

3  
207



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS TERMICO (DSC) Y MICROSCOPIA  
ELECTRONICA (MEB) APLICADAS AL ESTUDIO  
DE PASTAS DE CEMENTO Y MORTERO CON  
ADITIVOS

## TESIS MANCOMUNADA

PARA OBTENER EL TITULO DE :

Q U I M I C O

ARCE ORTEGA ZANDRA ELIZABETH

RAMIREZ MOSIÑO MARIA DEL CARMEN

VELAZQUEZ RODRIGUEZ SARA PATRICIA



1991

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# INDICE

INTRODUCCION	1
OBJETIVO	3
<b>1 GENERALIDADES</b>	
1.1 Definición .....	4
1.2 Hidratación .....	7
1.3 Aditivos .....	8
1.3.1 Historia .....	8
1.3.2 Definición .....	9
1.3.3 Tipos de aditivos .....	10
1.4 Técnicas modernas de análisis .....	23
1.4.1 Microscopio electrónico (MEB) .....	23
1.4.2 Análisis térmico (DSC) .....	29
1.4.3 Resistencia a la polarización (Rp) ...	35
1.5 Pruebas físicas .....	40
1.5.1 Permeabilidad .....	41
1.5.2 Resistencia .....	42
1.5.3 Fraguado .....	44
<b>2 PARTE EXPERIMENTAL</b>	
2.1 Metodología del trabajo .....	47
2.1.1 Pruebas físicas .....	47
2.1.2 Técnicas modernas de análisis .....	50

<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>55</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>114</b>
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>118</b>
	<b>ANEXO 1</b>	<b>125</b>

## INTRODUCCION

El estudio químico de los cementos ha cobrado gran importancia, debido al uso tan extenso y versátil de éstos. Los estudios se han enfocado a problemas ocasionados por el medio ambiente (corrosión).

Para evitar algunos de los problemas provocados por la corrosión, se han utilizado aditivos, cuyo uso se ha intensificado en nuestros días. Los aditivos se clasifican de acuerdo a las características que modifican en el cemento: facilidad de trabajo, resistencia a largo plazo y tiempos cortos de fraguado, entre otras.

La variedad de aditivos que se pueden utilizar es muy amplia (sustancias orgánicas, inorgánicas y poliméricas); se seleccionan de acuerdo a las necesidades del proyecto y a la economía que impliquen.

Es importante mencionar que éste es el primer estudio donde se utilizan polímeros como aditivos (resina epoxi y formaldehído) dentro del grupo de cementos de la Facultad de Química.

En estudios anteriores realizados en el campo de los cementos, se utilizaron espectroscopía de infrarrojo y difracción de rayos X para obtener información acerca de los cambios posibles a consecuencia de los aditivos en la pasta de cemento (1)(2). Al usar las técnicas de microscopía electrónica y análisis térmico se pretende conocer la

cantidad de información que puede ser obtenida a partir de ellas. Por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB) se espera conocer estructuras y morfologías, así como cambios posibles en las mismas; y en el análisis térmico (DSC) los cambios térmicos ocurridos por la presencