultados de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en probetas de hormigón armado, sometidas a saturación por sulfatos, confirman que a pH muy básico la velocidad de corrosión es mínima y despreciable a efectos de la vida útil de las estructuras. En 50 años de servicio, solo se tendría 1mm de penetración de la corrosión.
- El desarrollo de las dos técnicas electroquímicas, tanto en disoluciones como en probetas, ratifica que la utilización de inhibidores orgánicos para mitigar los efectos de la corrosión son beneficiosos y que su porcentaje de

eficacia depende directamente de la longitud de su cadena química y su tipo de anclaje a la superficie metálica.

- El efecto atenuante, en promedio, para el ácido Aminobenzoico, en todos los pH, de acuerdo a los ensayos de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia en disoluciones, se ubica en el 22.00%, el ácido Aminoundecanoico produce reducción del 28.42% y el ácido Sebácico reduce un 49.44%, ubicando a este último el inhibidor más eficaz en la mitigación del proceso de corrosión.
- Los resultados para las dos técnicas en los ensayos de las probetas saturadas con sulfatos de sodio, no muestran cambios significativos por efectos de los inhibidores, debido al poco tiempo de sometimiento a dichas sustancias.
- La actuación de los inhibidores es mínima a pH 13, debido a que a este pH los procesos de corrosión están delimitados por la pasividad de la interfaz acero /hormigón.
- Las modificaciones producidas por los tres tipos de inhibidores son de tipo anódico, es decir, que bloquean las zonas activas del proceso de corrosión.
- Aunque las dos técnicas son teóricamente diferentes (voltametría cíclica-corriente continua; espectroscopia de impedancia-corriente alterna), las diferencias en los resultados de velocidad de corrosión, para los ensayos en disolución son en promedio  $\pm 0.20\text{mm/año}$ , un valor muy aceptable si de comparación se habla. Mientras que los resultados en los ensayos de probetas tienen una diferencia de  $\pm 0.02\text{mm/año}$ , lo que equivale a una discrepancia imperceptible. Esto permite concluir que las dos técnicas son válidas para la medición de la velocidad de corrosión en modelaciones de estructuras de hormigón armado.
- El estudio de los inhibidores en esta investigación, se limitan a la eficacia ante los procesos de corrosión. Es muy importante realizar estudios complementarios, tales como, análisis del comportamiento mecánico de las estructuras de hormigón armado, análisis de factibilidad económica y análisis medio ambientales.



- En próximos trabajos dedicados a esta línea de investigación, sería productivo el análisis de la eficacia de la mezcla de varios compuestos inhibidores, ya que es muy probable que se complementen unos con otros y se obtengan mayores porcentajes de reducción de la corrosión. También es necesario el estudio de diferentes concentraciones de cada inhibidor para delimitar el rango de concentración eficaz.

## 5. LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Costos por problemas de corrosión con respecto al 3.5% del PIB para el año 2011. Fuente: elaboración propia.
- Figura 2. Estado natural de la armadura en el hormigón. Fuente: P. Garcés-Terradillos, M. A. Climent-Llorca, E. Zornoza-Gómez: Corrosion de armaduras en estructuras de hormigón armado.
- Figura 3. Formación de la pila de corrosión en estructuras de hormigón armado. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.
- Figura 4. Factores desencadenantes y condicionantes de la corrosión de las armaduras en estructuras de hormigón armado. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosion de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.
- Figura 5. Tipos de corrosión de armaduras y factores que la provocan. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosion de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.
- Figura 6. Diagrama de Pourbaix del Fe a 25°C. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.
- Figura 7. Proceso de carbonatación del hormigón. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.
- Figura 8. Modelo simplificado para la carbonatación del hormigón. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.
- Figura 9. Influencia de la relación a/c en la velocidad de carbonatación del hormigón. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.
- Figura10. Influencia de la humedad relativa en la velocidad de carbonatación del hormigón. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de

armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.

- Figura11. Influencia de la resistencia a compresión del hormigón en su velocidad de carbonatación. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.
- Figura12. Testigos de hormigón sometidos a fenolftaleína. Fuente: <http://civilgeeks.com>
- Figura13. Ataque por sulfatos. Fuente: Instituto de la construcción y gerencia ICG.
- Figura14. Representación de la velocidad de corrosión típica, en función de la resistividad para un hormigón. Fuente: elaboración propia.
- Figura15. Adsorción de cadenas químicas con anclaje sencillo. Fuentes: The news magazine of the chemical world- Chemical & Engineering News- Volume 81.
- Figura16. Estructuras químicas de inhibidores: a. Acido Aminobenzoico, b. Acido Aminoundecanoico, c. Acido Sebacoico. Fuentes: ChemSpider, RSC Advancing the chemical science. <http://www.chemspider.com/>.
- Figura17. Adsorción de cadenas químicas con anclaje doble. Fuentes: The news magazine of the chemical world- Chemical & Engineering News- Volume 81.
- Figura18. Estructuras químicas y longitudes de cadenas (nm) de inhibidores: a. Acido Aminobenzoico, b. Acido Aminoundecanoico, c. Acido Sebacoico. Fuentes: ChemSpider, RSC Advancing the chemical science. <http://www.chemspider.com/>.
- Figura19. Funcionamiento de Voltametría cíclica: a. Potencial aplicado – tipo diente de sierra, b. Intensidad que pasa por el sistema. Fuente: Grupo de diseño y desarrollo de sensores, Instituto de química molecular aplicada, Universidad Politécnica de Valencia.
- Figura 20. Ensayo de voltametría en configuración a 3 electrodos teórico. Fuente: M. Alcañiz-Fillo. Diseño de un sistema de lengua electrónica

basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario.

- Figura 21. Ensayo de voltametría en disolución con configuración a 3 electrodos en laboratorio. Fuente: Elaboración propia. Figura
- 22. Curva de polarización. Fuente: J. A. González-Fernández. Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas.
- Figura 23. Medidas de espectroscopia de impedancia. Fuente: M. Alcañiz-Fillol. Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario.
- Figura 24. Estructura doble capa eléctrica. Fuente: M. Alcañiz-Fillol. Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario.
- Figura 25. Circuito equivalente utilizado para la modelación de los ensayos en probetas y disoluciones. Fuente: elaboración propia.
- Figura 26. Diagrama de Nyquist para el circuito descrito en la parte superior. Fuente: J. A. González-Fernández. Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas.
- Figura 27. Diagrama de Bode. Fuente: Grupo de diseño y desarrollo de sensores, Instituto de química molecular aplicada, Universidad Politécnica de Valencia.
- Figura 28. Características de potencióstato. Fuente: Metrohm Autolab.
- Figura 29. Electrodo de referencia SCE. Fuente: <http://es.wikipedia.org/>
- Figura 30. Electrodo auxiliar. Fuente: elaboración propia.
- Figura 31. Electrodos de trabajo. Fuente: Centro de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico (IDM).
- Figura 32. Sistema rotativo. Fuente: Metrohm Autolab.
- Figura 33. Configuración de celda electroquímica para ensayos de voltametría y espectroscopia de impedancia en soluciones. Fuente: Elaboración propia.
- Figura 34. Configuración general de celda electroquímica con equipos electrónicos para ensayos en soluciones Fuente: Elaboración propia.

## 6. LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Reseña histórica de la evolución del hormigón armado. Fuente: J. A. González-Fernández, J. M. Miranda-Vidales: Corrosion en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnóstico y prevención.
- Tabla 2. Requisitos para proteger al hormigón contra los daños provocados por ataques por sulfatos provenientes de fuentes externas. Fuente: Norma ACI 201.2R-01.
- Tabla 3. Comparación de los riesgos asociados a distintos niveles de velocidades de corrosión en el sistema acero-hormigón, según varios autores. Fuente: A. Cobo-Escamilla. Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.
- Tabla 4. Velocidades de referencia para desarrollo de esta investigación. Fuente: P. Garcés-Terradillos, M. A. Climent-Llorca, E. Zornoza-Gómez. Corrosion de armaduras en estructuras de hormigón armado.
- Tabla 5. Clasificación de inhibidores de corrosión. Fuente: J. A. González-Fernández. Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas.
- Tabla 6. Resumen de número y tipo de ensayos realizados en soluciones. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 7. Características de electrodos de trabajo. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 8. Tipos de soluciones. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 9. Resumen de número y tipo de ensayos realizados en probetas. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 10. Tipos de soluciones de saturación de probetas. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 11. Consolidado de resultados para disoluciones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M - voltametría cíclica. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 12. Consolidado de resultados para disoluciones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M - voltametría cíclica – Inhibidor Aminobenzoico. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 13. Consolidado de resultados para disoluciones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M - voltametría cíclica – Inhibidor Aminoundecanoico. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 14. Consolidado de resultados para disoluciones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M - voltametría cíclica – Inhibidor Sebacico. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 15. Consolidado de resultados para disoluciones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M – espectroscopia de impedancia – sin inhibidor. Fuente: elaboración propia.



- Tabla 16. Consolidado de resultados para disoluciones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M – espectroscopia de impedancia – Inhibidor Aminobenzoico. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 17. Consolidado de resultados para disoluciones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M – espectroscopia de impedancia – Inhibidor Aminoundecanoico. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 18. Consolidado de resultados para disoluciones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.1M – espectroscopia de impedancia – Inhibidor Sebacoico. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 19. Consolidado de resultados para probetas sometidas a todos los tipos de disoluciones – voltimetría cíclica. Fuente: elaboración propia.
- Tabla 20. Consolidado de resultados para probetas - espectroscopia de impedancia. Fuente: elaboración propia.

## 7. REFERENCIAS

1. NORMA ASTM G193-12b. *Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion.2012.*
2. NORMA ISO 8044-1999. *Corrosion of metals and alloys – Basic terms and definitions. 1999.*
3. J. A. González-Fernández, J. M. Miranda-Vidales. *Corrosion en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnosis y prevención.* Ed. CSIC, Madrid 2007, p. 39.
4. S.Feliu. *Principios de corrosión electroquímica y tipos de ataque.* Coordinador J. A. González. Ed. CSIC, Madrid 1984, p.10-43.
5. E. Otero. *Corrosion y degradación de los materiales.* Ed. Síntesis, Madrid 1997, p. 31-44.
6. C. Wagner, W. Traud. *Z. Elektrochem.* 1938.
7. M. Stern y A. L. Geary. *J. Electrochem. Soc.* 1957.
8. Report of the Committee on Corrosion and Protection (presedido por T. Hoar). Dept. of Trade and Industry. HMSO. Londres, 1971.
9. J. R. Gancedo, C. Alonso, C. Andrade, M. García. *AES study of the passive layer formed on iron in saturated Ca (OH)<sub>2</sub> solutions.* Corrosion, NACE, V 45, 1989, p. 976.
10. K. K. Sagoe-Crentsil, F. P. Glasser. *Steel in concrete Part 1. A review of the electrochemical and thermodynamic aspects.* Glusser. Mag. Concr. Res. V 41 nº 149, 1989. p. 205-212.
11. P. Garcés-Terradillos, M. A. Climent-Llorca, E. Zornoza-Gómez. *Corrosion de armaduras en estructuras de hormigón armado.* Ed. ECU, 2008. p. 15-16.
12. P. Garcés-Terradillos, M. A. Climent-Llorca, E. Zornoza-Gómez. *Corrosion de armaduras en estructuras de hormigón armado.* Ed. ECU, 2008. p. 25-26.
13. A. Cobo-Escamilla. *Corrosion de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.* Ed. Fundación Escuela de la Edificación, 2001, p. 6.
14. P. Garcés-Terradillos, M. A. Climent-Llorca, E. Zornoza-Gómez. *Corrosion de armaduras en estructuras de hormigón armado.* Ed. ECU, 2008. p. 45-56.
15. A. Cobo-Escamilla. *Corrosion de armaduras de estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación.* Ed. Fundación Escuela de la Edificación, 2001, p. 10-22.
16. K. K. Sagoe-Crentsil, F. P. Glasser. *Analysis of the steel: concrete interface, in: corrosion of reinforcement in concrete,* C. L. Page, K. W. J. Treadaway,

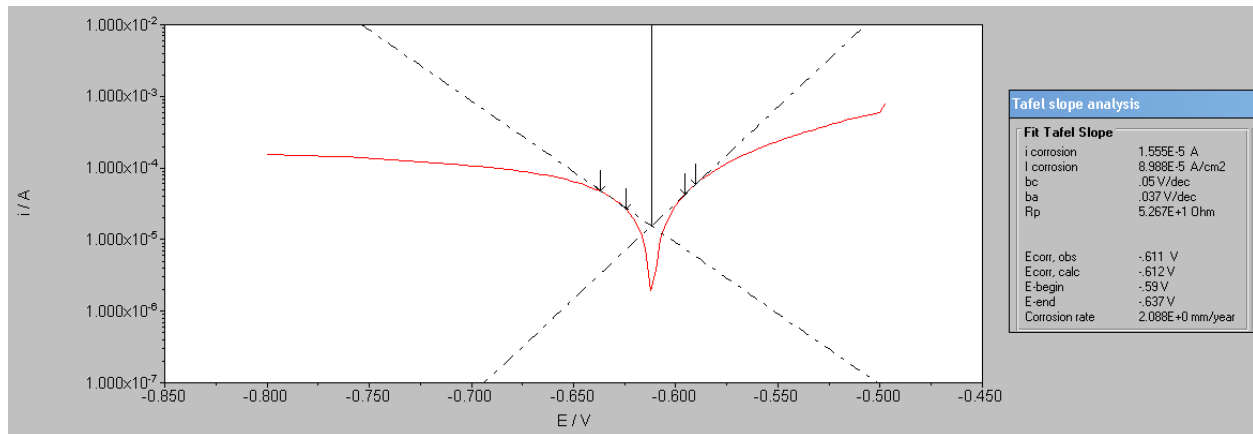
- P. B. Bamforth. Ed. Elsevier Science Publishers Ltd. London, 1990. p. 74-86.
17. P. Schiessl. *Protection of reinforcement*. Comité Euro-internacional du Beton CEB, boletín nº 152. Durability of concrete structures, 1984, p. 241-297.
18. P. Schiessl. *Protection of reinforcement*. Comité Euro-internacional du Beton CEB, boletín nº 152. Durability of concrete structures, 1984, p. 73-93.
19. Norma ACI 201.2R-01. *Guía para la durabilidad de hormigón*. Comité ACI 201.
20. E. Rivva-Lopez. *Durabilidad del concreto: ataques químicos por sulfates*. Instituto de la construcción y gerencia ICG. Capítulo 4. Lima, 2011. p. 1-29.
21. J. A. González, R. Vargas, C. Andrade. Comportamiento de las armaduras galvanizadas en el hormigón. Rev. Met. CENIM, 13, 1997. p. 94-103.
22. P. Garcés-Terradillos, M. A. Climent-Llorca, E. Zornoza-Gómez. Corrosion de armaduras en estructuras de hormigón armado. Ed. ECU, 2008. p. 53-55.
23. G. Trabaneli, V. Carassiti. Advances in corrosion science and technology. V 1, capítulo 3. Ed. M. G. Fontana y R. W. Staehle. Londres, 1970.
24. J. A. González-Fernández. *Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Consejo superior de investigaciones científicas – Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Madrid, 1989. p. 407-448.
25. The news magazine of the chemical world- Chemical & Engineering News. *Physical & surface chemistry*. Volumen 81, nº 51, 2003. p. 39-50.
26. M. A. Arenas y J. J. de Damborenea. *Mecanismos de corrosión e inhibición electroquímica del acero galvanorrecocido*. Revista de metalurgia. V 42. Madrid, 2006.
27. L. S. Hernández, J. M. Miranda, O. Domínguez. Rev. Metal. V 38. Madrid, 2002.
28. J. Soto-Camino. Grupo de diseño y desarrollo de sensores, Instituto de química molecular aplicada, Universidad Politécnica de Valencia. 2012.
29. M. Alcañiz-Fillol. *Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario*. Tesis doctoral. p. 6-27. Valencia, 2011.
30. J. A. González-Fernández. *Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Consejo superior de investigaciones científicas – Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Madrid, 1989. p. 101-106.
31. J. A. González-Fernández. *Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Consejo superior de investigaciones científicas – Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Madrid, 1989. p. 501.
32. J. A. González-Fernández. *Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Consejo superior de investigaciones científicas – Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Madrid, 1989. p. 199-213.

33. Metrohm Autolab B.V. *Autolab Application Note COR04. Corrosion Part 4 – Equivalent Circuit Models*. 2011.
34. NORMA ASTM G59-97. *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*. 1997.
35. NORMA ASTM G31 – 72 (Reapproved 2004). *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. 2004.
36. NORMA ASTM G1 – 03 (Reapproved 2011). *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. 2011.
37. NORMA ASTM G5 – 94 (Reapproved 2011). *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. 2011.
38. NORMA ASTM G59 – 97 (Reapproved 2009). *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*. 2009.
39. NORMA ASTM C876 – 09. *Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*. 2009.

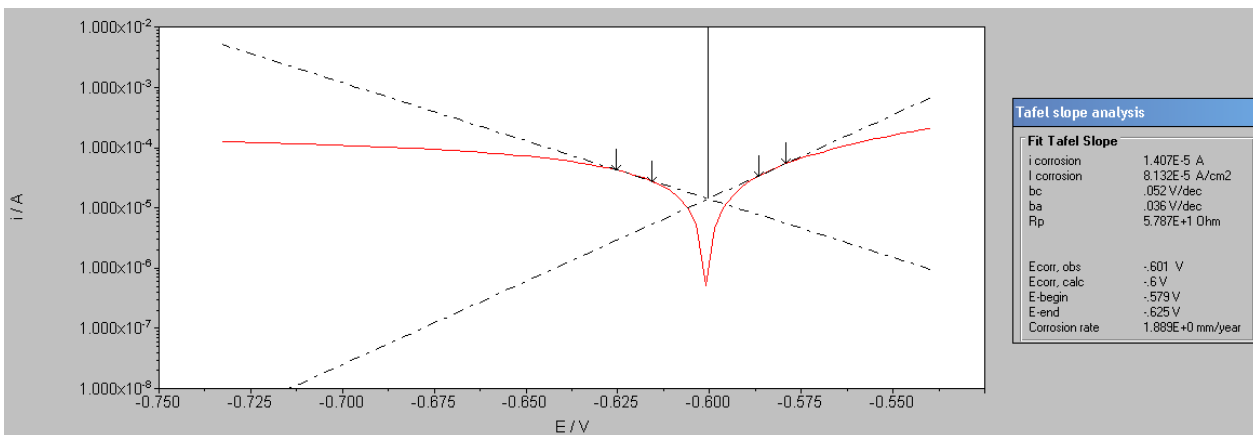
## 8. ANEXOS

### 8.1. Curvas voltametría cíclica en soluciones

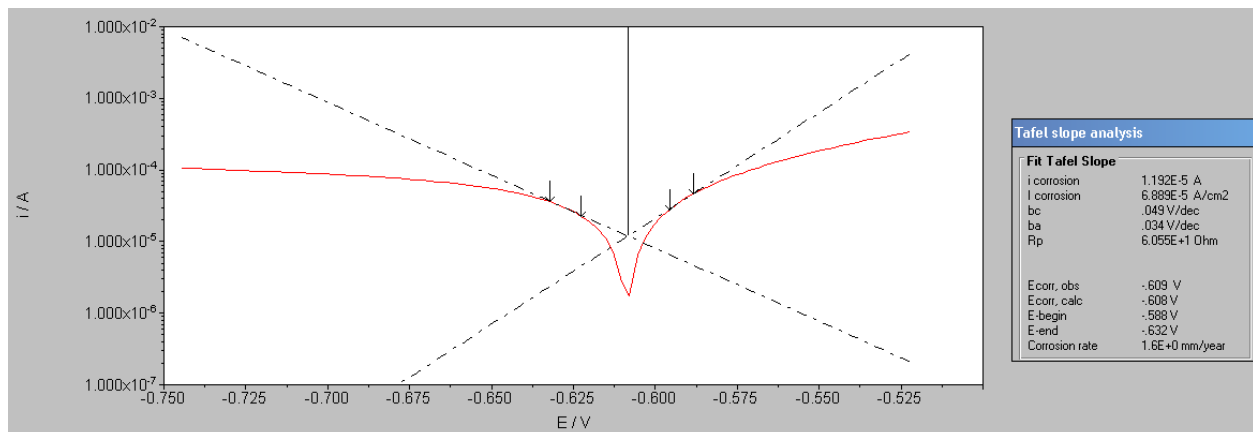
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 B500SD electrodo 1



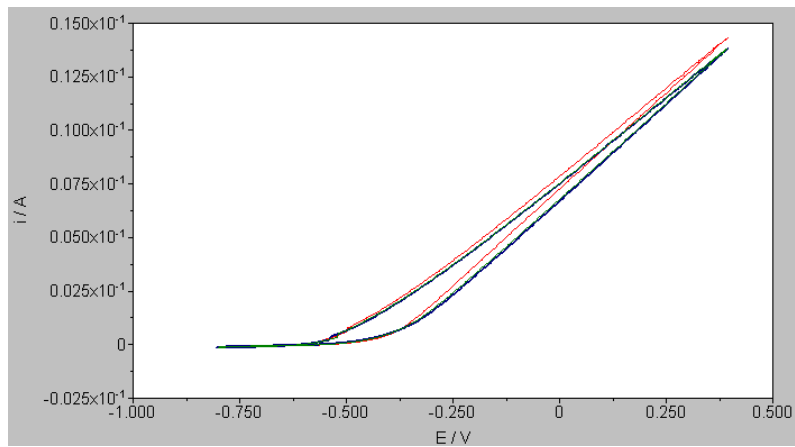
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 B500SD electrodo 2



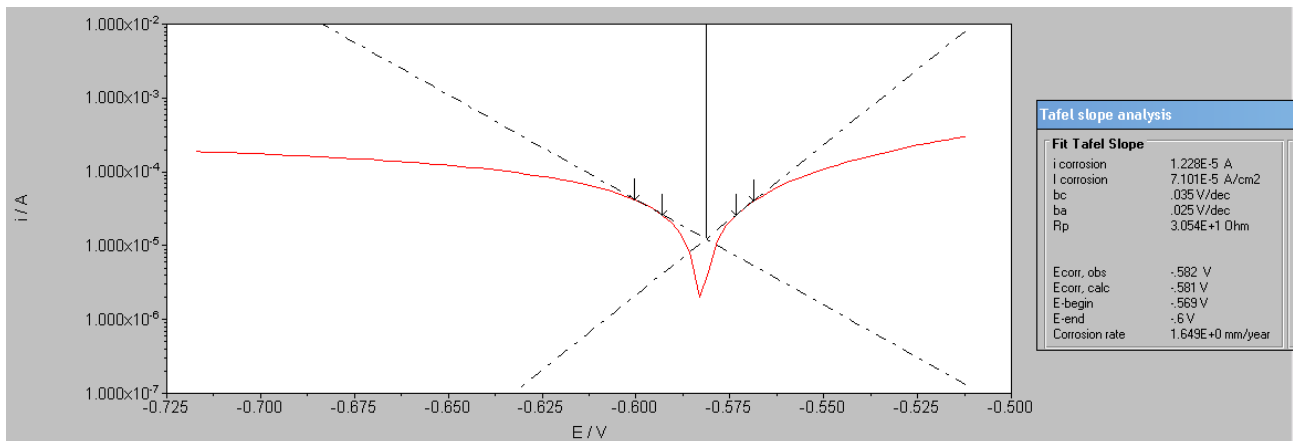
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 B500SD electrodo 3



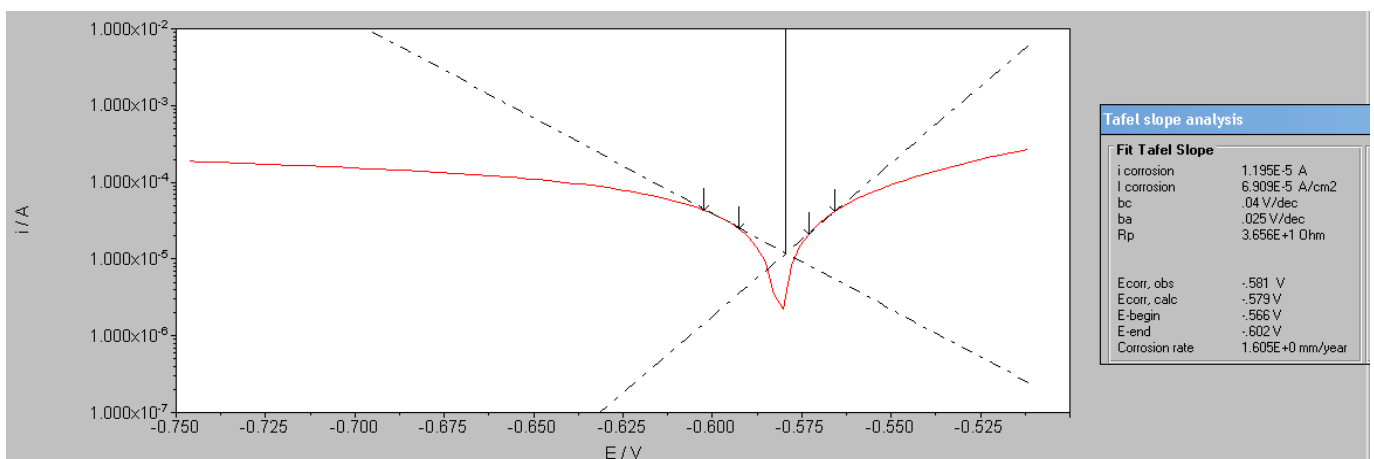
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 7



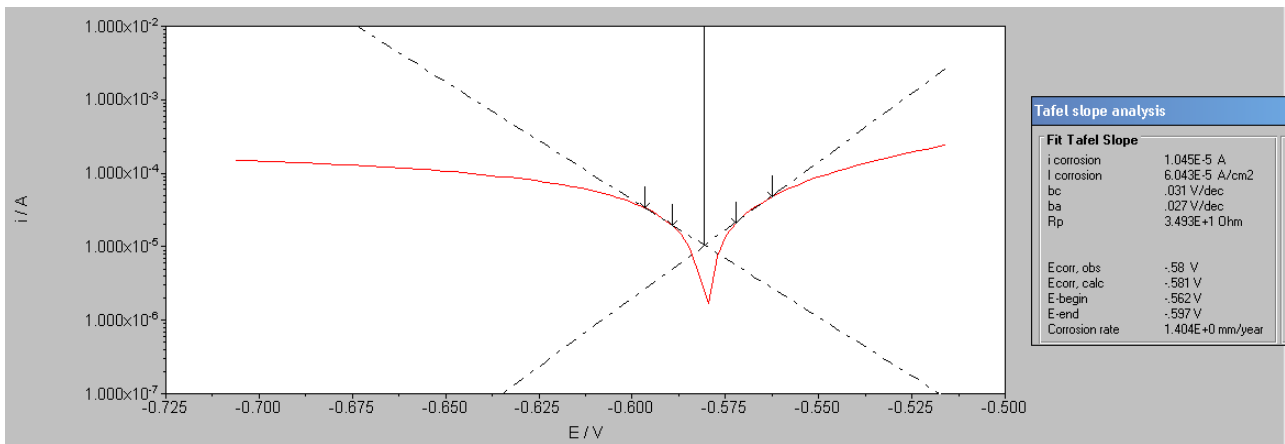
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 B500SD electrodo 1



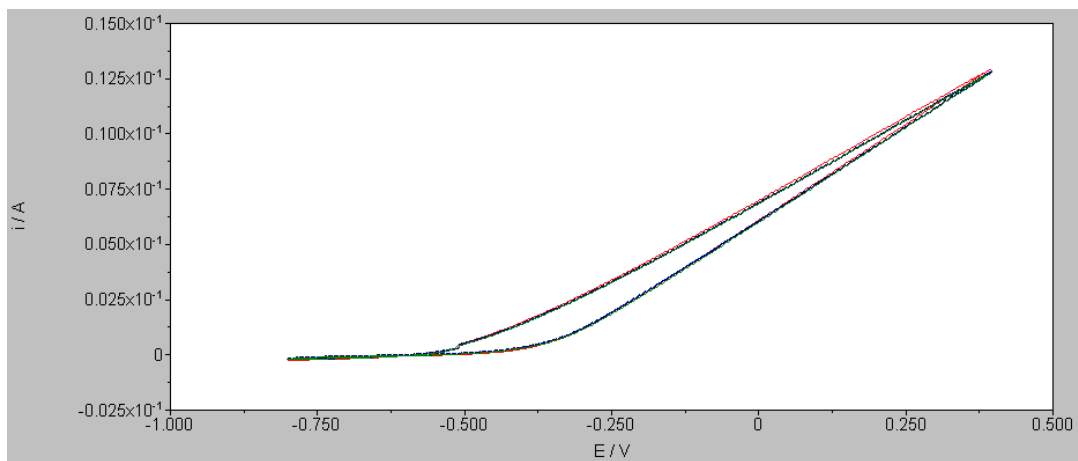
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 B500SD electrodo 2



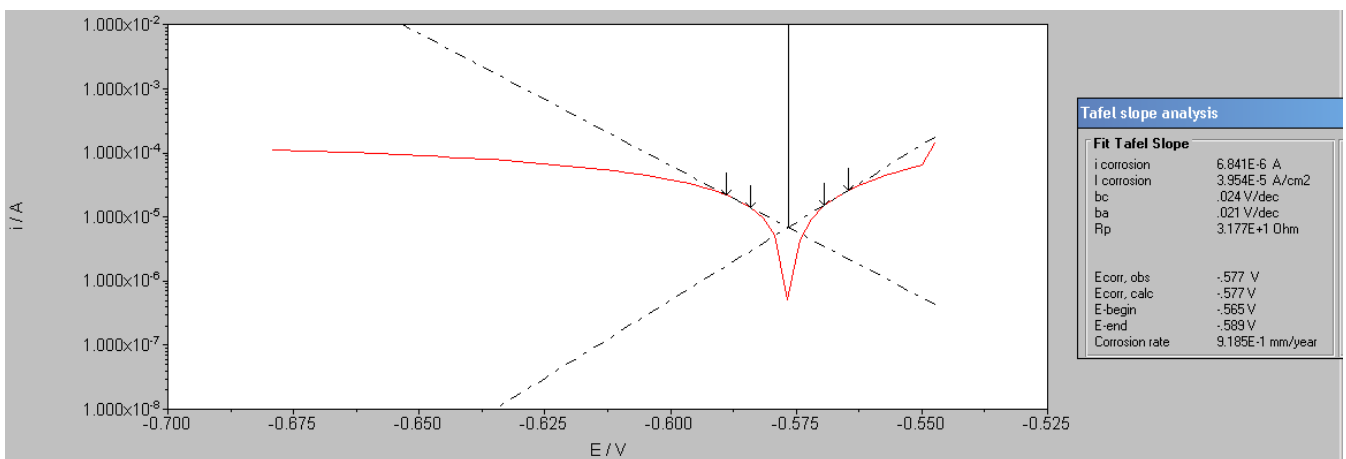
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 B500SD electrodo 3



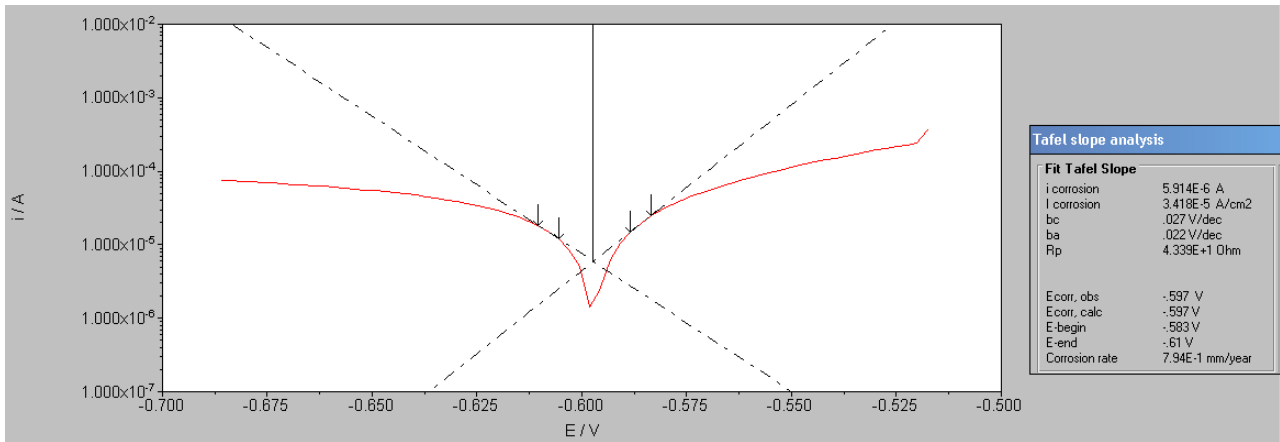
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 9



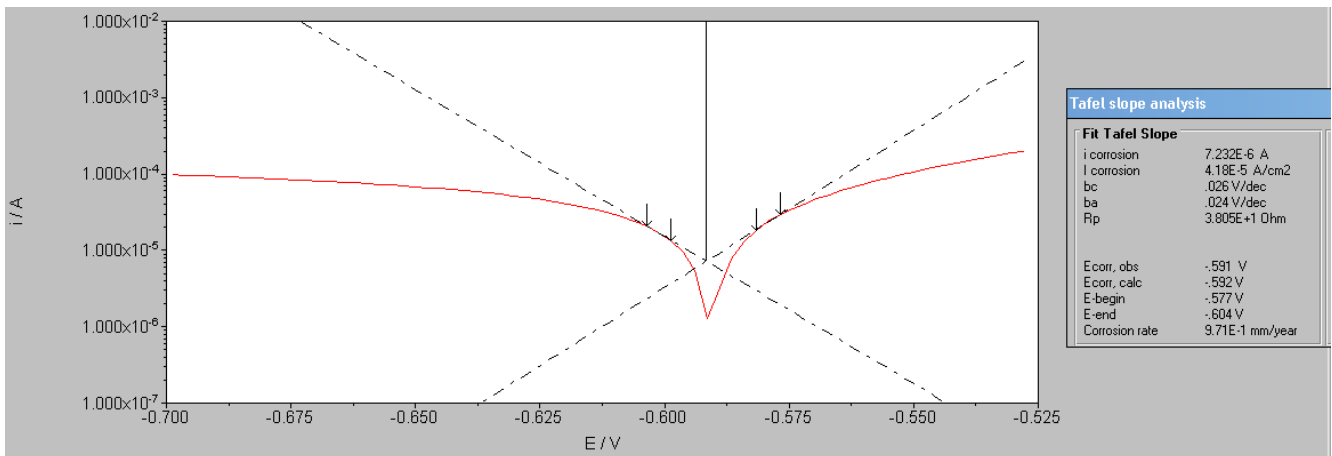
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD electrodo 1



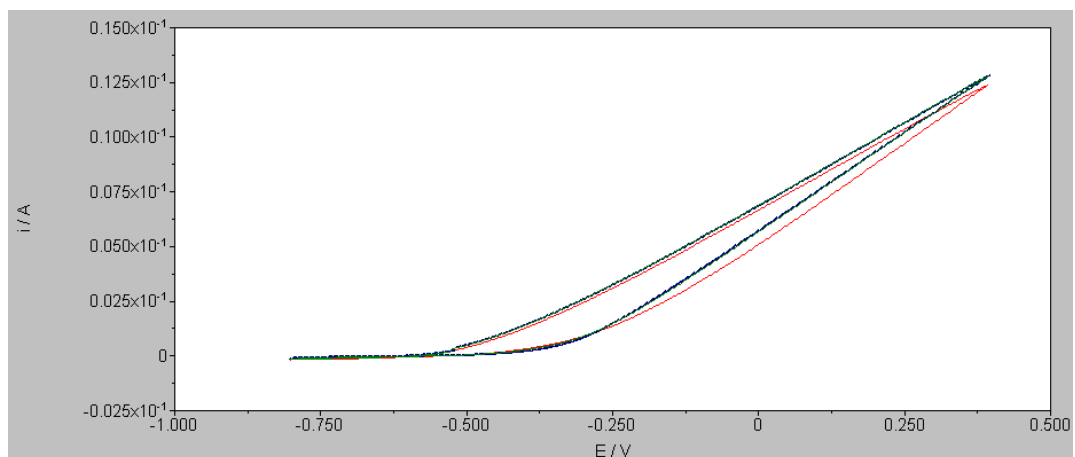
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD electrodo 2



Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD electrodo 3

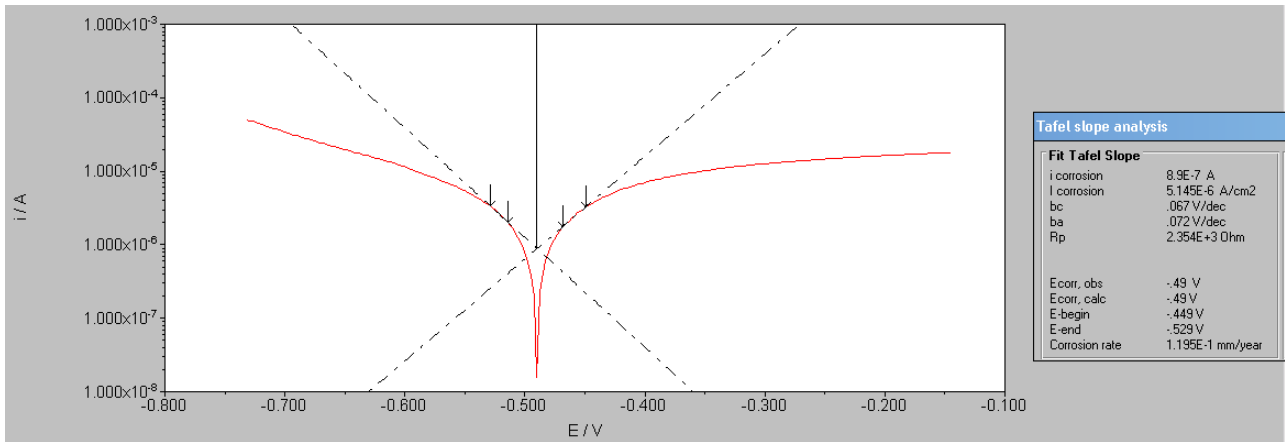


COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 11

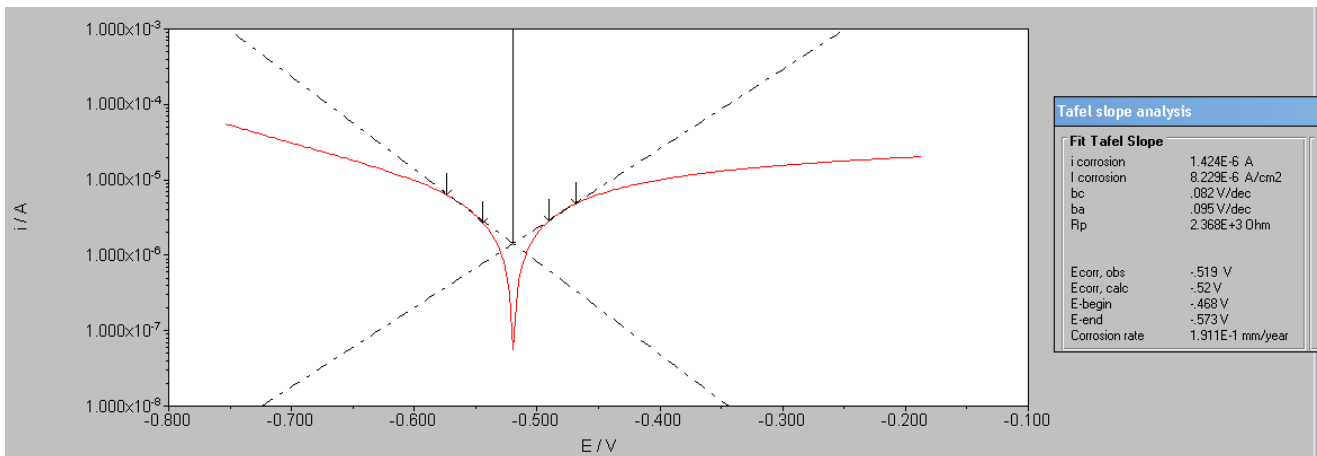




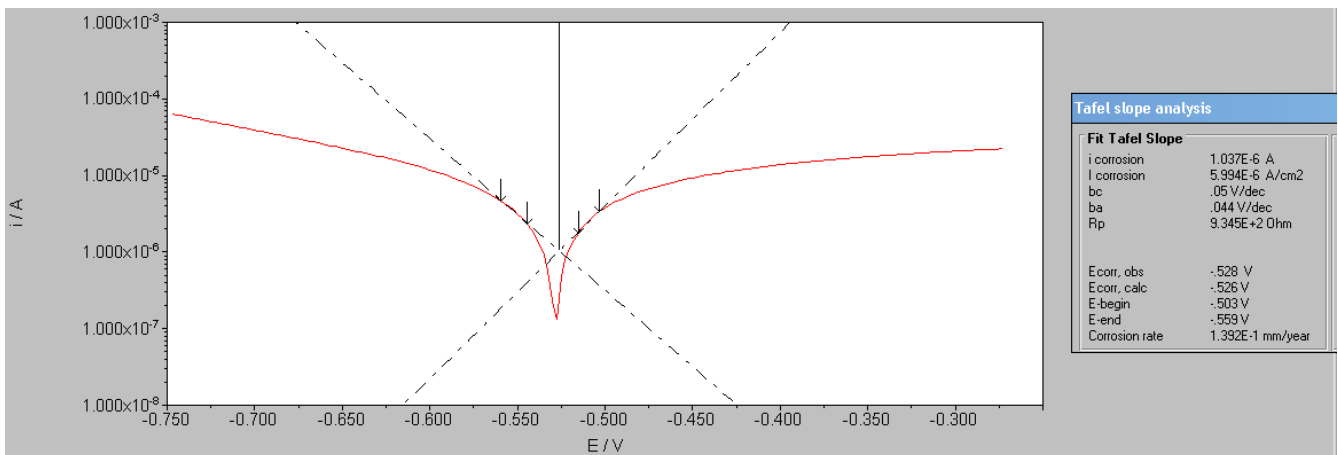
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 B500SD electrodo 1



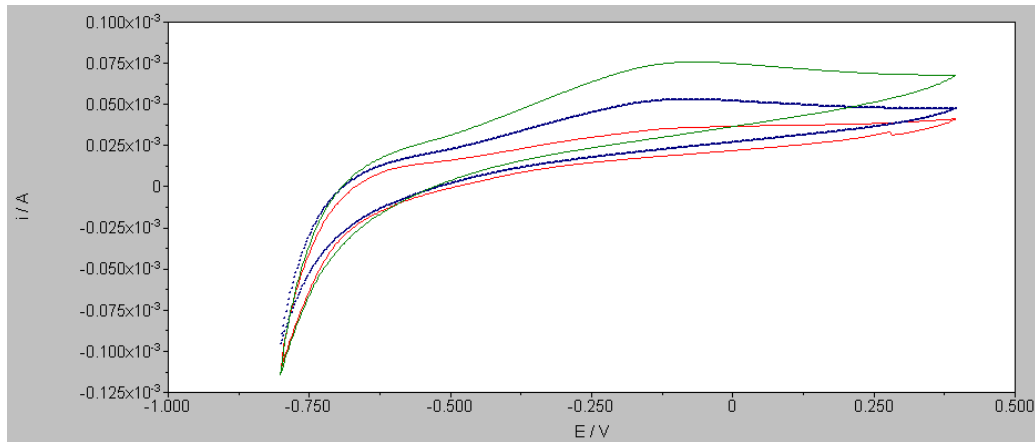
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 B500SD electrodo 2



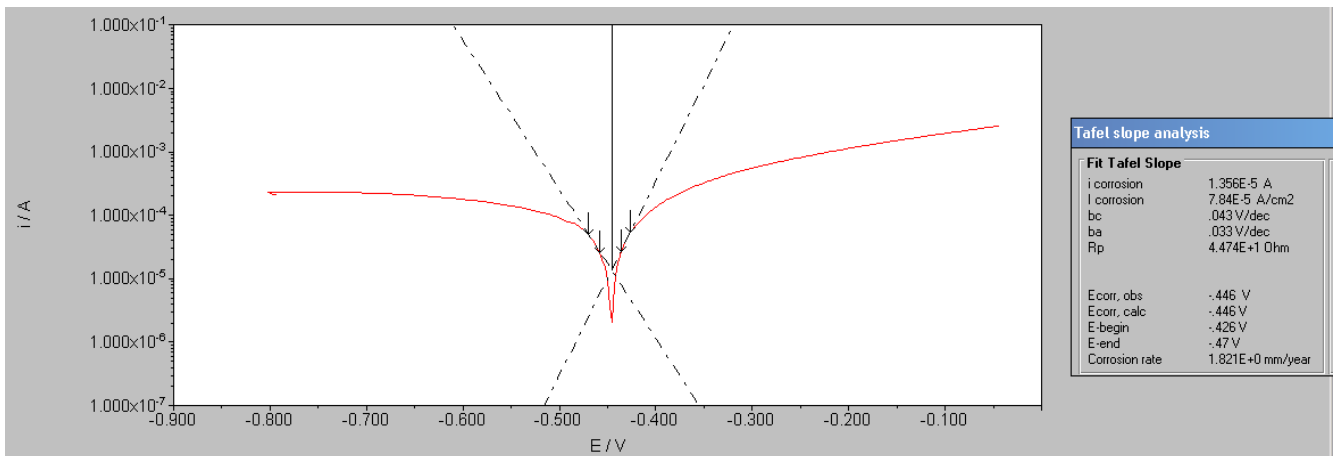
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 B500SD electrodo 3



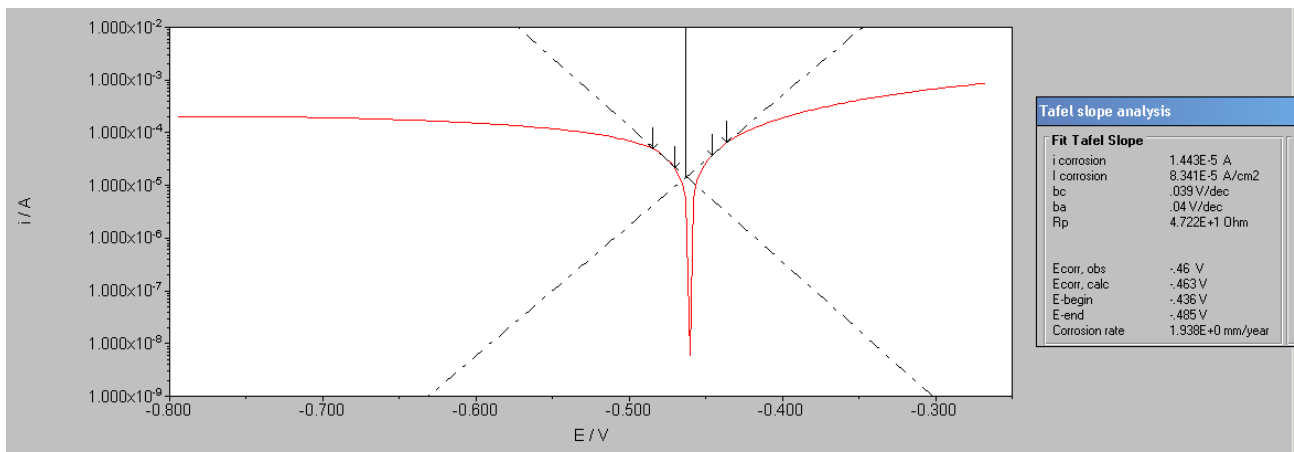
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 13



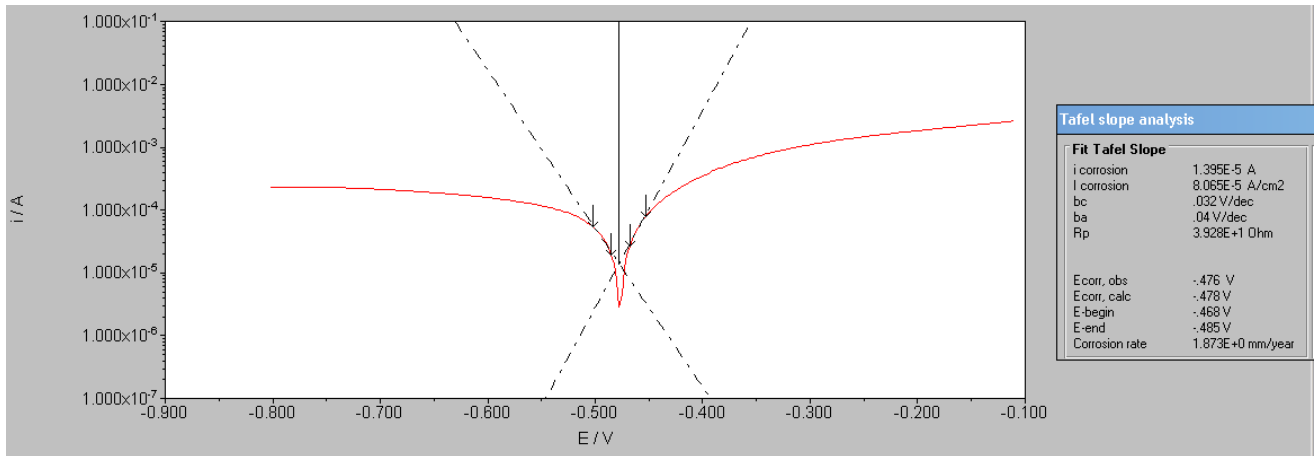
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 IN-AB B500SD electrodo 1



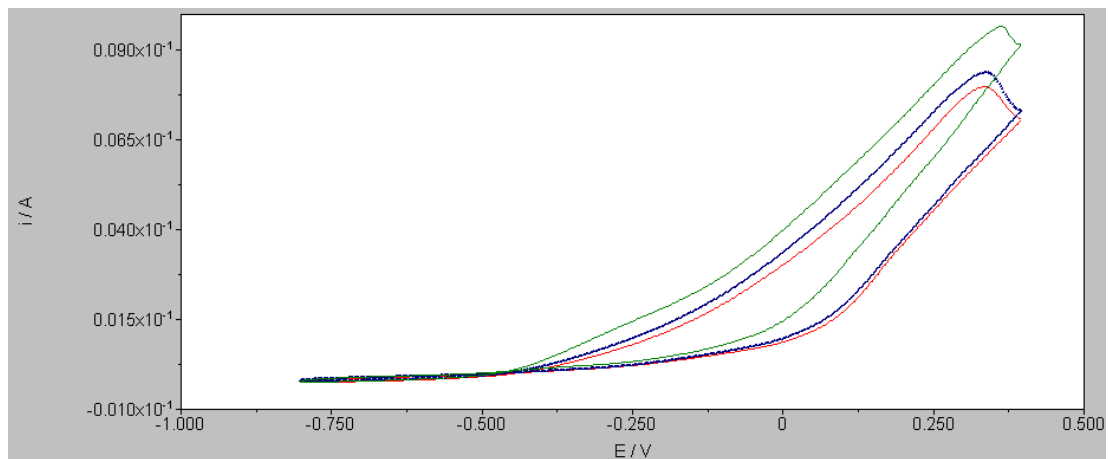
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 IN-AB B500SD electrodo 2



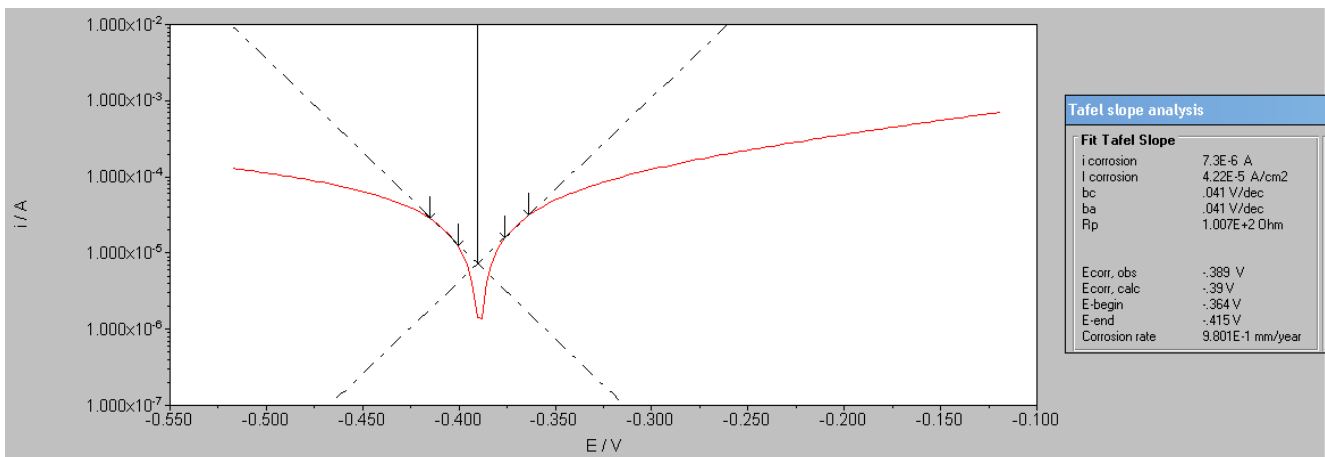
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 IN-AB B500SD electrodo 3



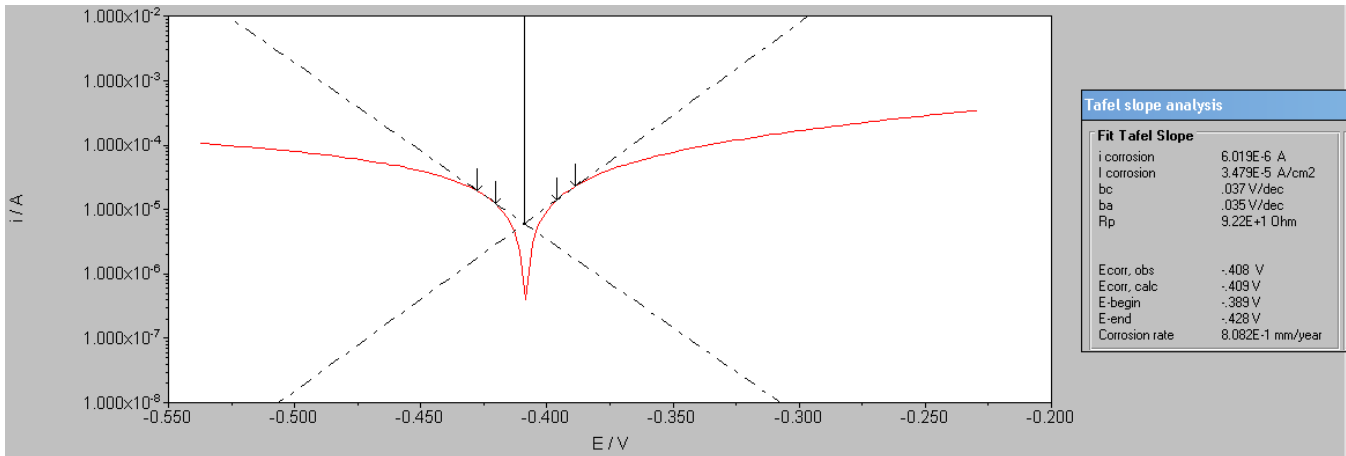
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 7 IN-AB



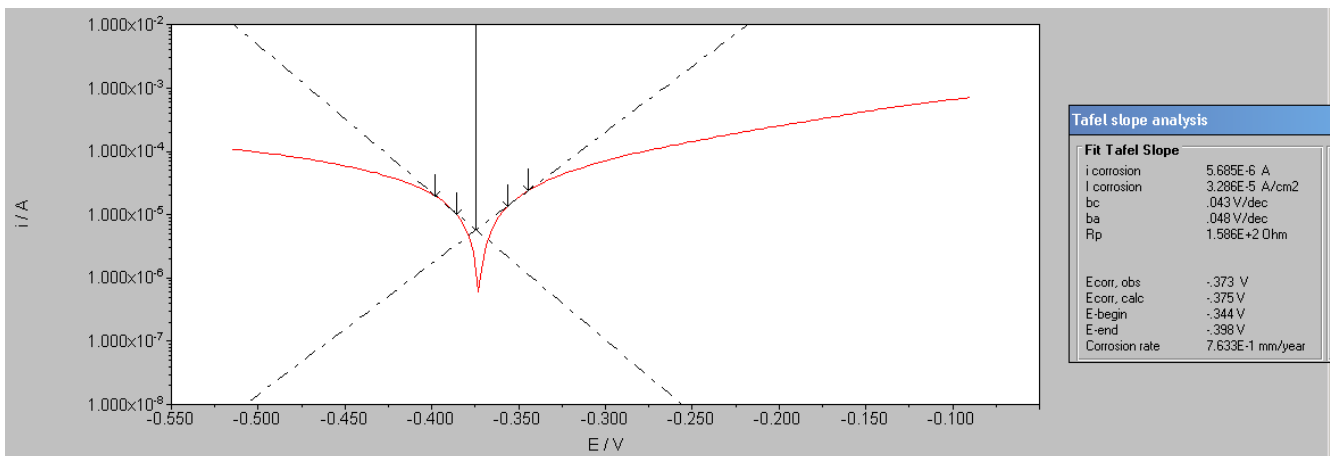
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 IN-AB B500SD electrodo 1



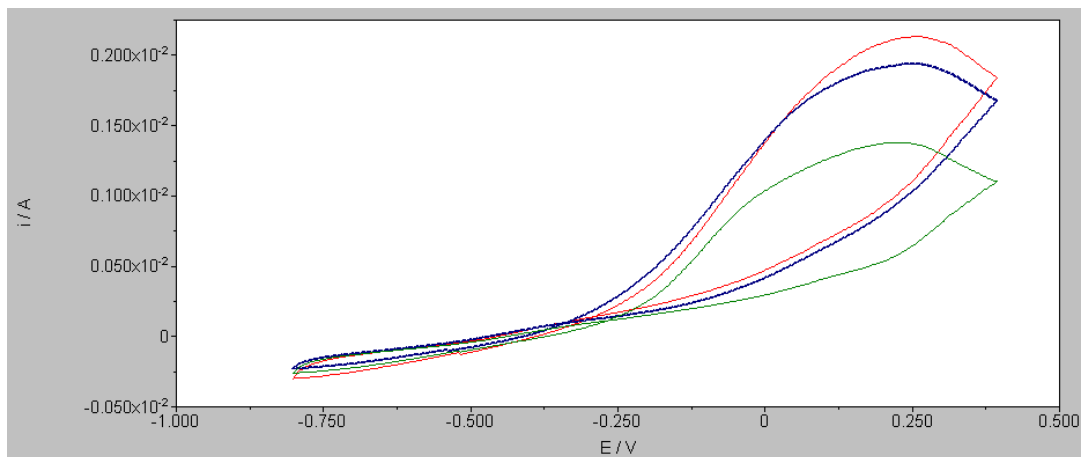
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 IN-AB B500SD electrodo 2



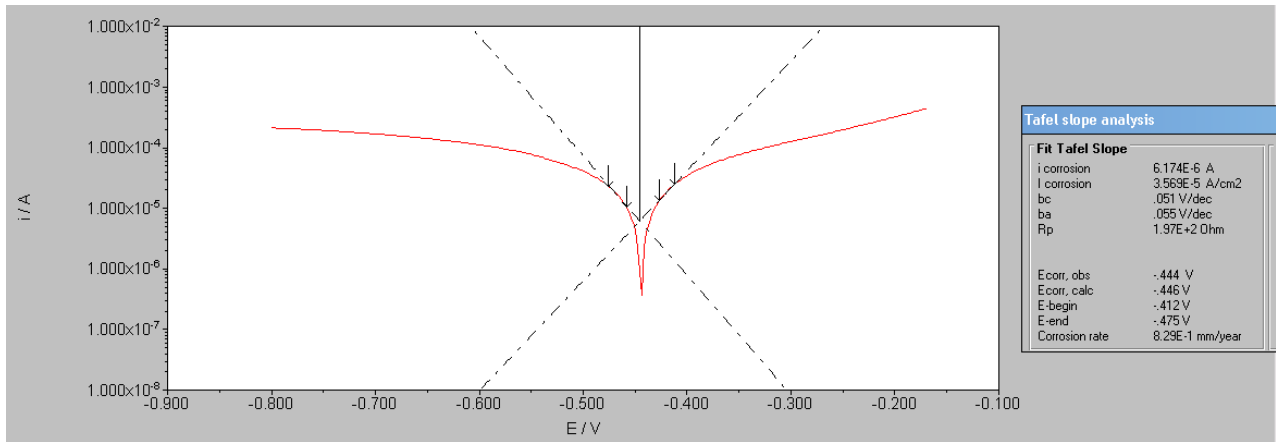
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 IN-AB B500SD electrodo 3



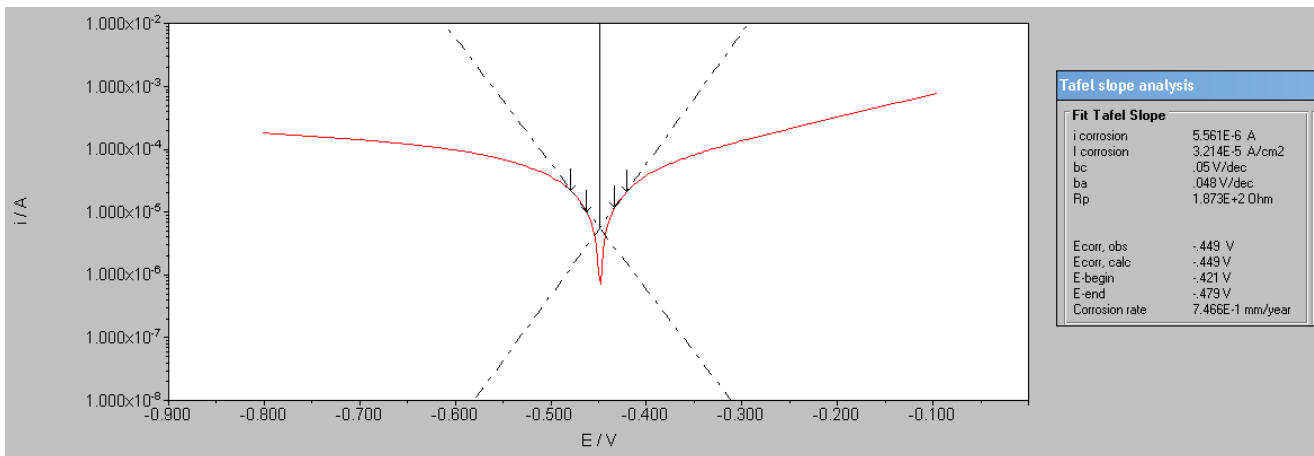
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 9 IN-AB



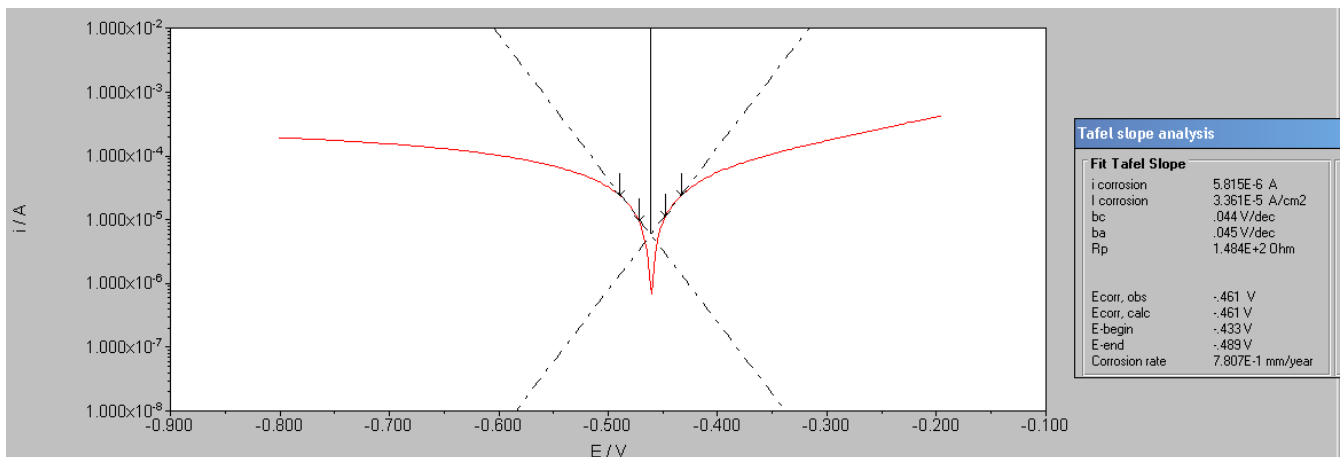
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-AB B500SD electrodo 1



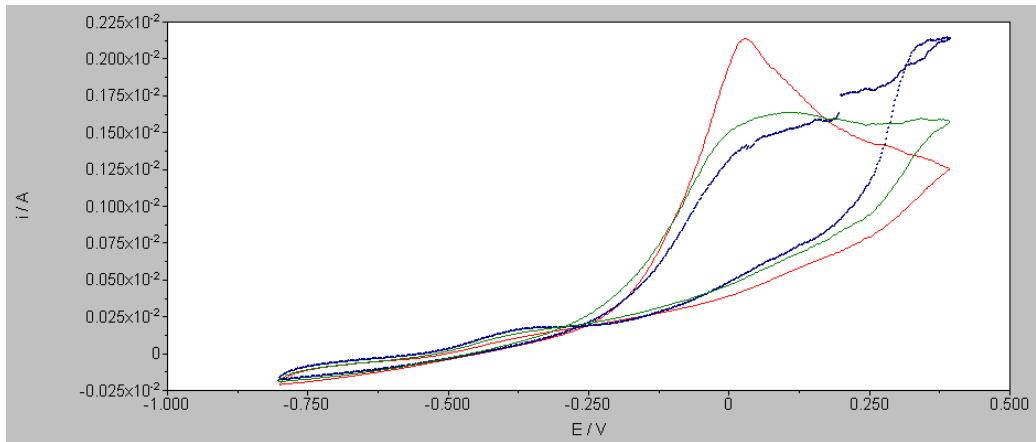
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-AB B500SD electrodo 2



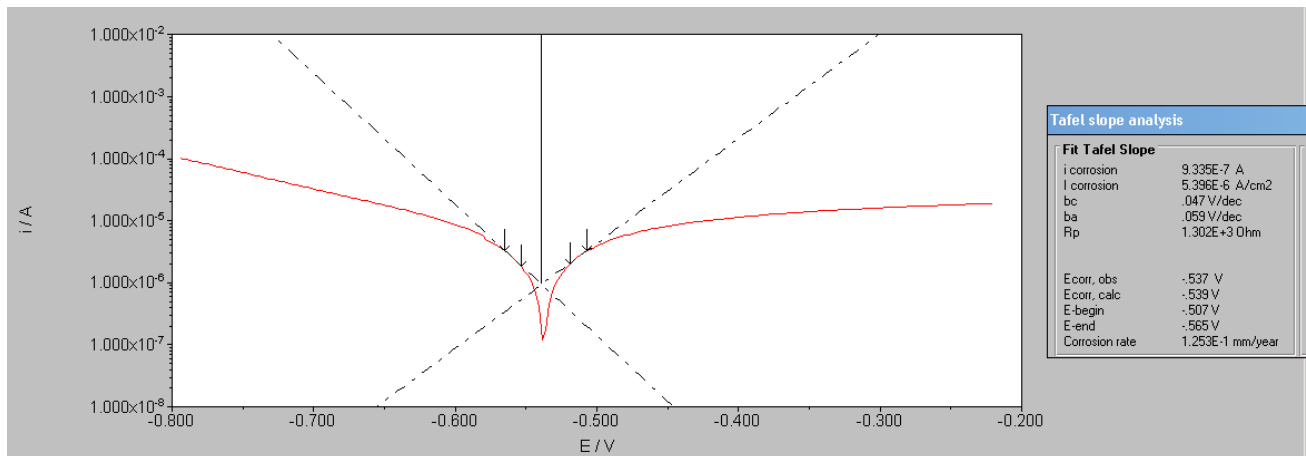
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-AB B500SD electrodo 3



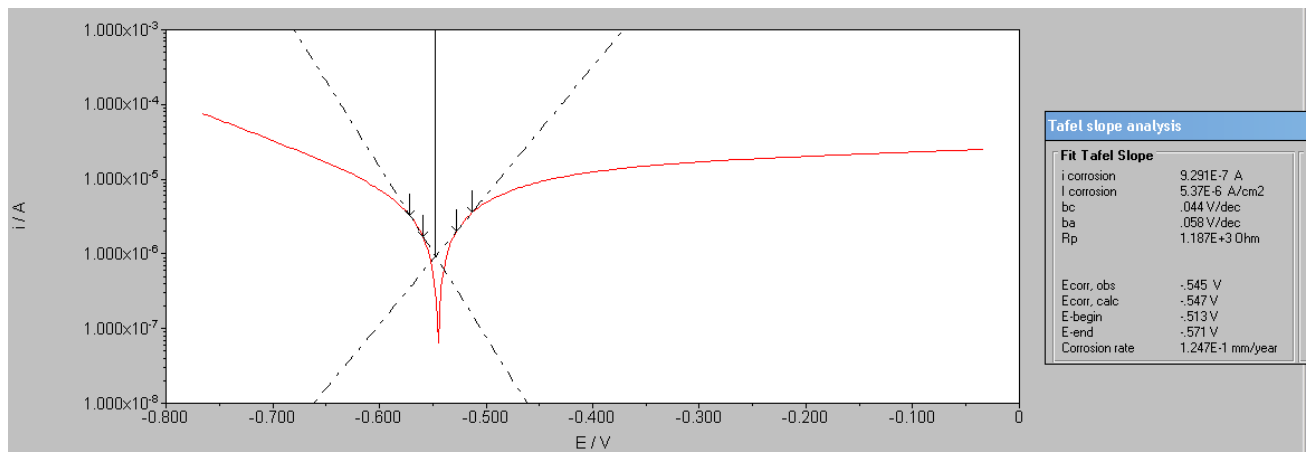
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 11 IN-AB



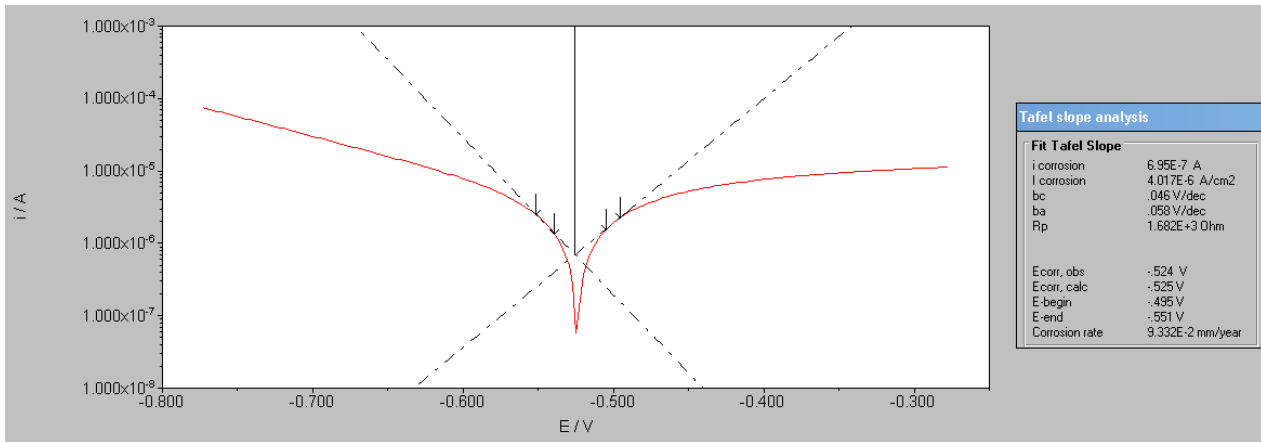
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 IN-AB B500SD electrodo 1



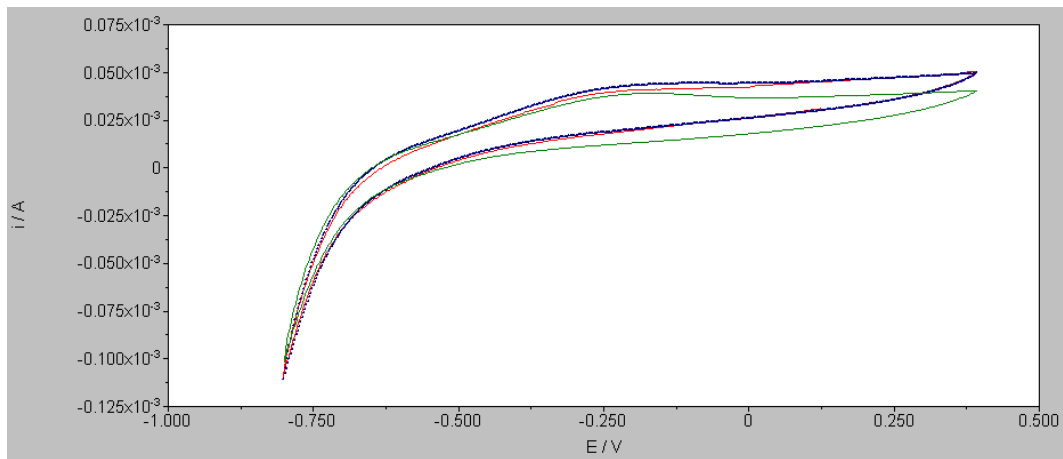
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 IN-AB B500SD electrodo 2



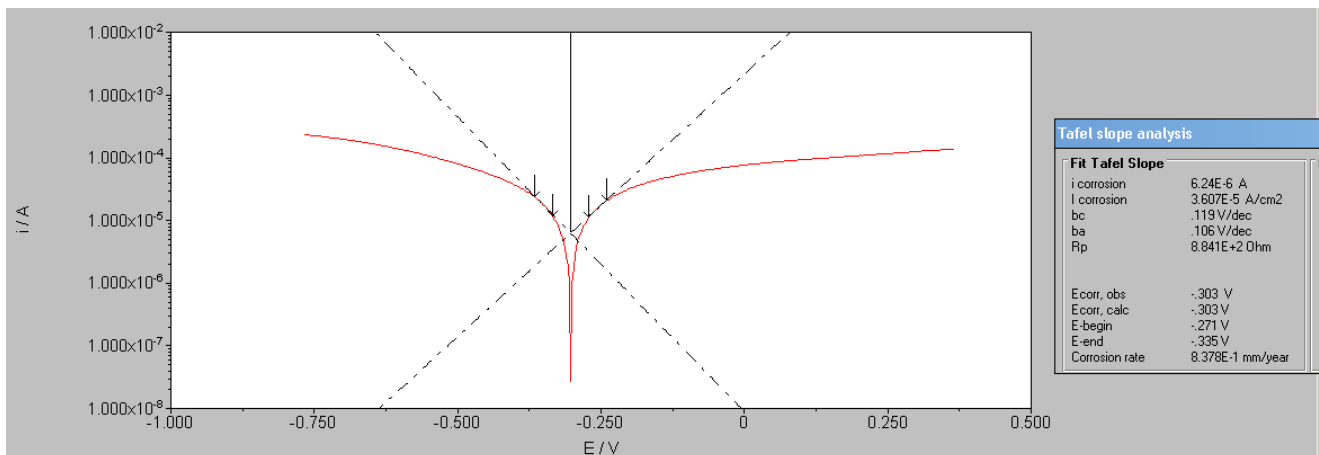
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 IN-AB B500SD electrodo 3



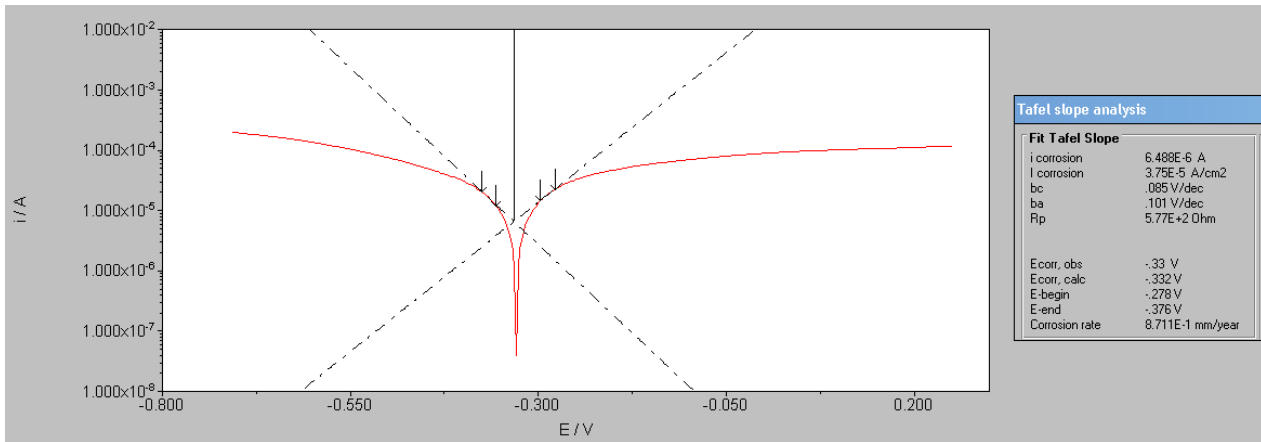
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 13 IN-AB



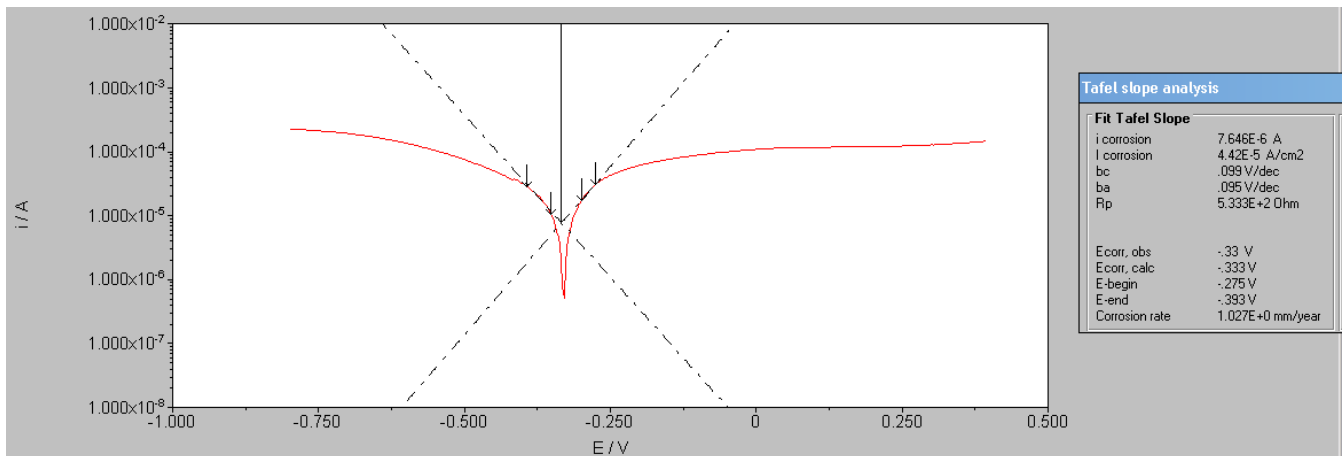
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 IN-SEB B500SD electrodo 1



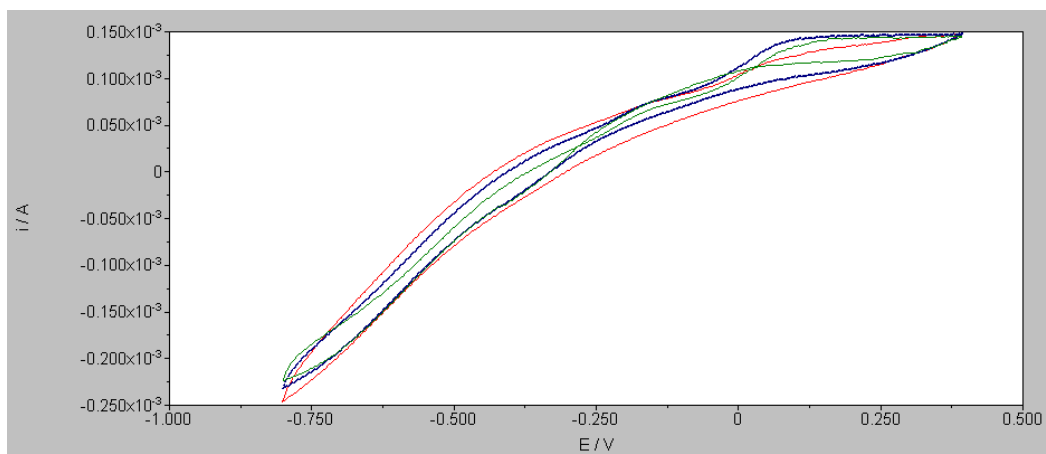
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 IN-SEB B500SD electrodo 2



Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 IN-SEB B500SD electrodo 3

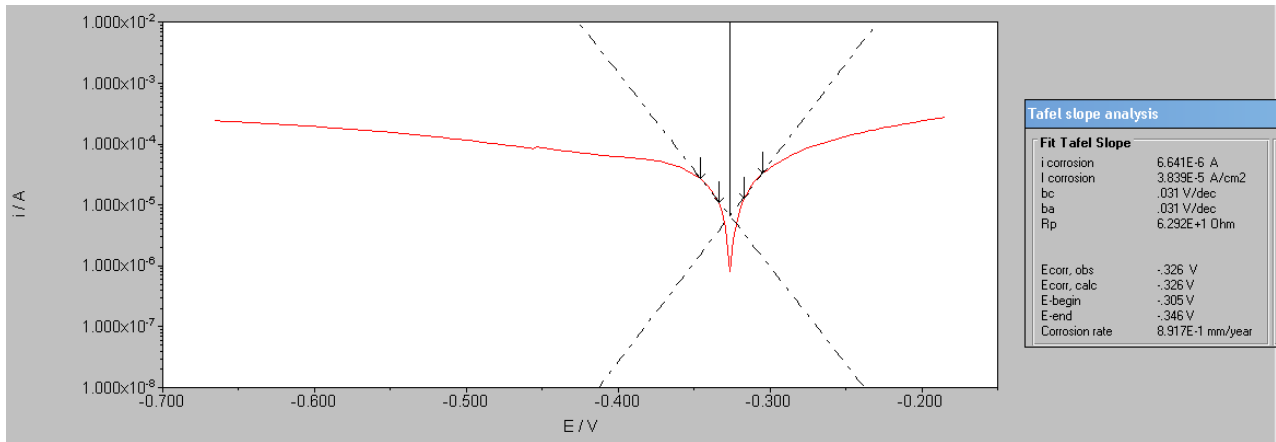


COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 7 IN-SEB

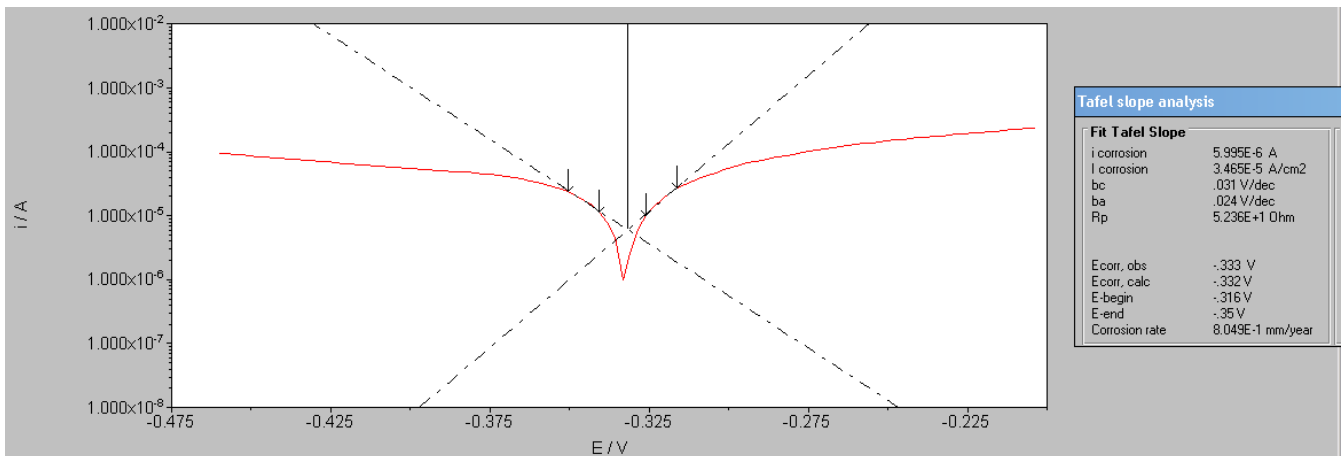




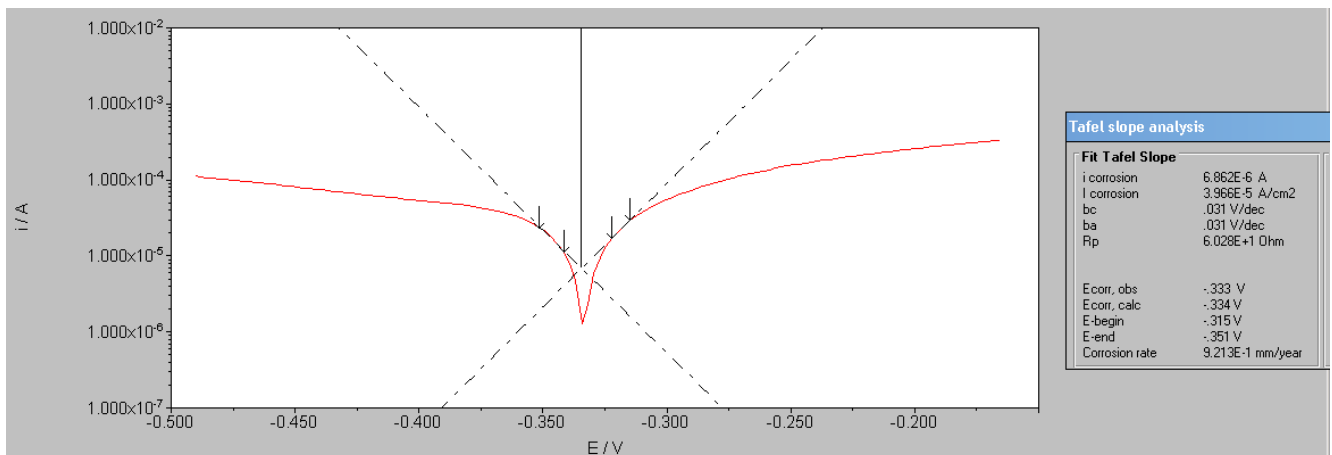
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 IN-SEB B500SD electrodo 1



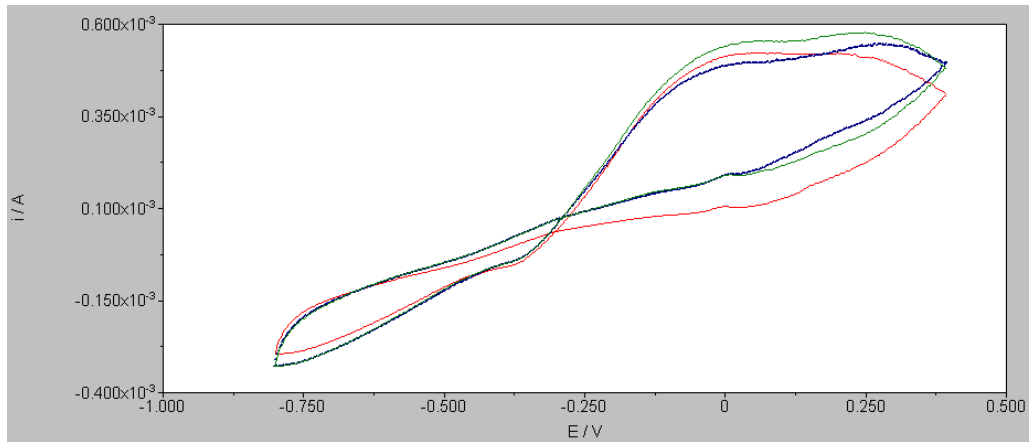
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 IN-SEB B500SD electrodo 2



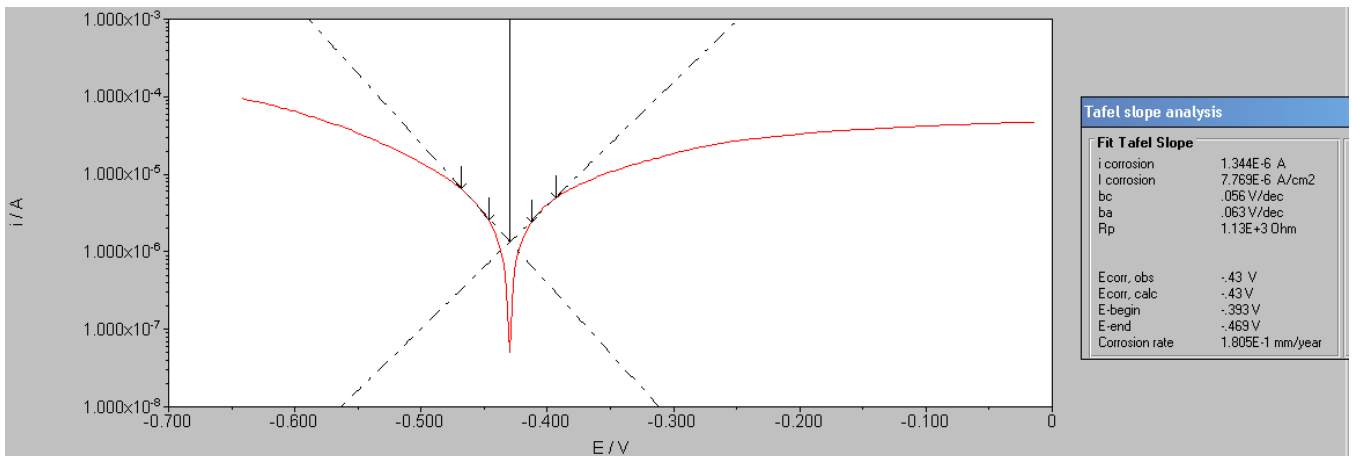
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 IN-SEB B500SD electrodo 3



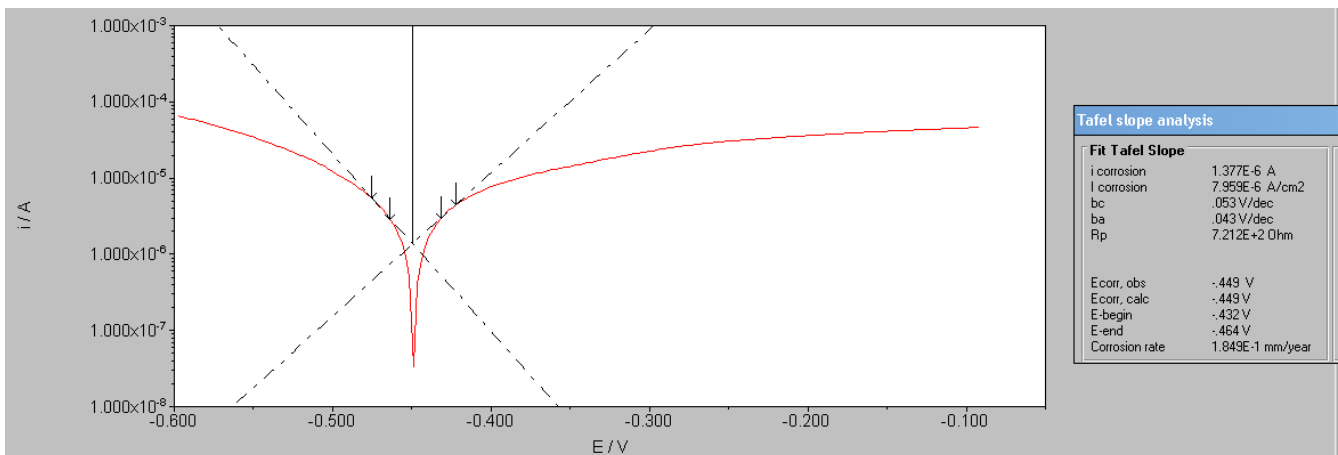
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 9 IN-SEB



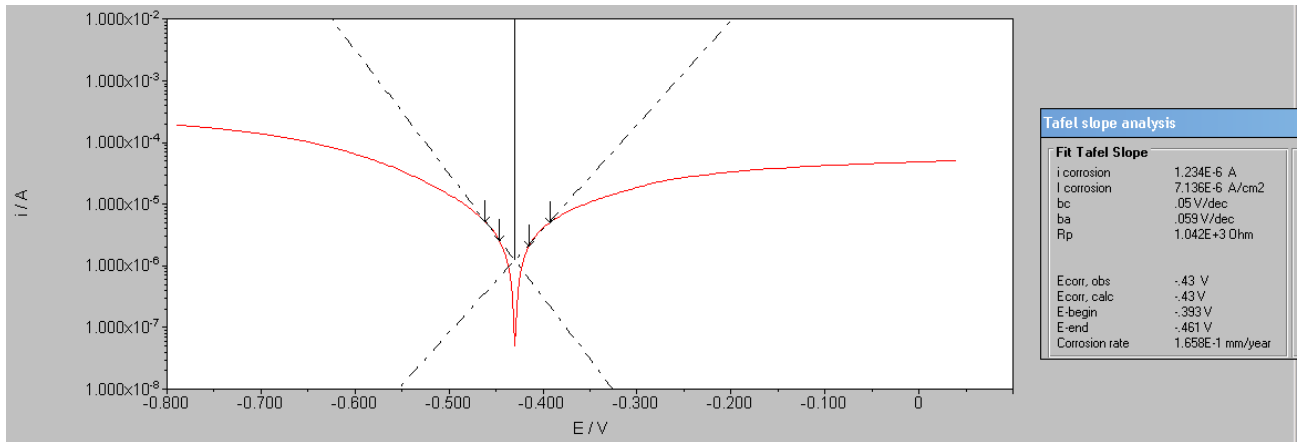
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-SEB B500SD electrodo 1



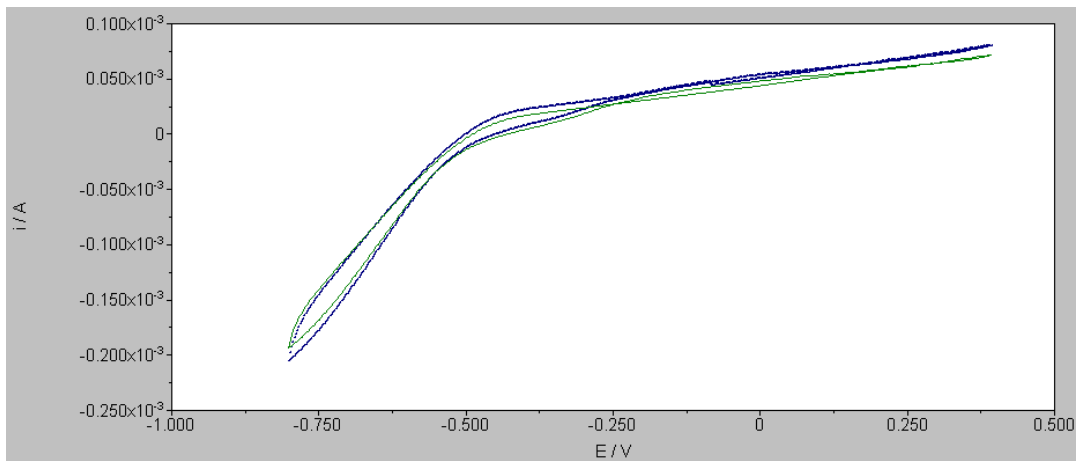
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-SEB B500SD electrodo 2



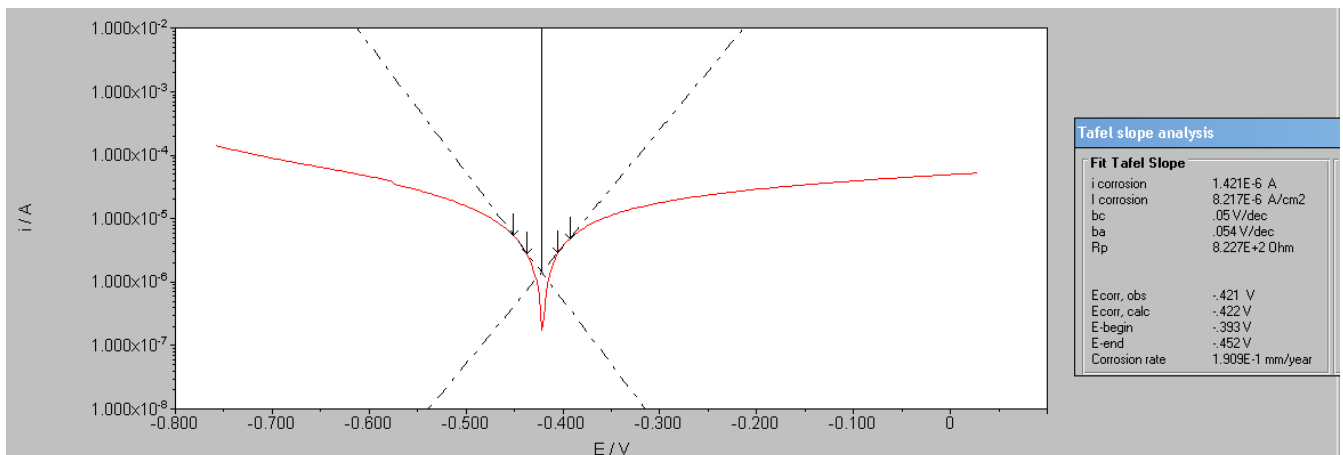
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-SEB B500SD electrodo 3



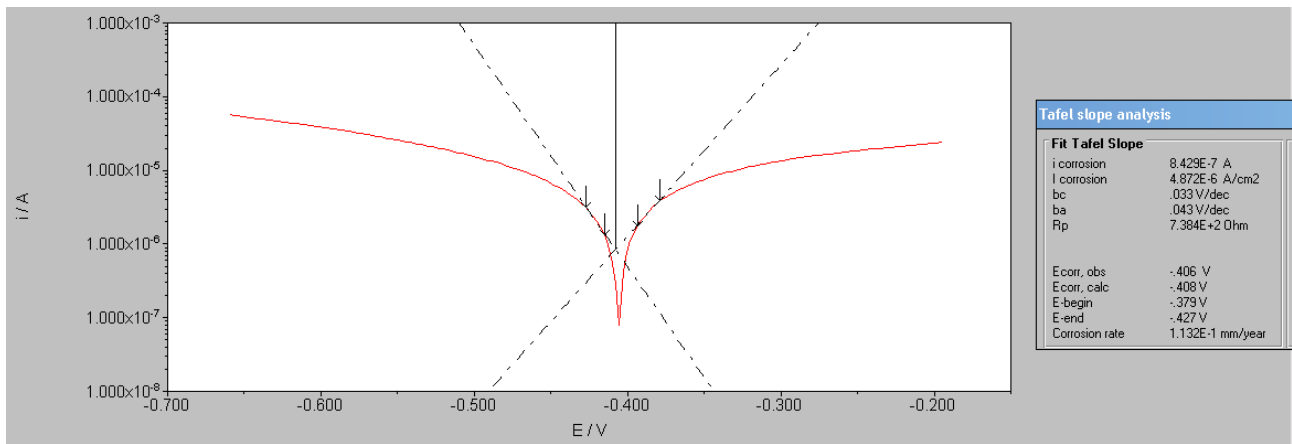
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 11 IN-SEB



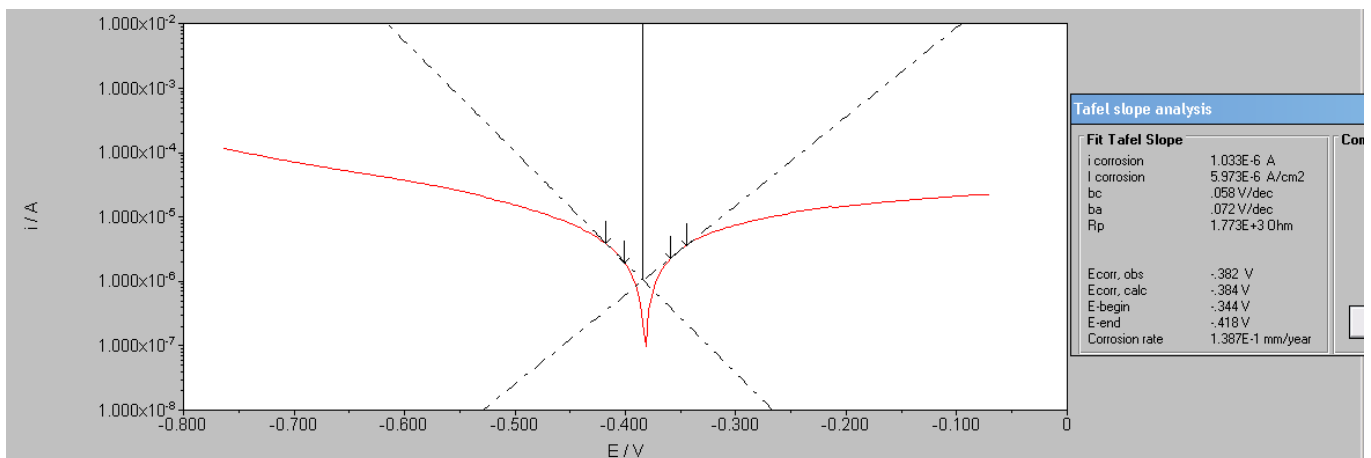
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 IN-SEB B500SD electrodo 1



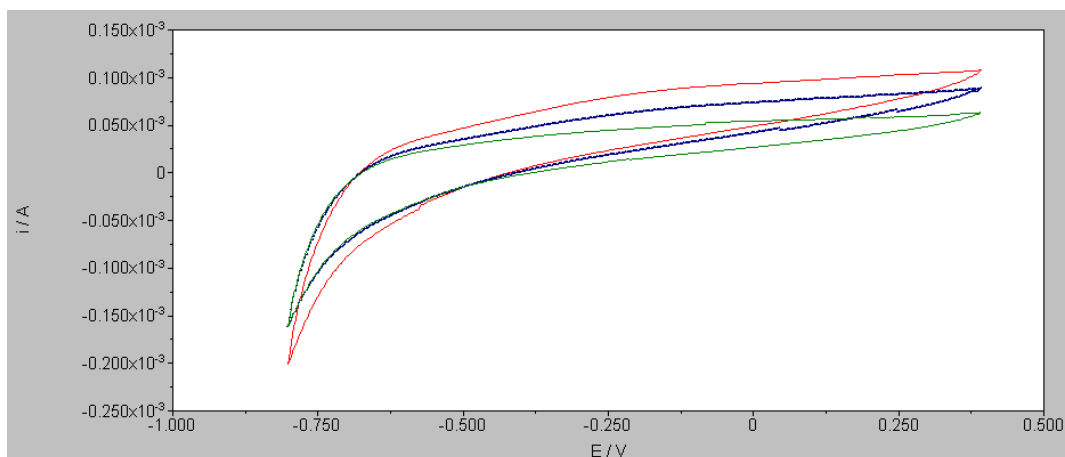
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 IN-SEB B500SD electrodo 2



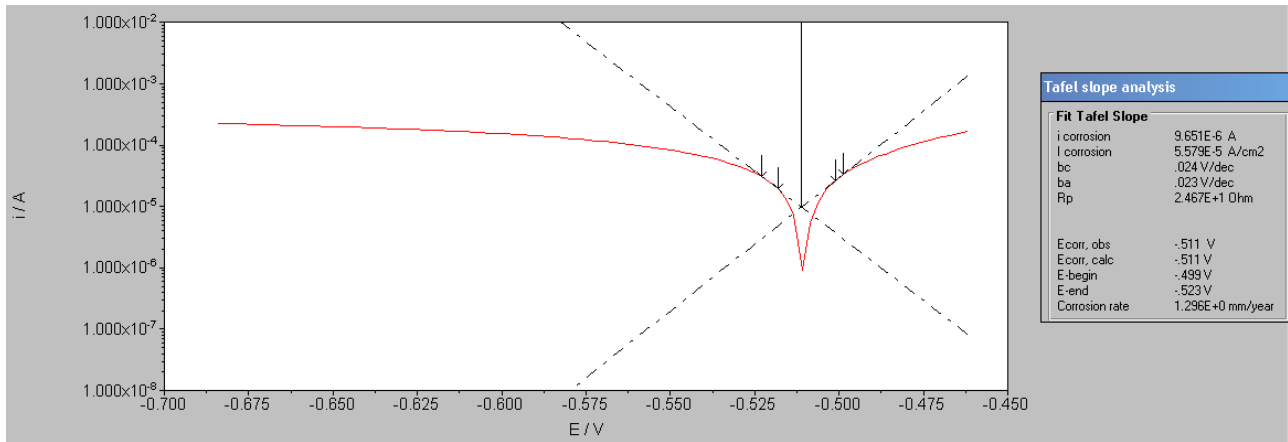
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 IN-SEB B500SD electrodo 3



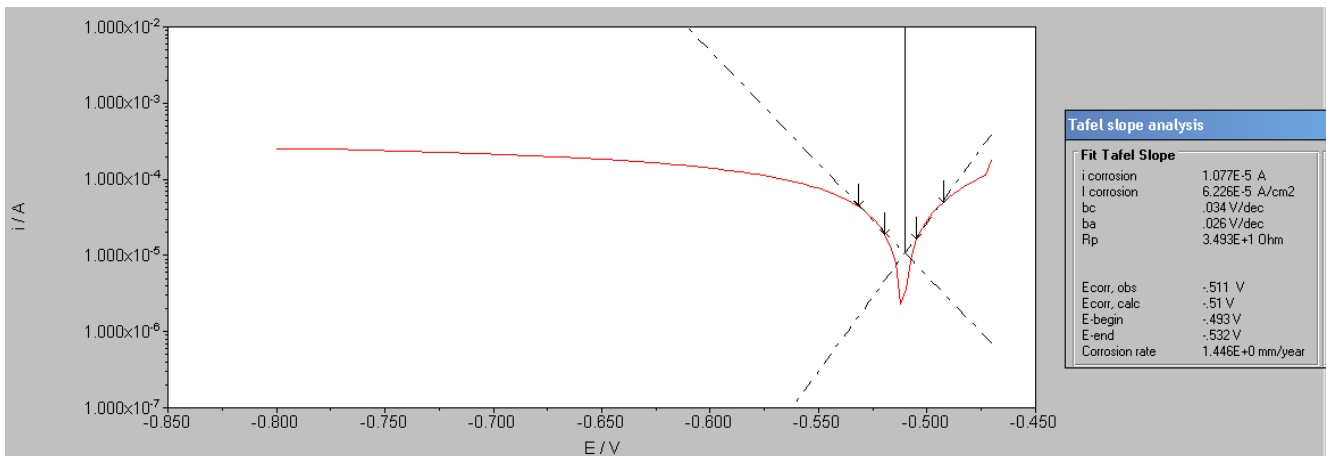
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 13 IN-SEB



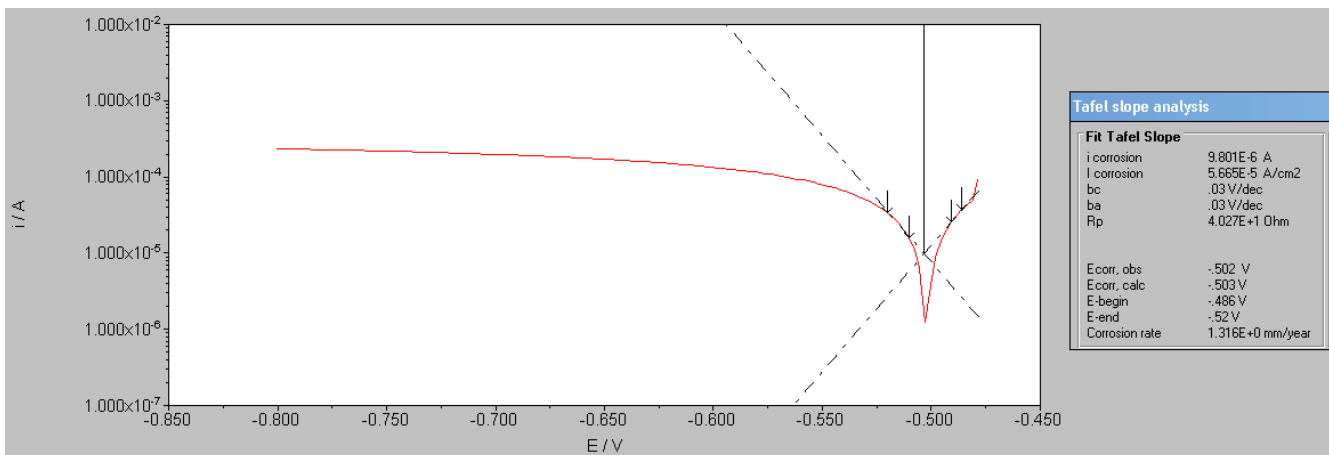
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 IN-SDEC B500SD electrodo 1



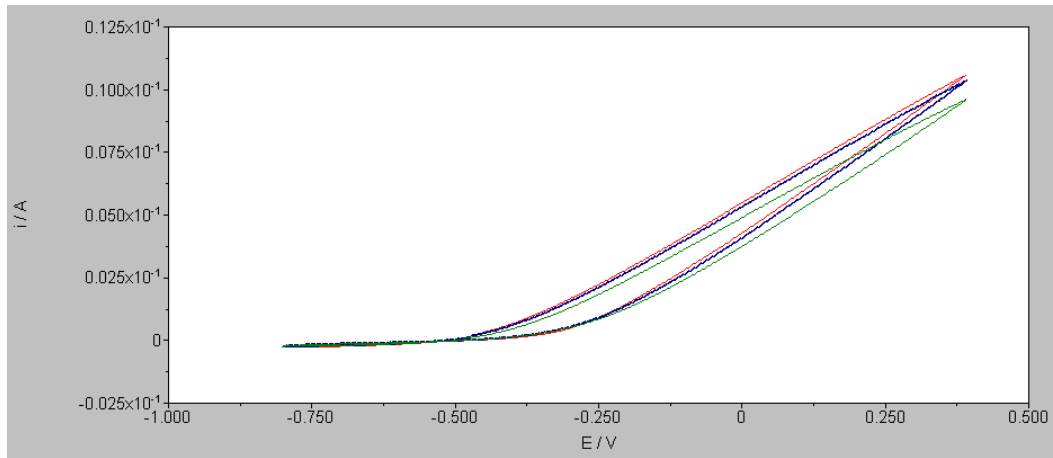
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 IN-DEC B500SD electrodo 2



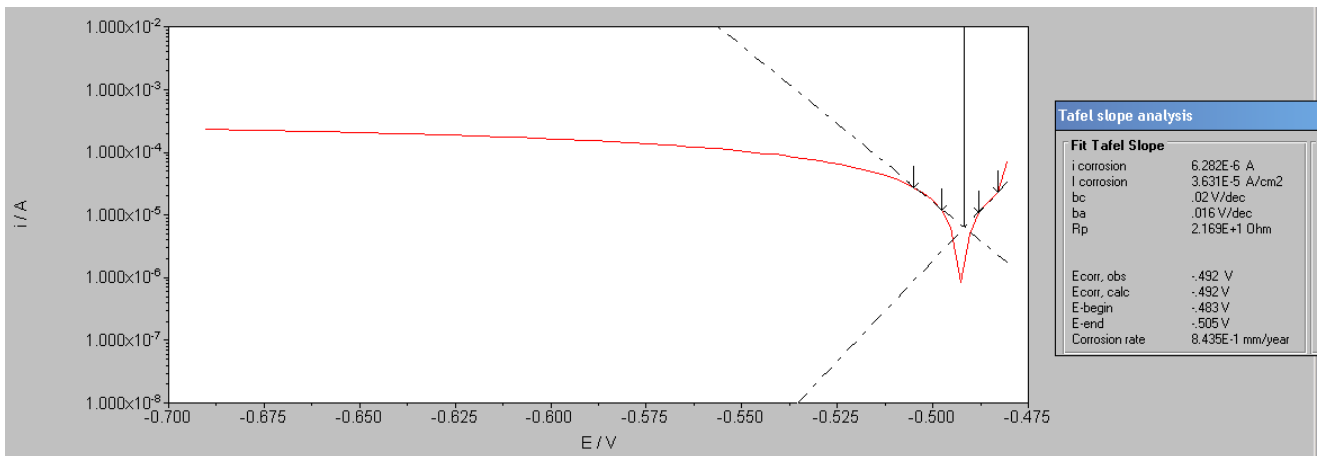
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 7 IN-DEC B500SD electrodo 3



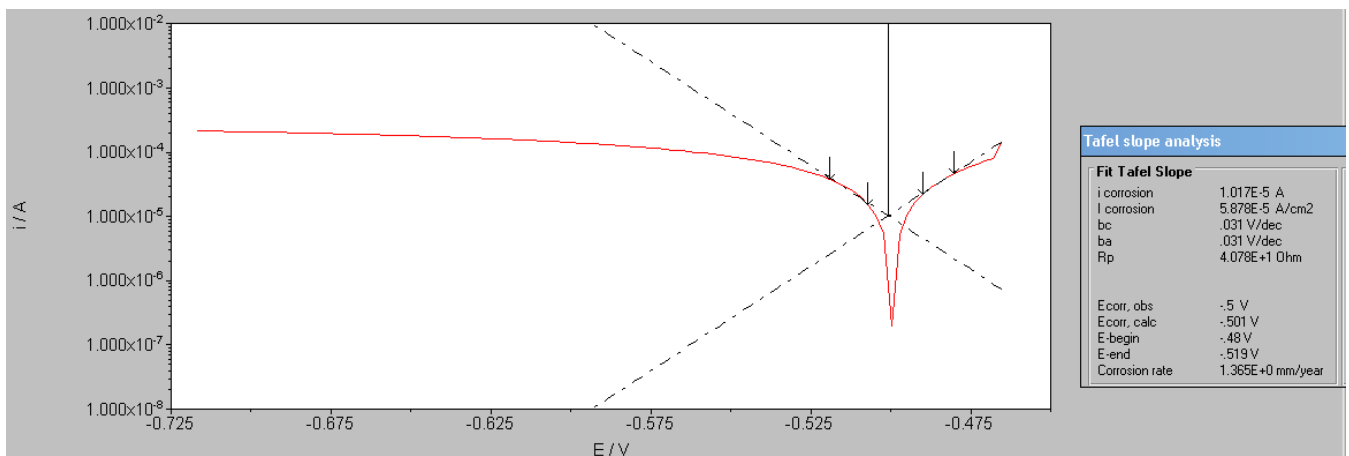
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 7 IN-DEC



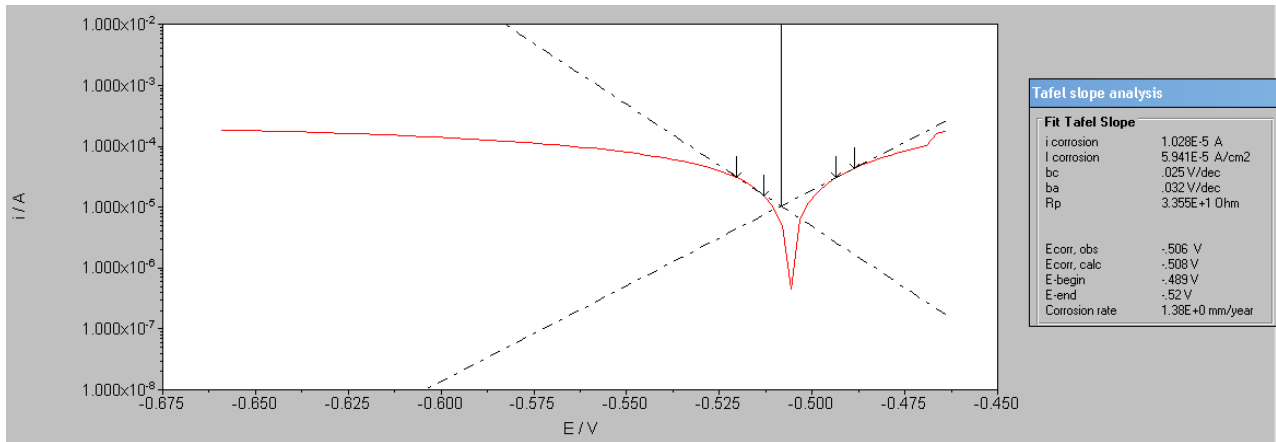
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 IN-SDEC B500SD electrodo 1



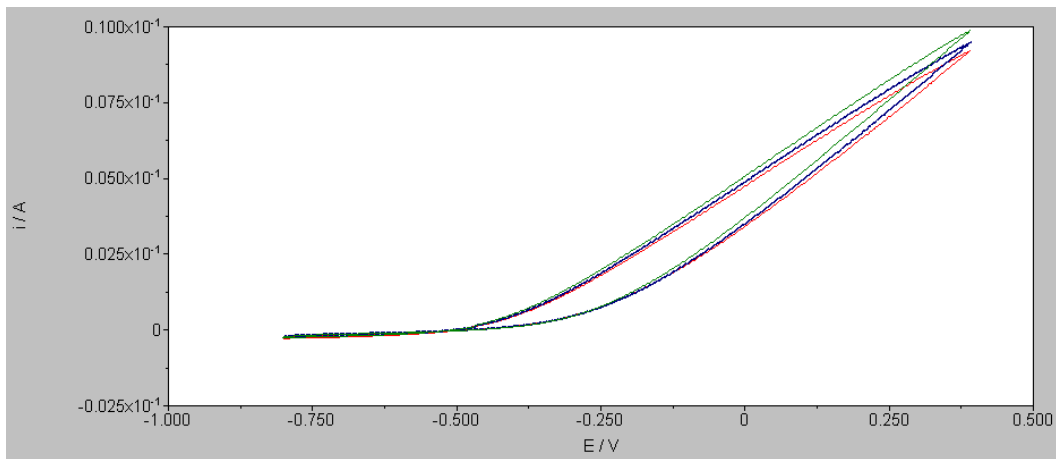
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 IN-DEC B500SD electrodo 2



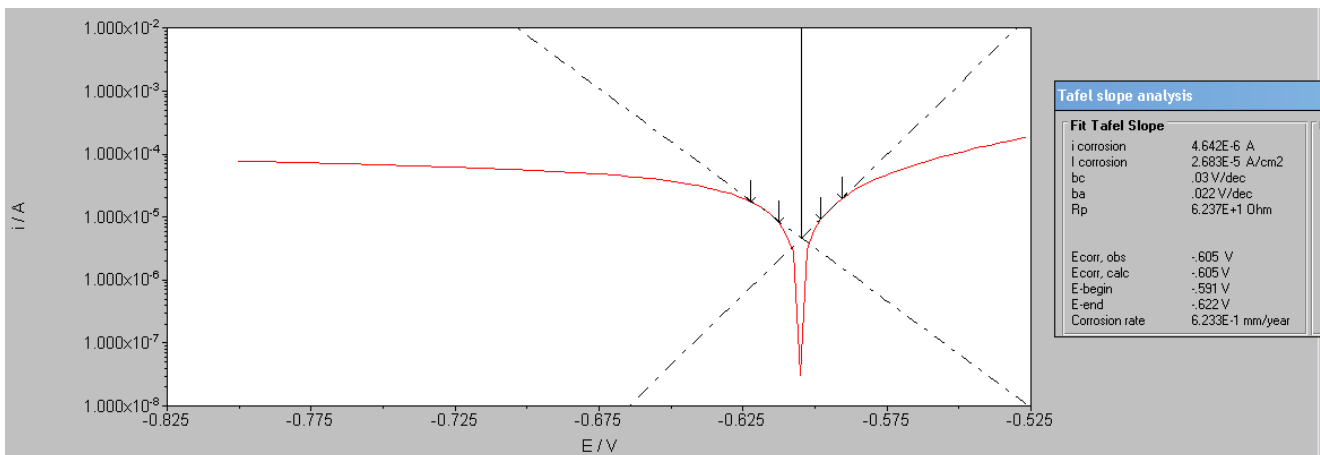
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 9 IN-DEC B500SD electrodo 3



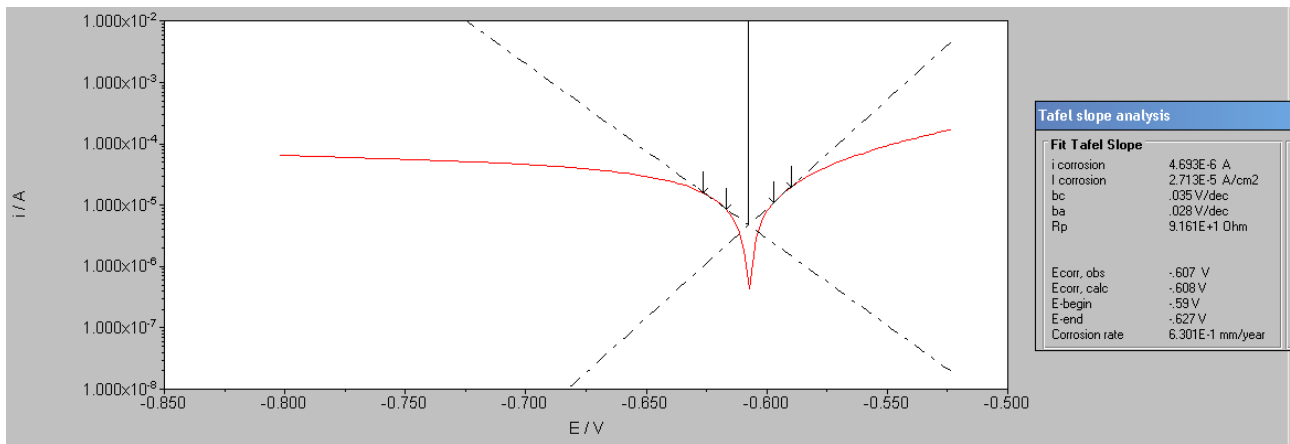
COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 9 IN-DEC



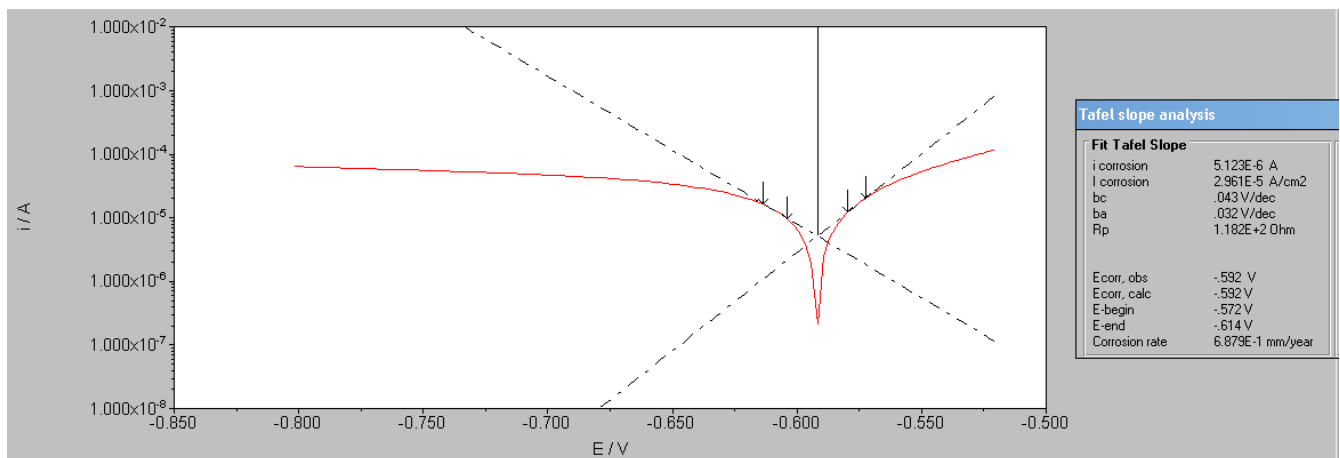
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-SDEC B500SD electrodo 1



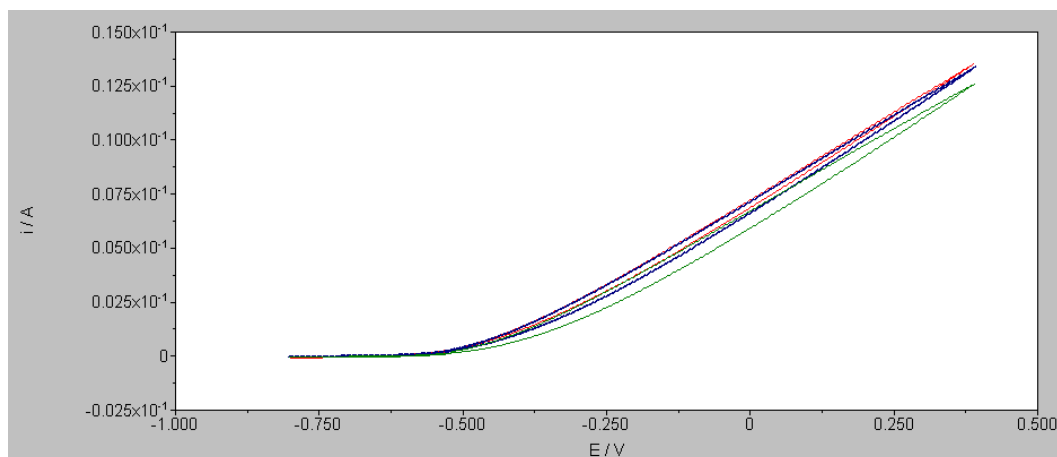
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-DEC B500SD electrodo 2



Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-DEC B500SD electrodo 3

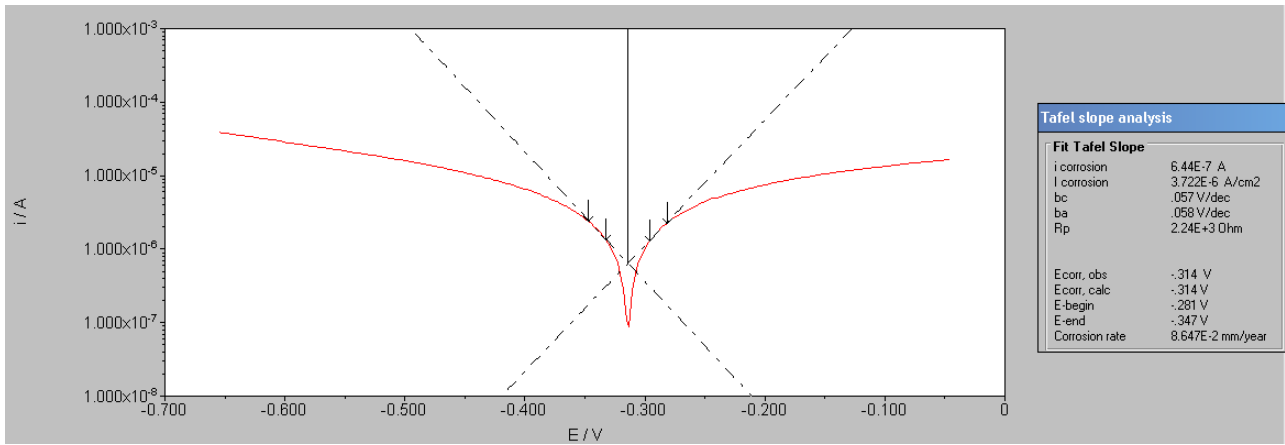


COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 11 IN-DEC

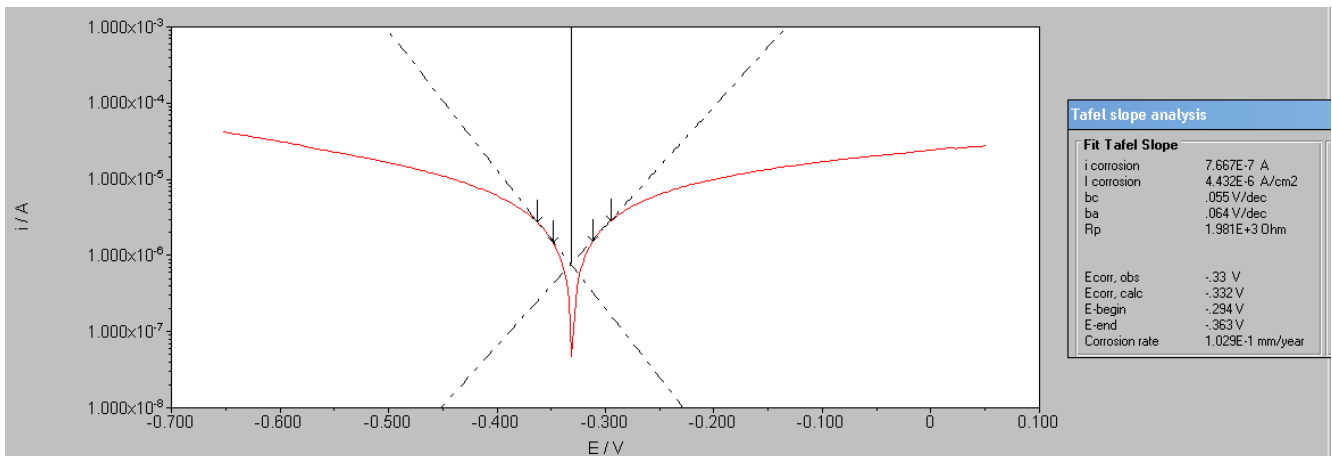




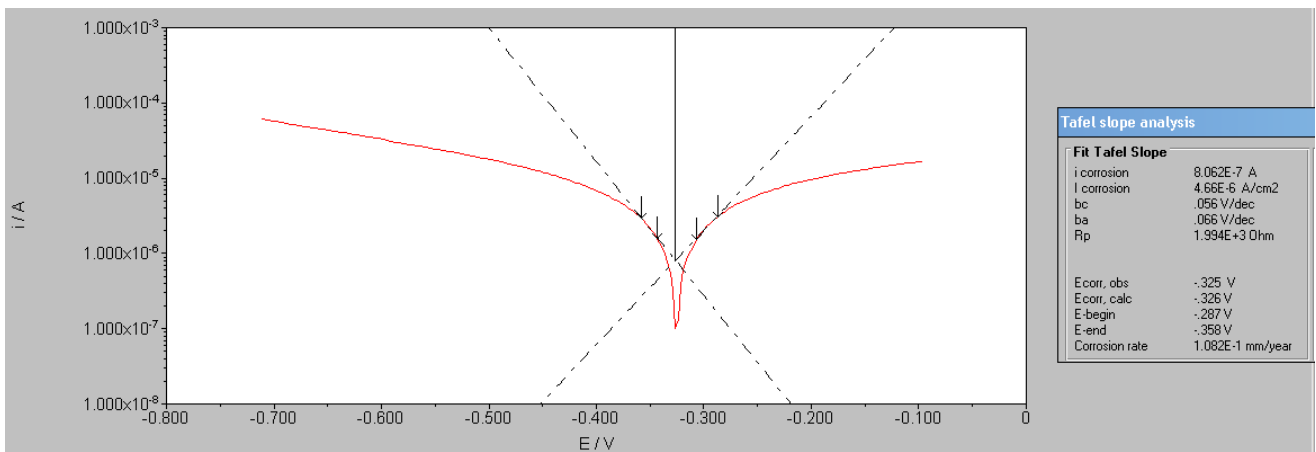
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 IN-SDEC B500SD electrodo 1



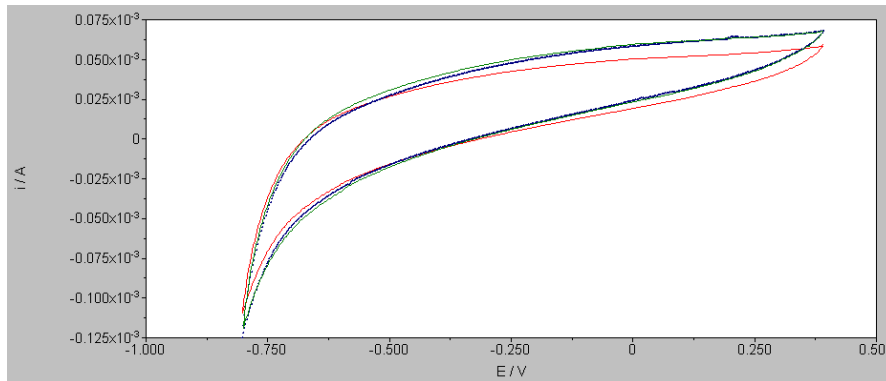
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 IN-DEC B500SD electrodo 2



Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 13 IN-DEC B500SD electrodo 3

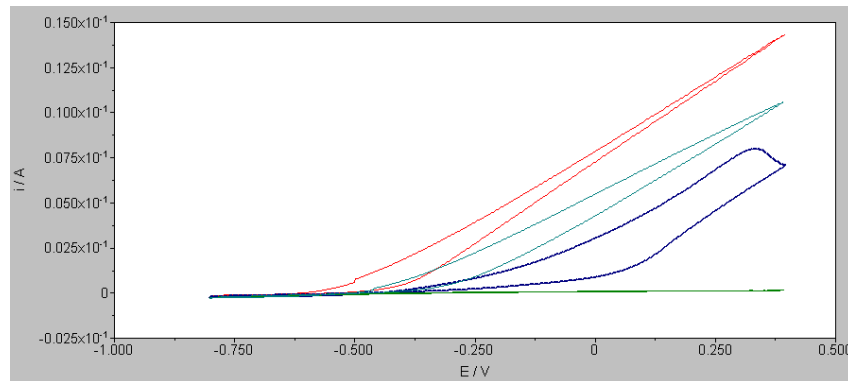


### COMPARACION 3 ELECTRODOS PH 13 IN-DEC

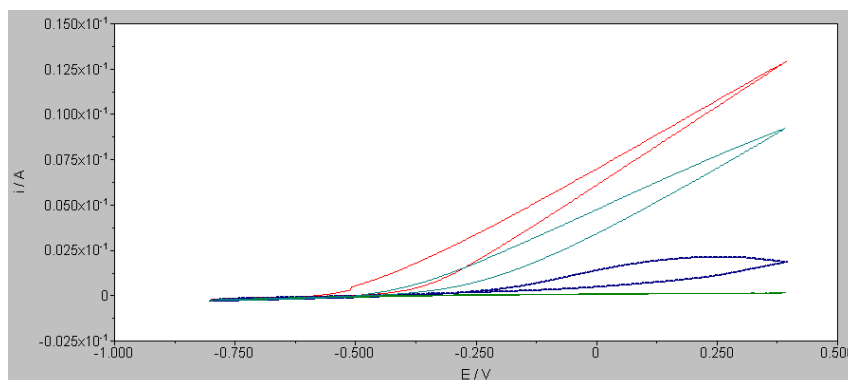


- **COMPARACION SUSTANCIAS CON Y SIN INHIBIDOR PARA UN MISMO pH**

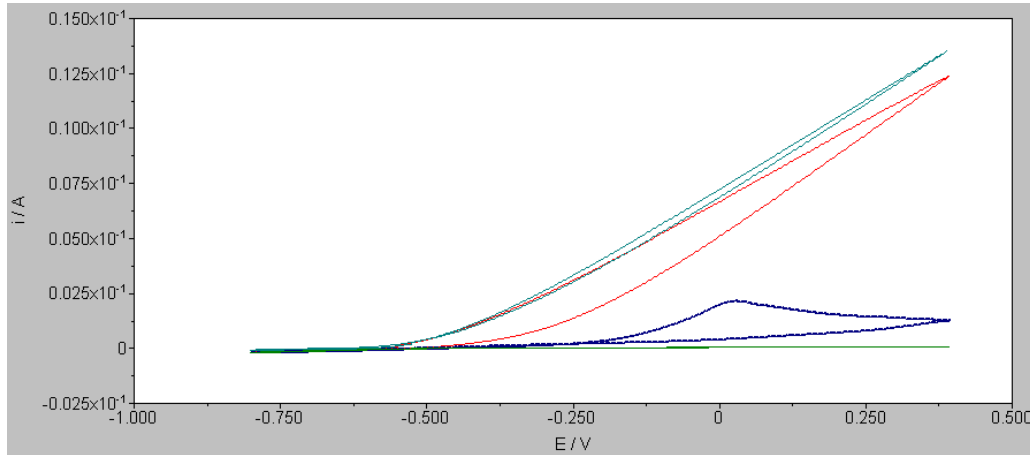
PH 7. SUSTACIA SIN INHIBIDOR(ROJO), SUST.IN-AB (AZUL), SUS. IN-SEB (VERDE), SUS. IN-DEC (CYAN):



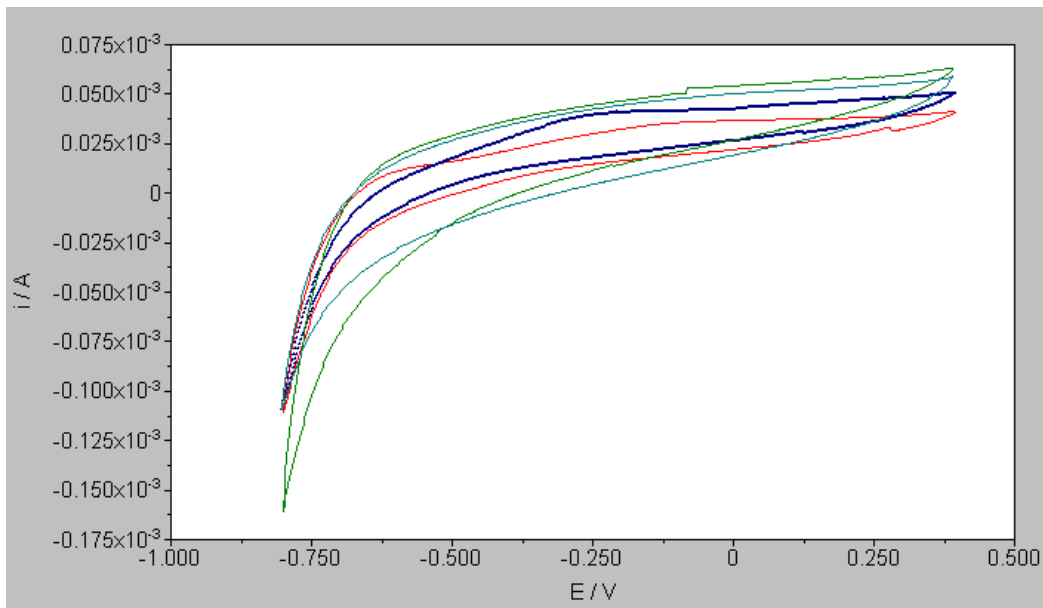
PH 9. SUSTACIA SIN INHIBIDOR(ROJO), SUST.IN-AB (AZUL), SUS. IN-SEB (VERDE), SUS. IN-DEC (CYAN):



PH 11. SUSTANCIA SIN INHIBIDOR(ROJO), SUST.IN-AB (AZUL), SUS. IN-SEB (VERDE), SUS. IN-DEC (CYAN):

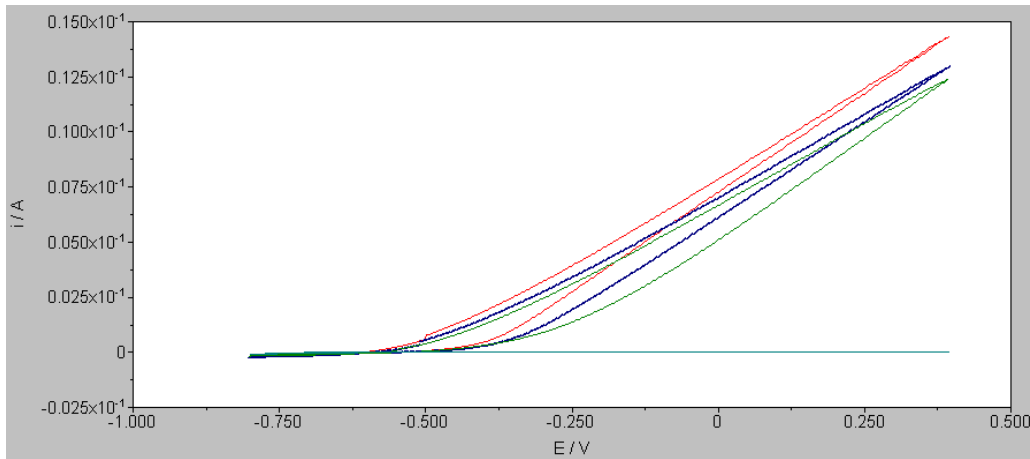


PH 13. SUSTANCIA SIN INHIBIDOR(ROJO), SUST.IN-AB (AZUL), SUS. IN-SEB (VERDE), SUS. IN-DEC (CYAN):

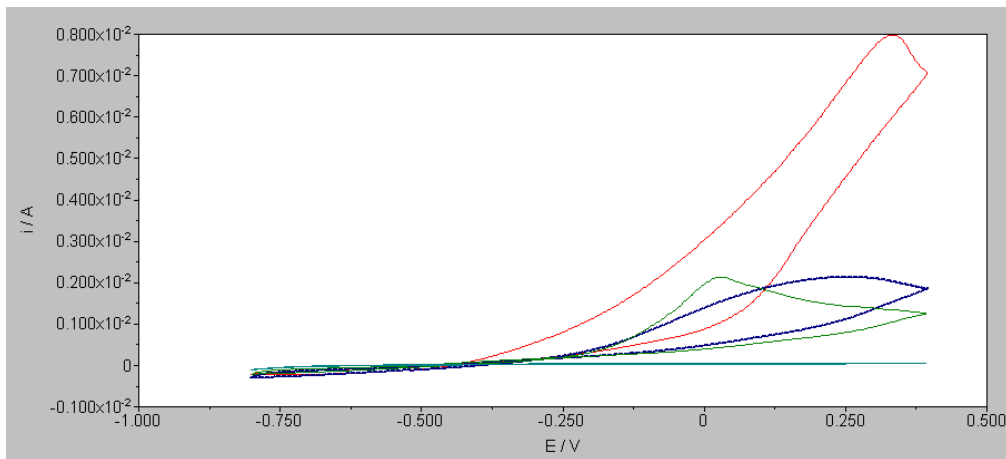


- **COMPARACION SUSTANCIAS CON DIFERENTE PH**

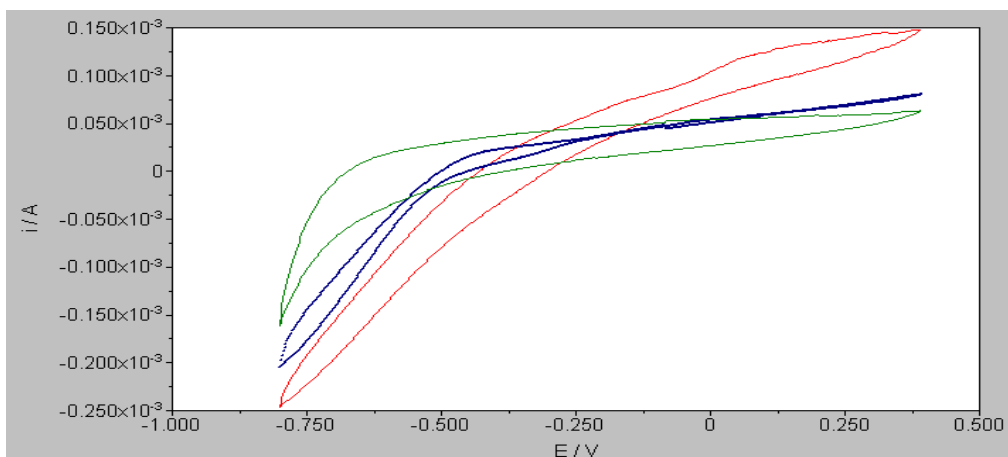
SUSTANCIA SIN INHIBIDOR: PH 7(ROJO), PH 9 (AZUL), PH 11 (VERDE), PH 13 (CYAN):



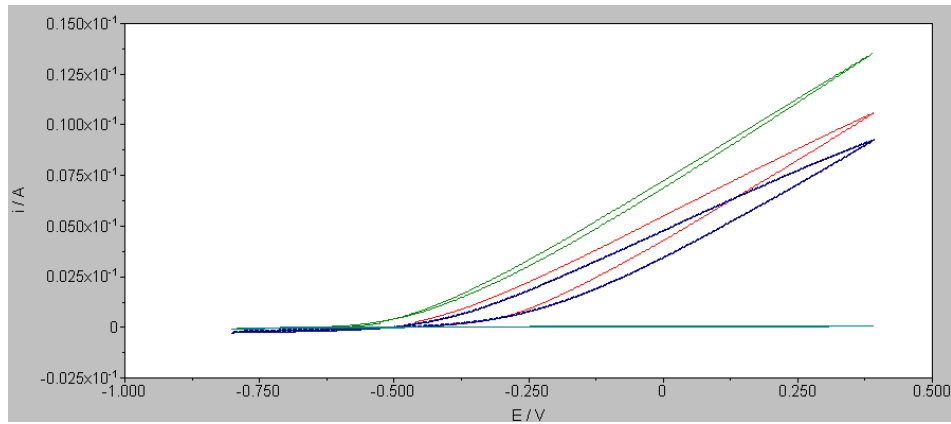
SUSTANCIA IN-AB: PH 7(ROJO), PH 9 (AZUL), PH 11 (VERDE), PH 13 (CYAN):



SUSTANCIA IN-SEB: PH 7(ROJO), PH 11 (AZUL), PH 13 (VERDE):

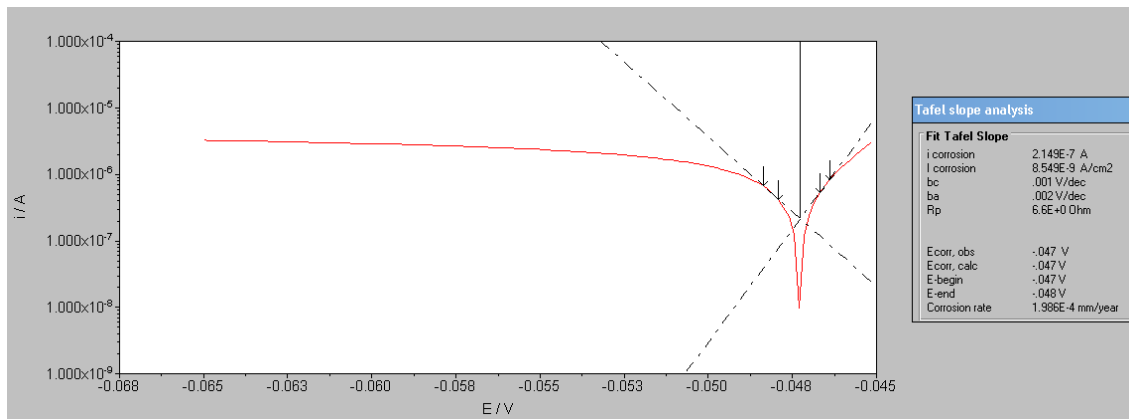


SUSTANCIA IN-DEC: PH 7 (ROJO), PH 9 (AZUL), PH 11 (VERDE), PH 13 (CYAN):

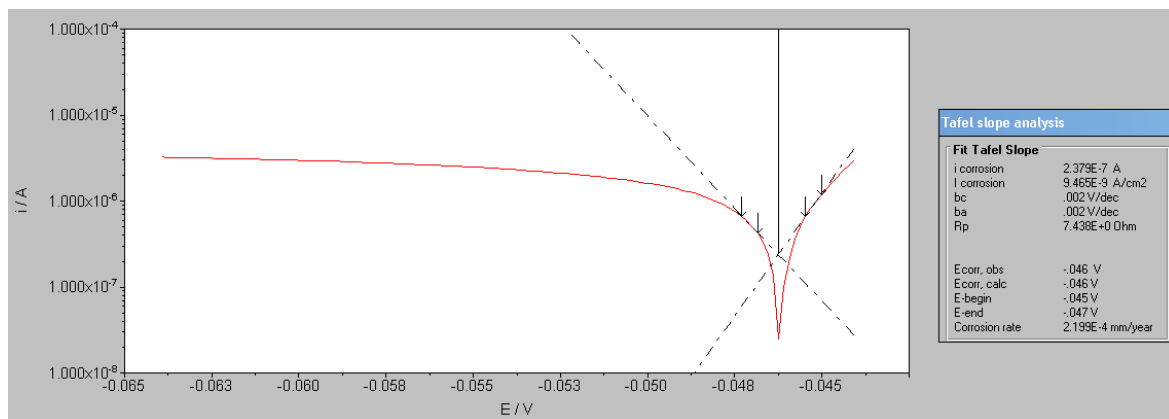


## 8.2. Curvas voltametría cíclica en probetas

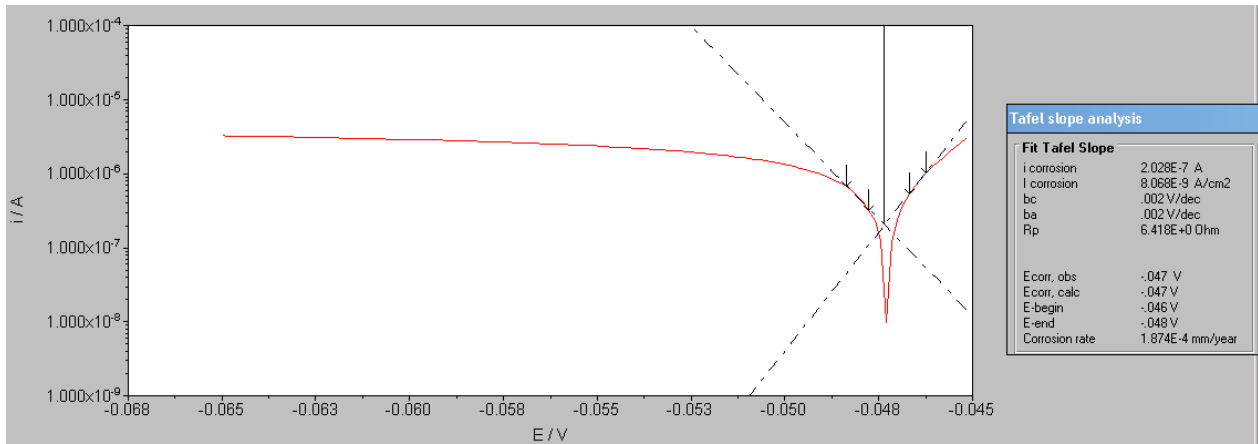
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 1-1 SIN INHIBIDOR



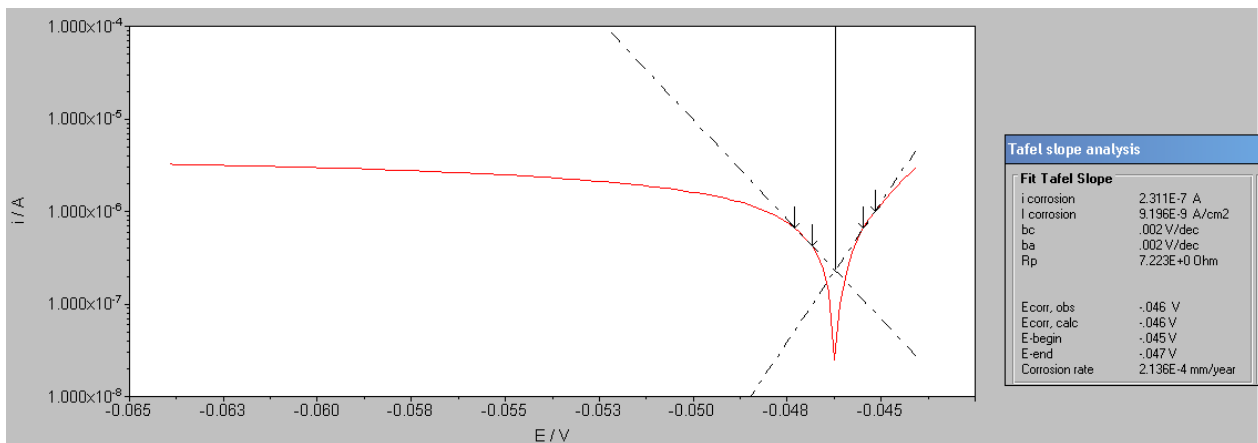
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 1-2 SIN INHIBIDOR



Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 2-1 SIN INHIBIDOR

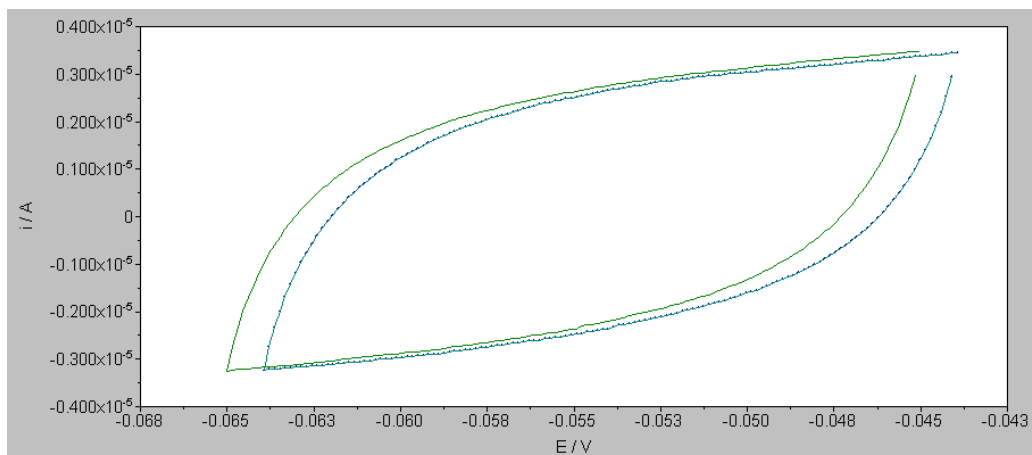


Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 2-2 SIN INHIBIDOR

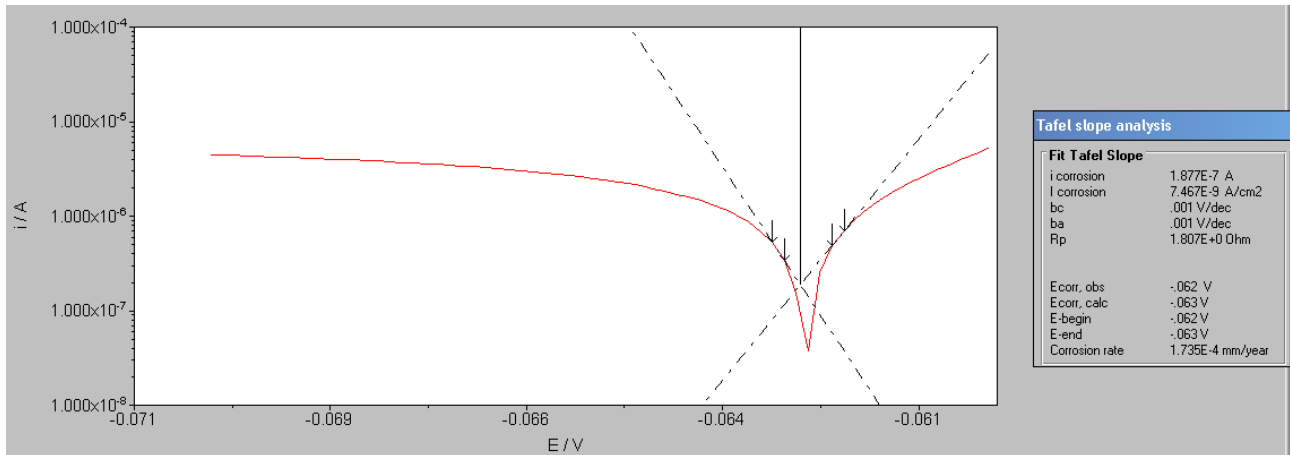


SUPERPOSICION ENSAYOS DE PROBETAS Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 SIN INHIBIDOR.

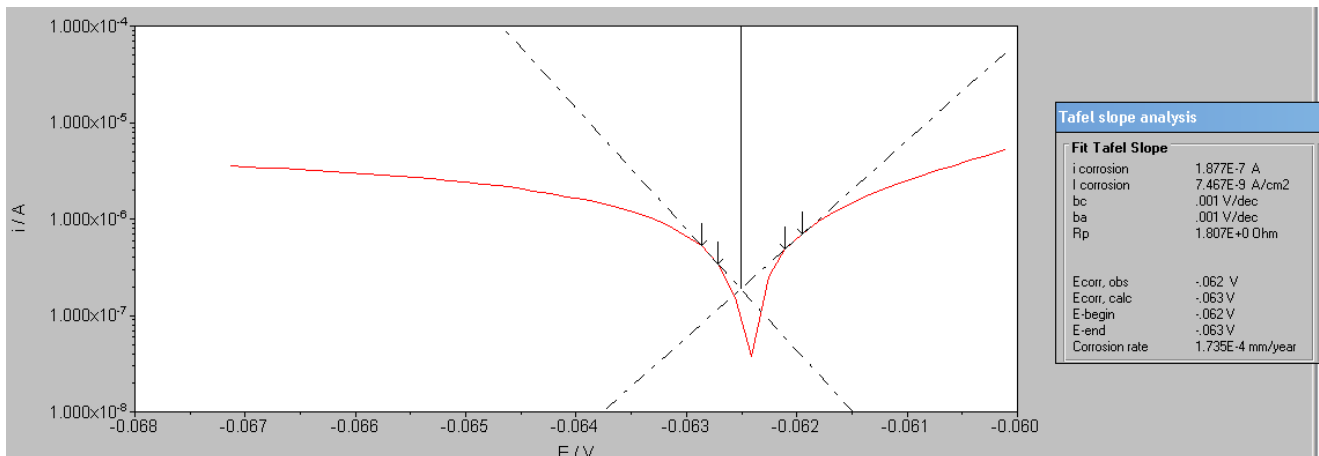
ENSAYO 1(ROJO), ENSAYO 2(AZUL), ENSAYO 3(VERDE), ENSAYO 4(CYAN)



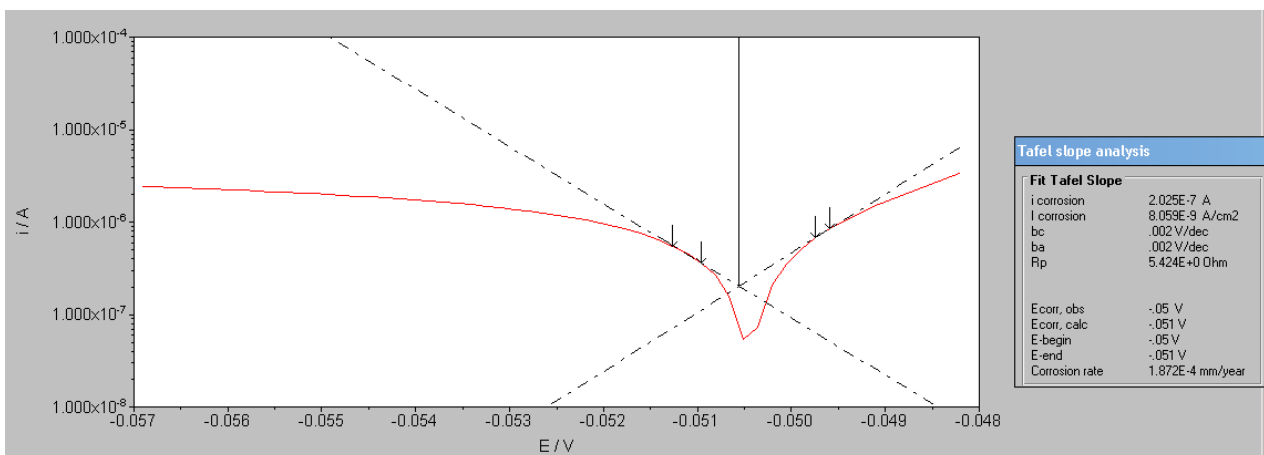
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 3-1 IN-AB



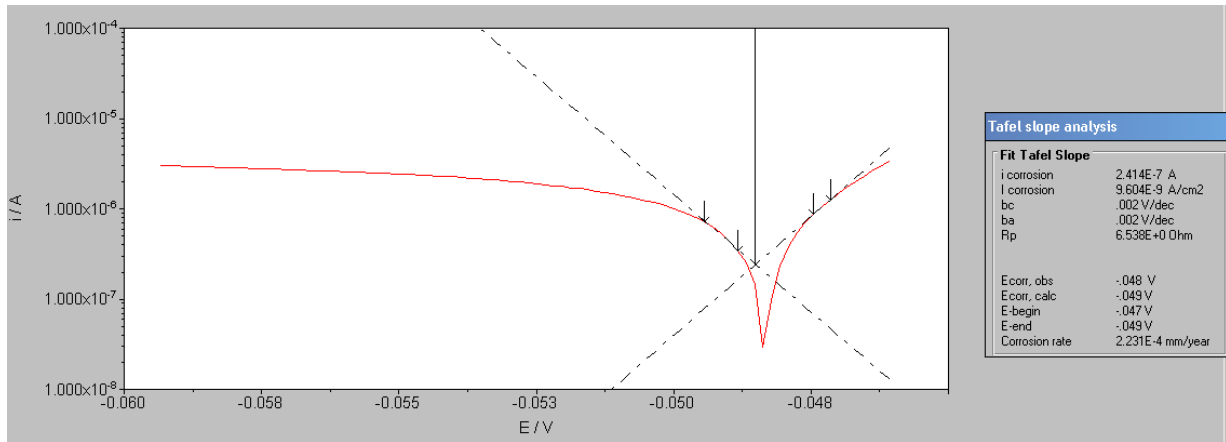
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 3-2 IN-AB



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 4-1 IN-AB

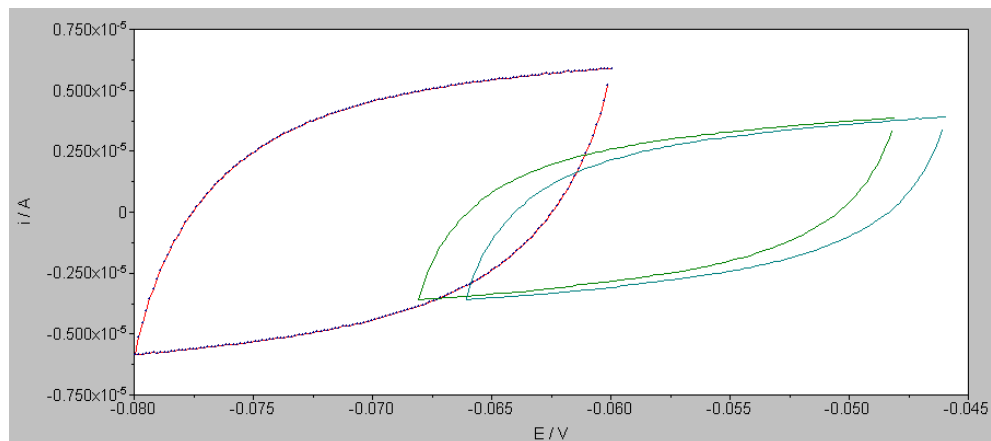


Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 4-2 IN-AB

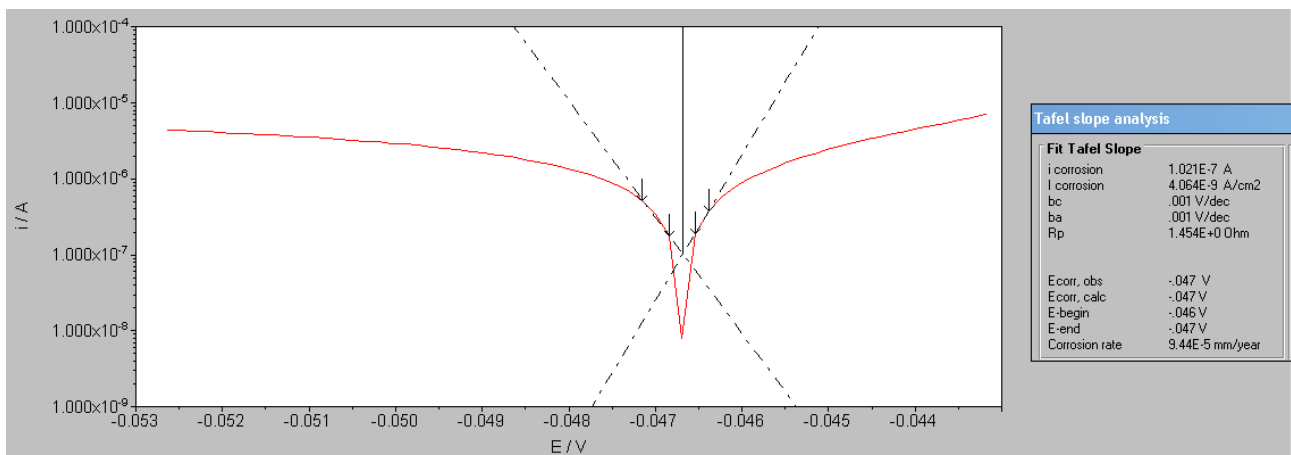


SUPERPOSICION ENSAYOS DE PROBETAS Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-AB

ENSAYO 1(ROJO), ENSAYO 2(AZUL), ENSAYO 3(VERDE), ENSAYO 4(CYAN)

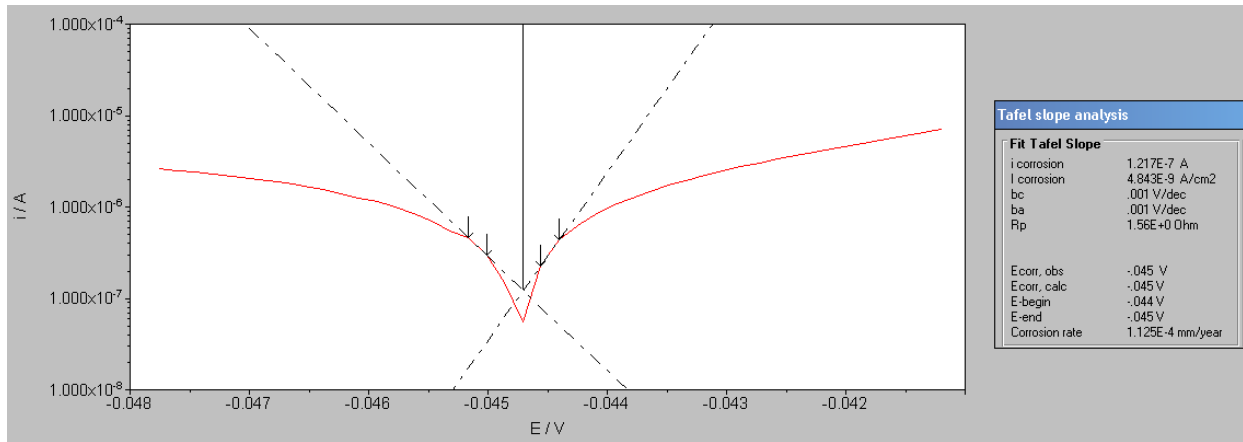


Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 5-1 IN- SEB

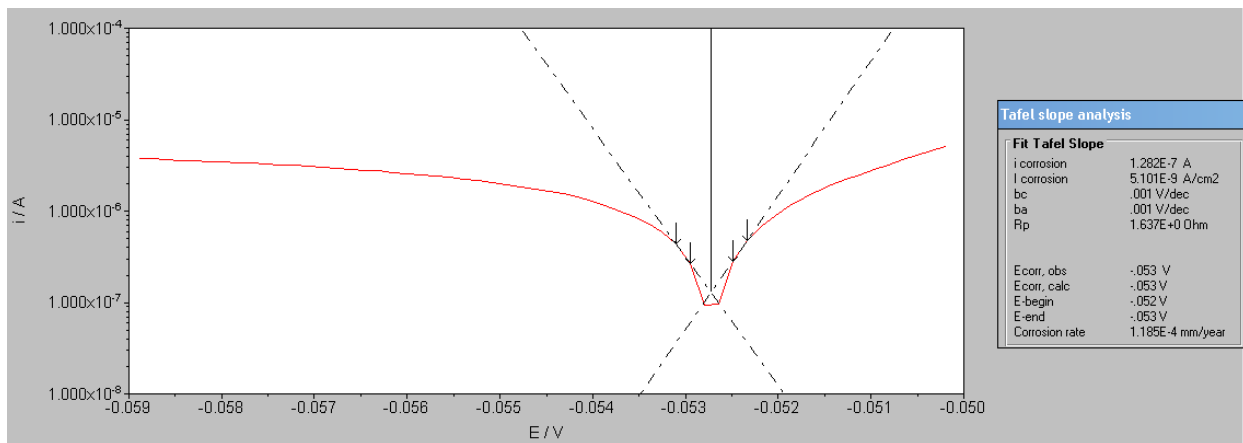




Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 5-2 IN- SEB

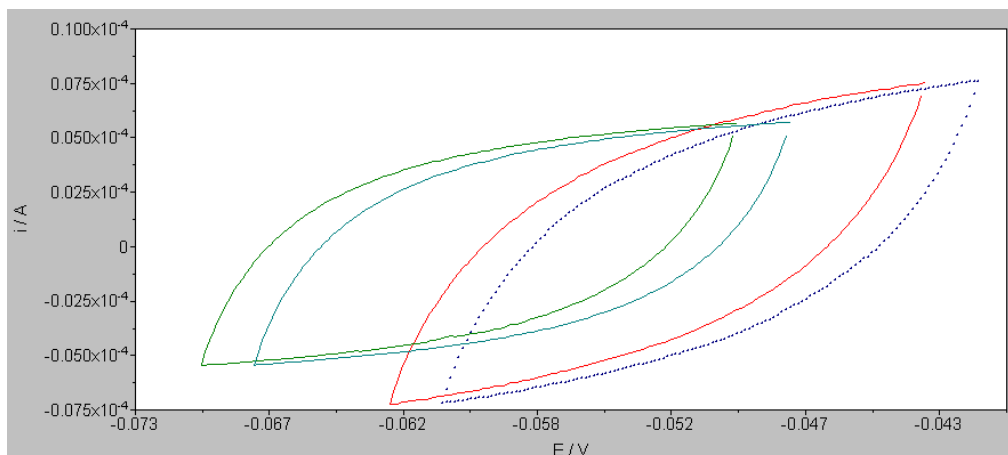


Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 6-1 IN- SEB

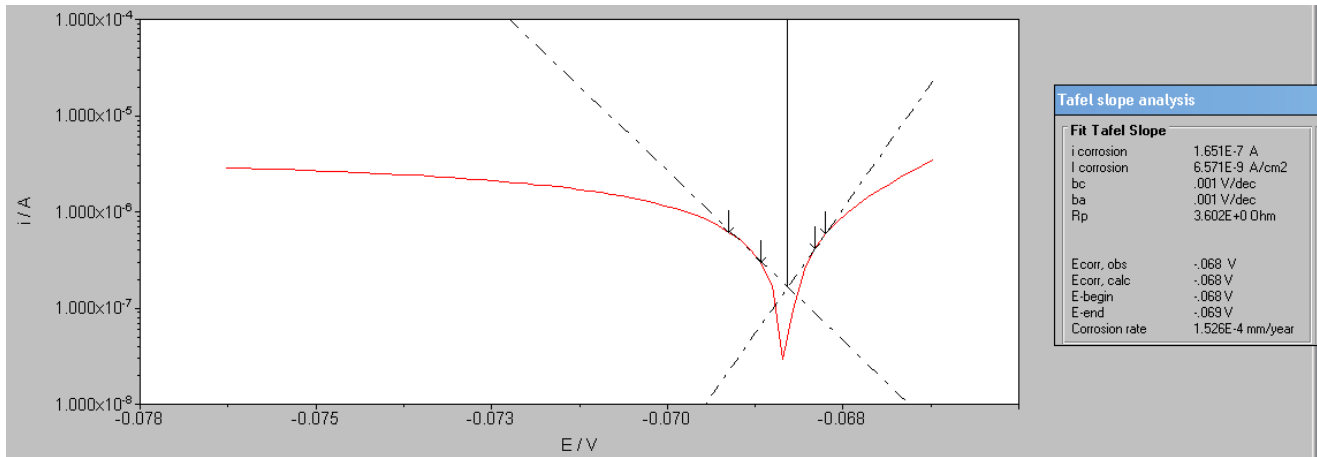


Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 6-2 IN- SEB

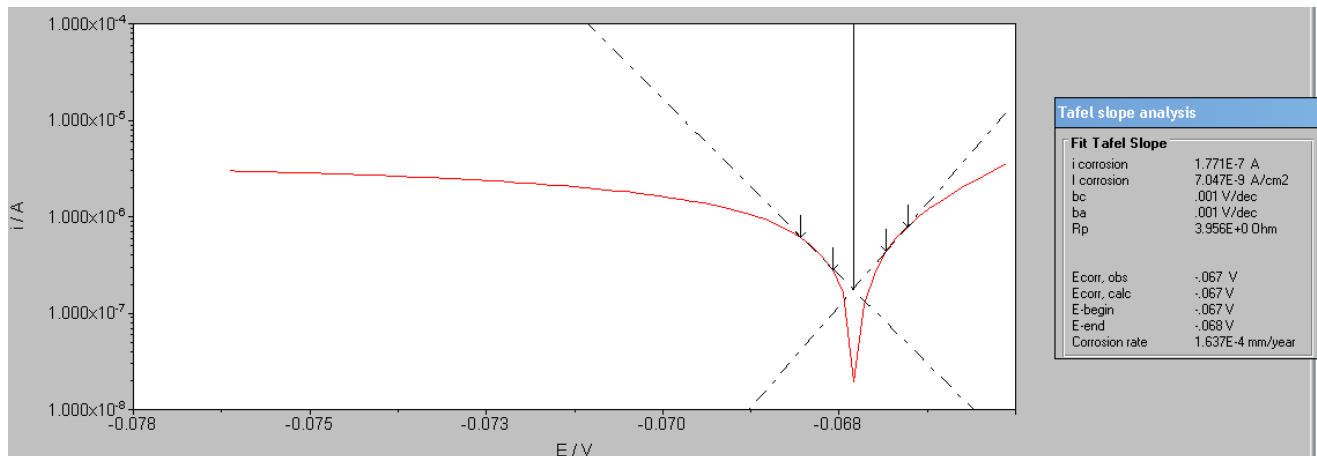
SUPERPOSICION ENSAYOS DE PROBETAS Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-SEB



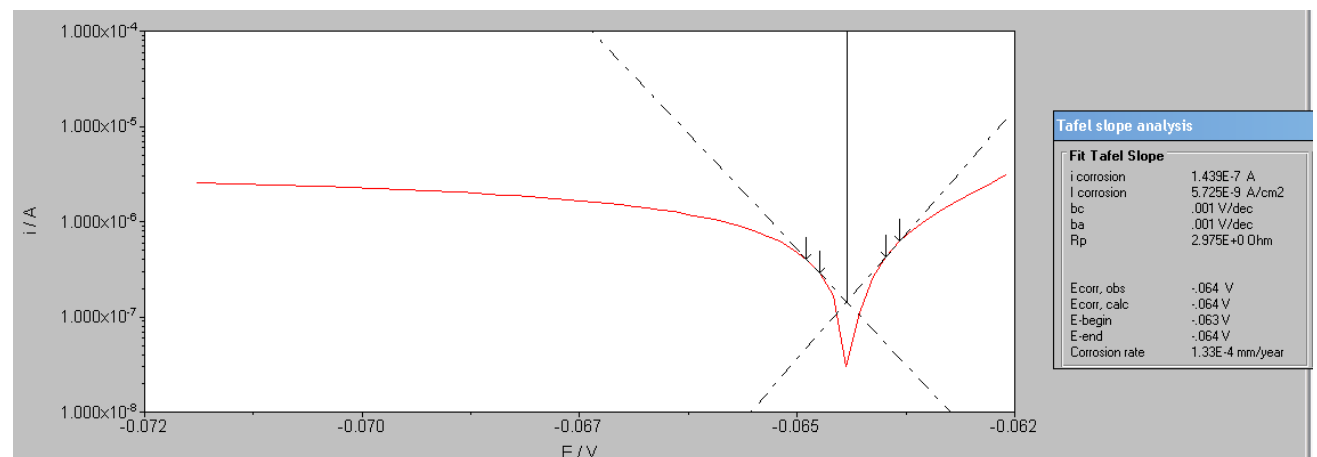
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 7-1 IN- DEC



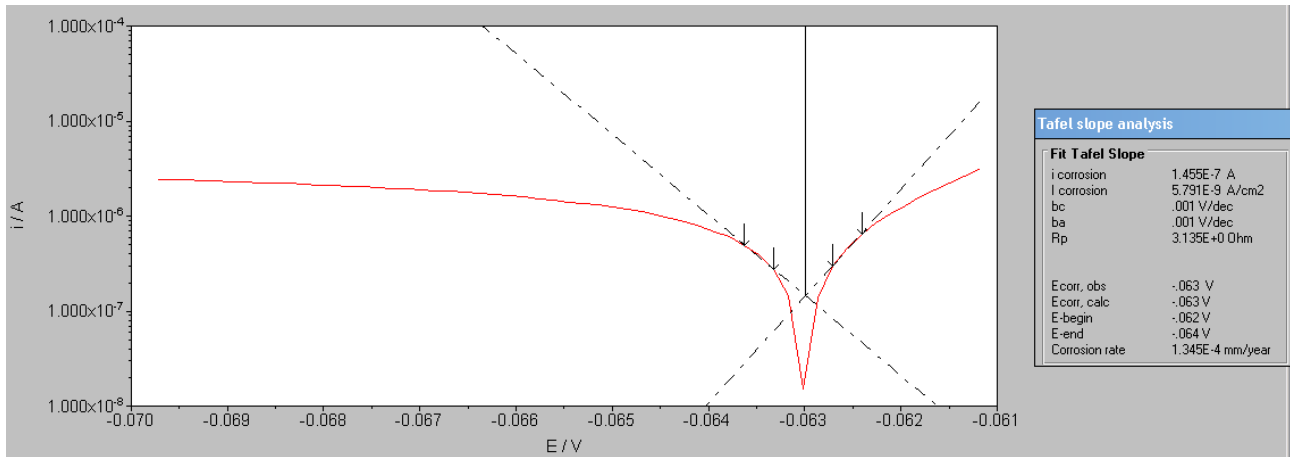
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 7-2 IN- DEC



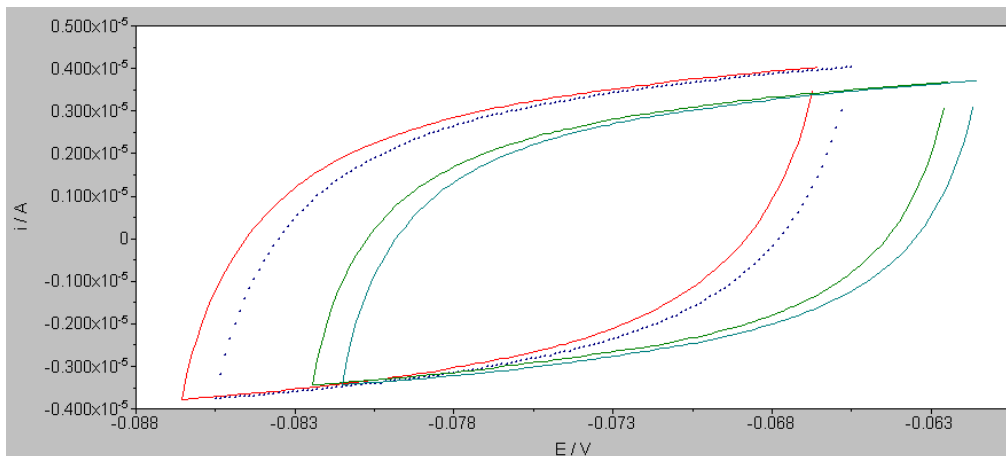
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 8-1 IN- DEC



Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 8-2 IN-DEC



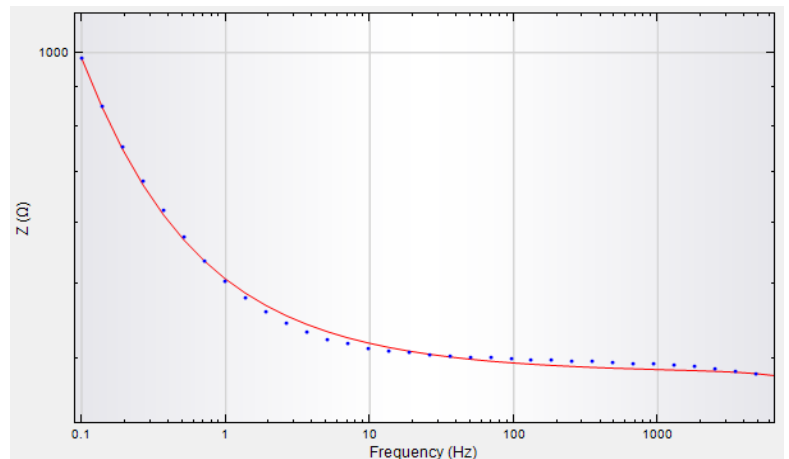
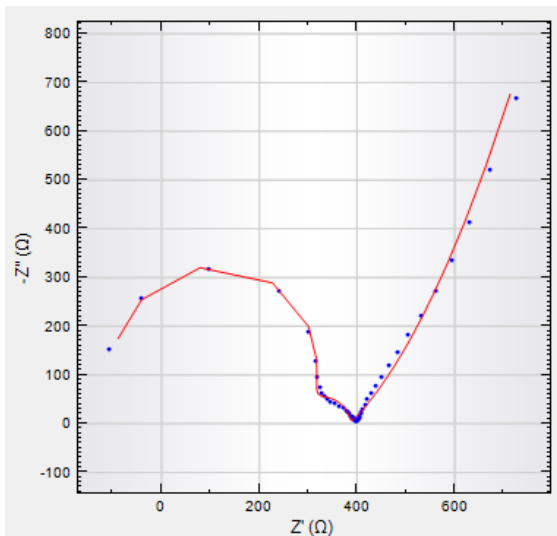
SUPERPOSICION ENSAYOS DE PROBETAS Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 IN-DEC



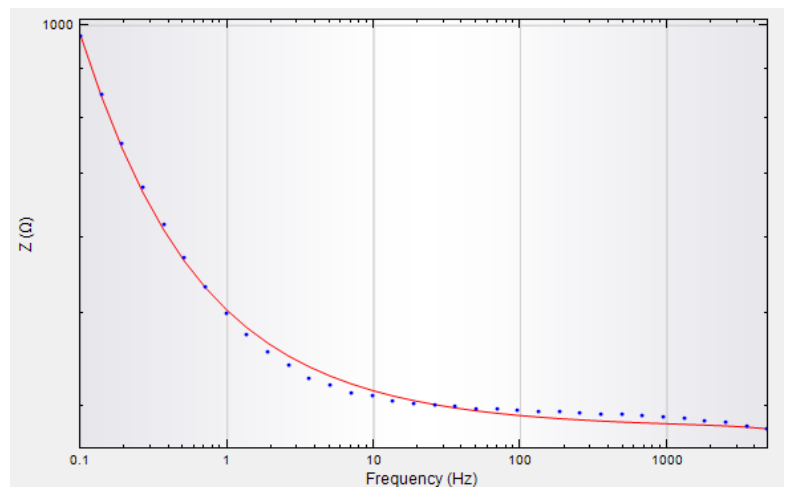
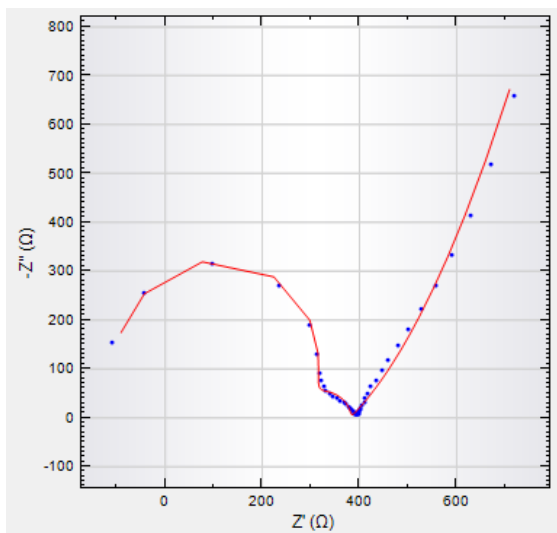
### 8.3. Curvas espectroscopia de impedancia en probetas

En los espectros de Nyquist y Bode, el trazo a puntos azules corresponde a los datos producidos por los ensayos, mientras que el trazo continuo rojo es el resultado de la modelación con respecto al circuito equivalente seleccionado.

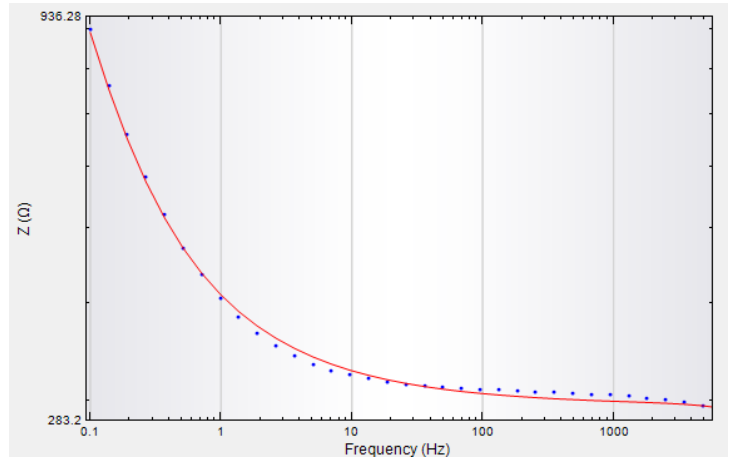
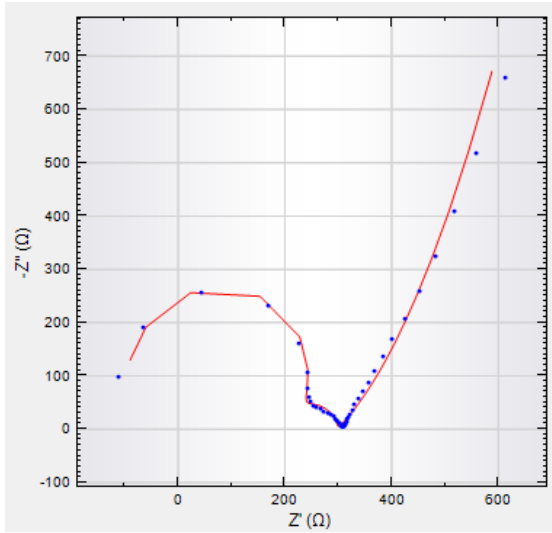
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 1-1 SIN INHIBIDOR



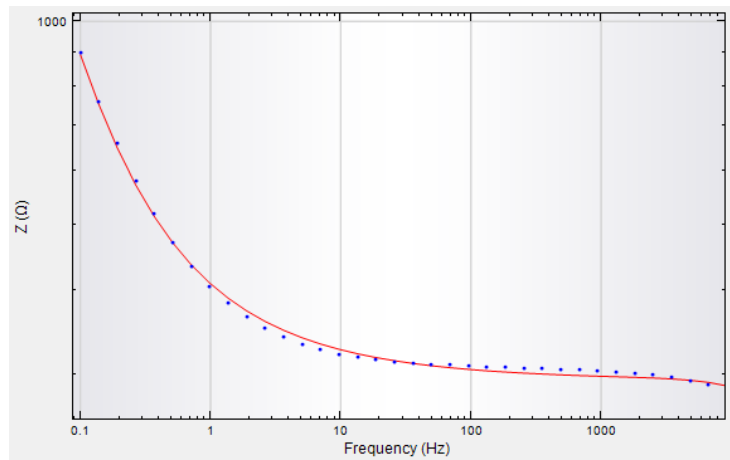
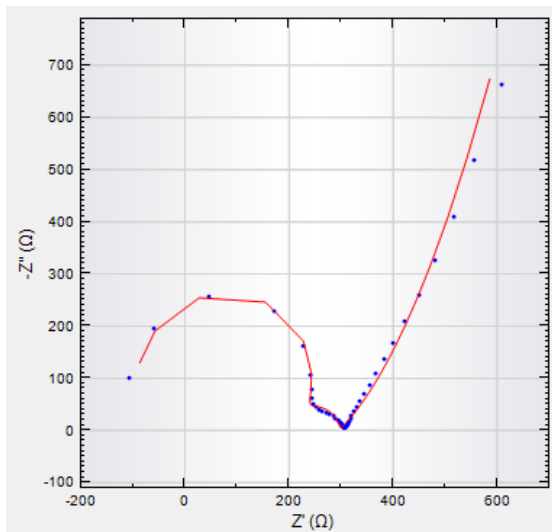
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 1-2 SIN INHIBIDOR



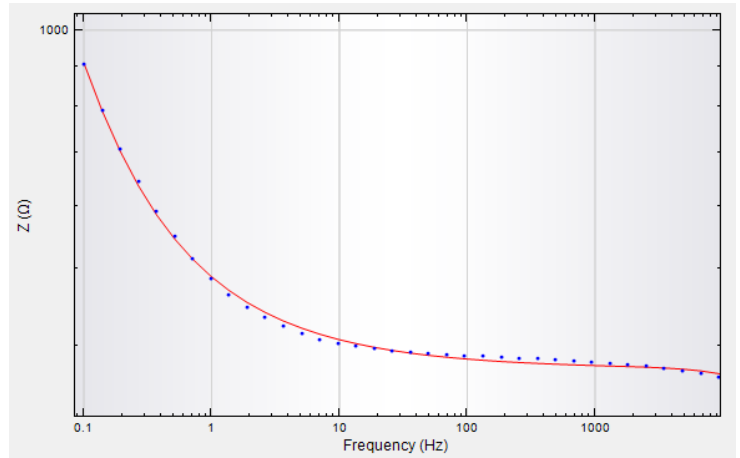
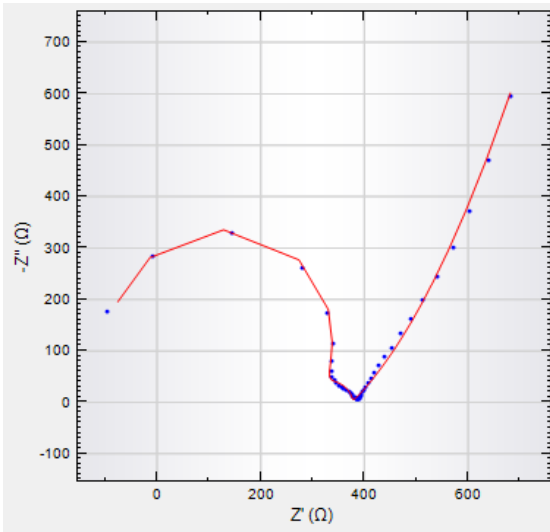
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 2-1 SIN INHIBIDOR



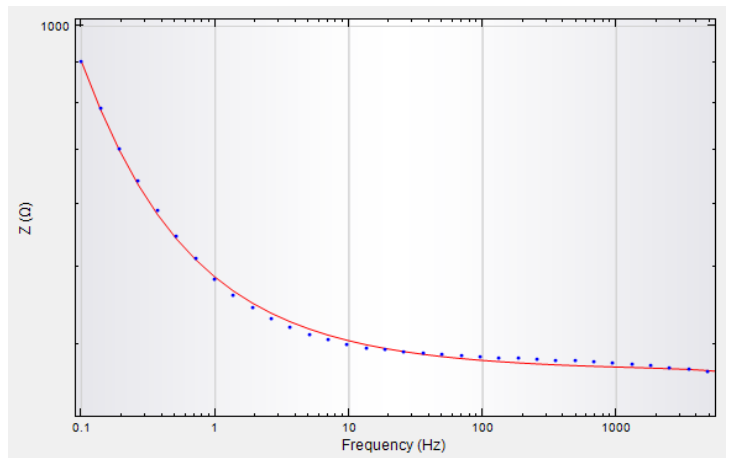
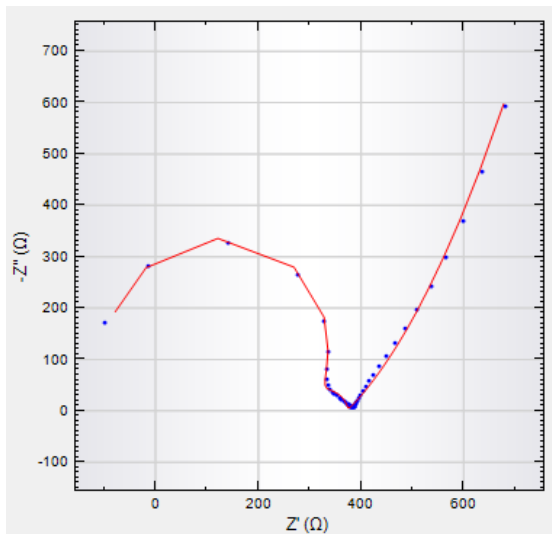
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 2-2 SIN INHIBIDOR



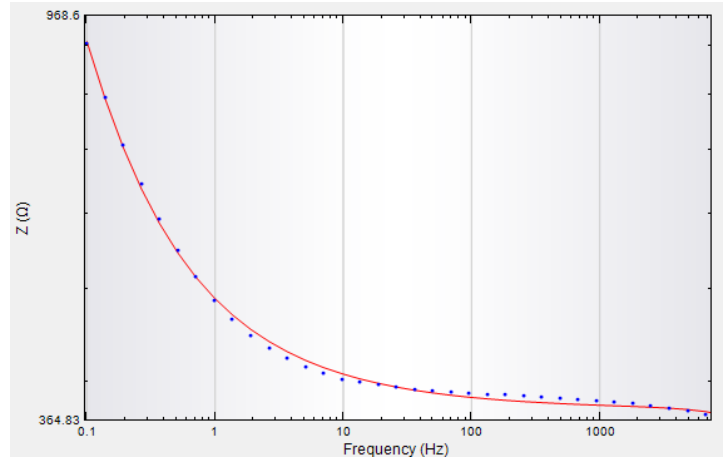
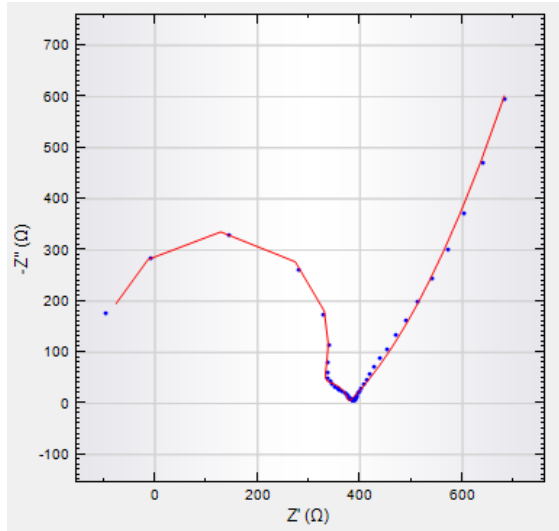
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 3-1 IN-AB



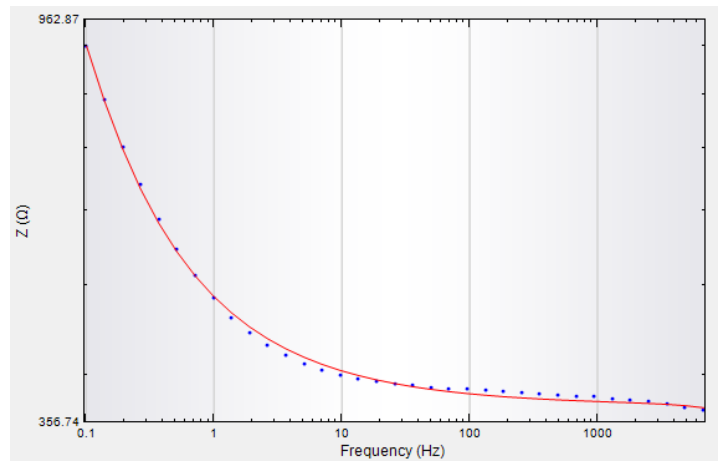
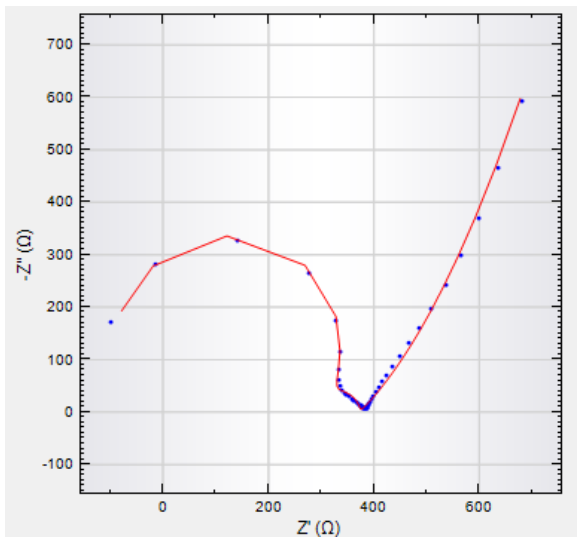
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 3-2 IN-AB



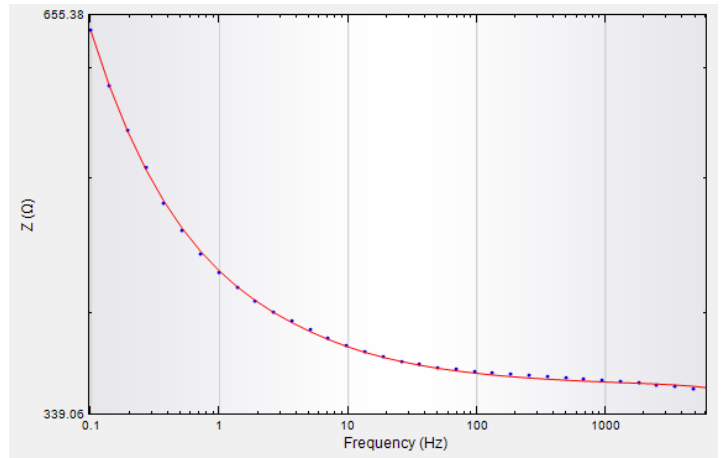
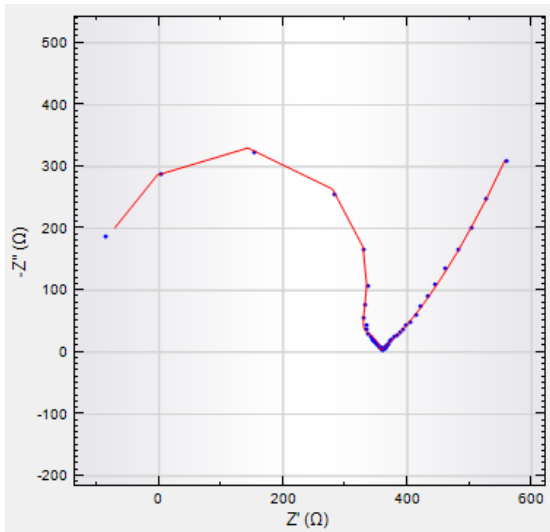
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 4-1 IN-AB



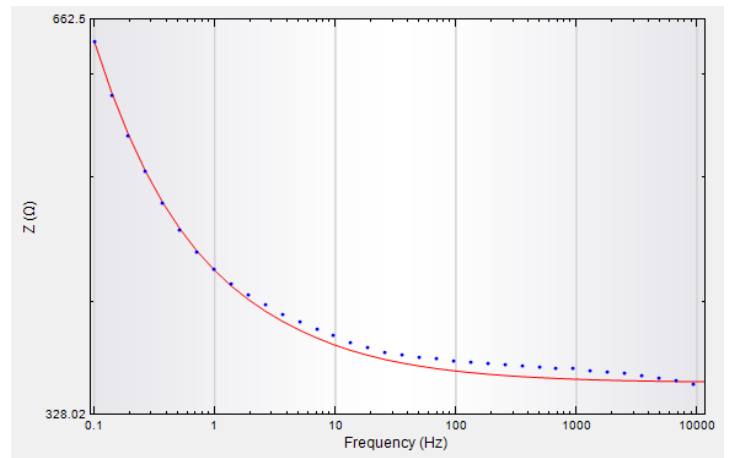
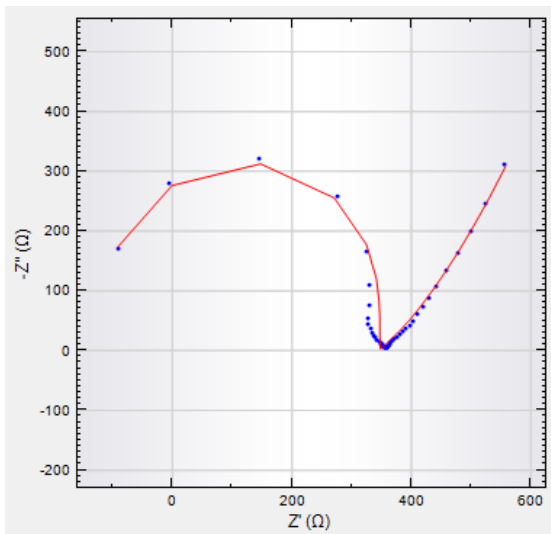
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 4-2 IN-AB



Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 5-1 IN- SEB

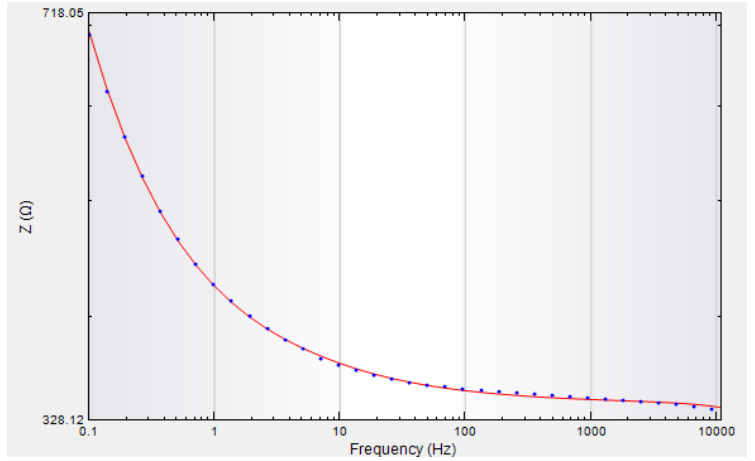
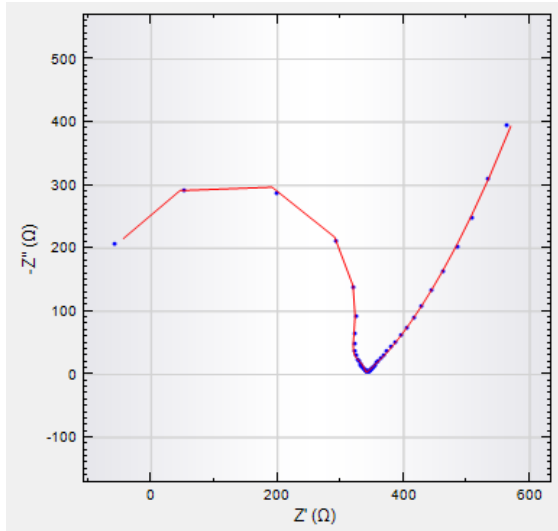


Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 5-2 IN- SEB

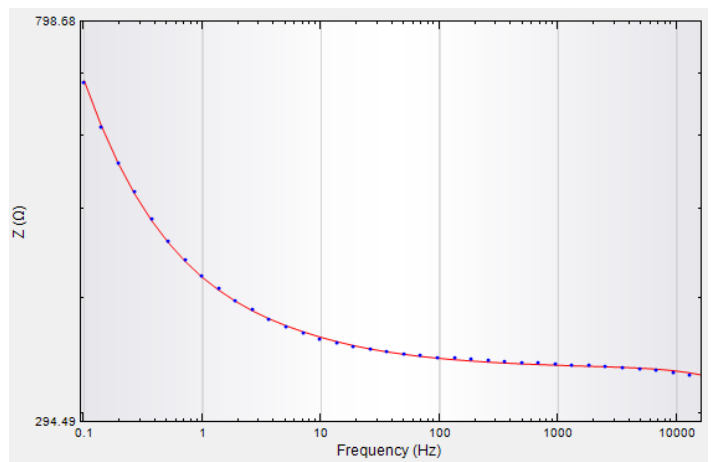
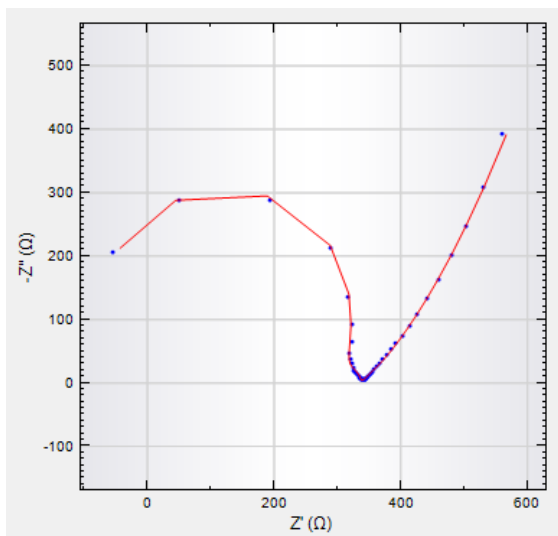




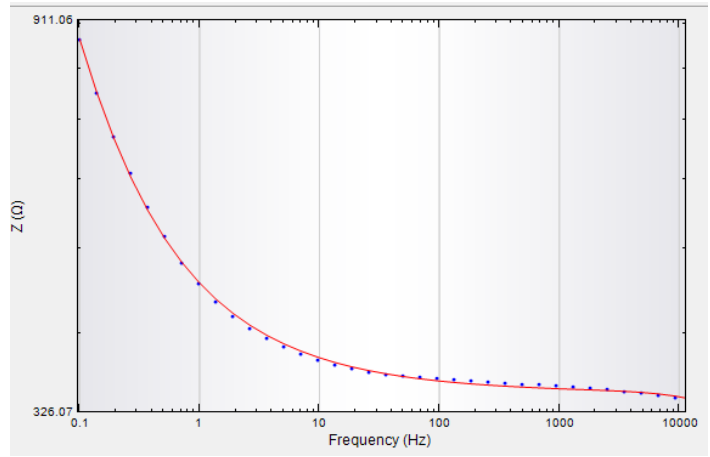
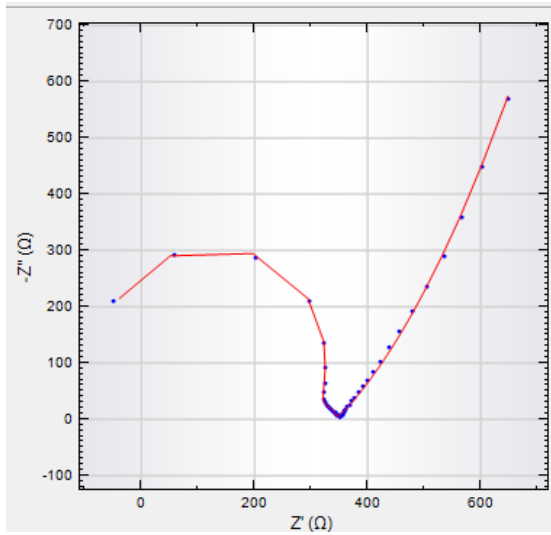
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 6-1 IN- SEB



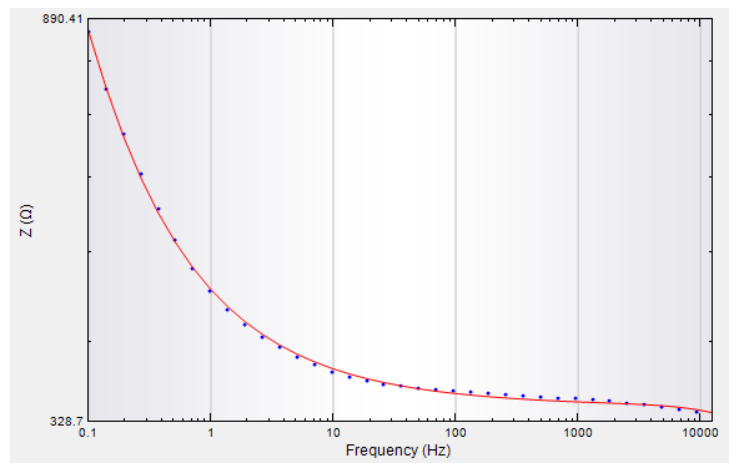
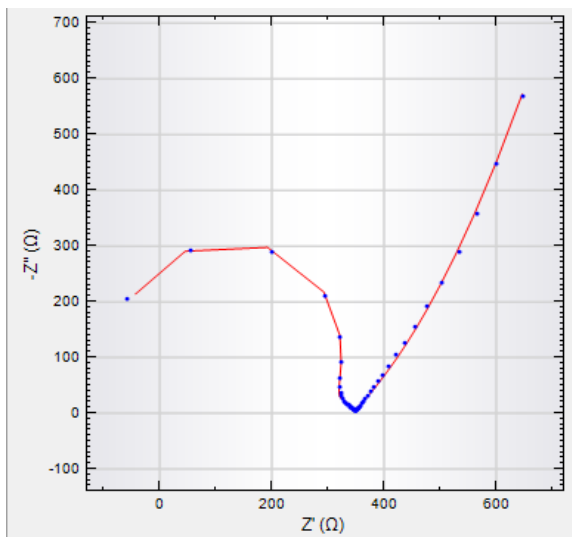
Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 6-2 IN- SEB



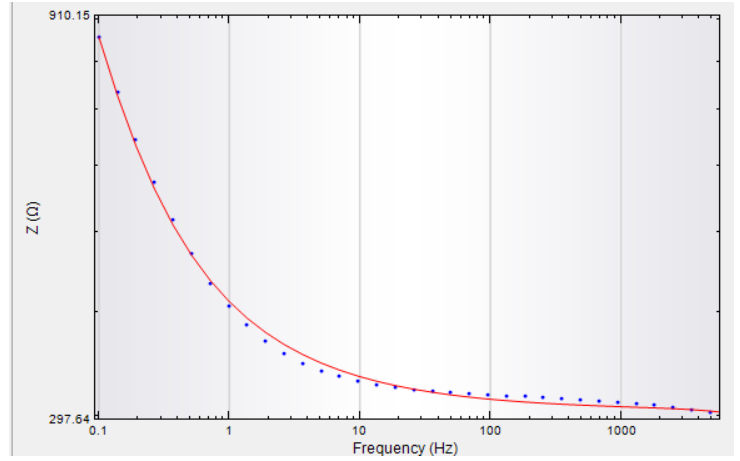
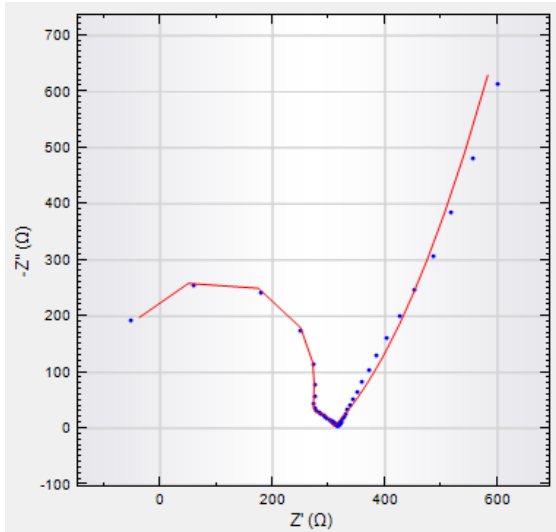
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 7-1 IN- DEC



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 7-2 IN- DEC



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 8-1 IN- DEC



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M Ph 11 B500SD PROBETA 8-2 IN-DEC

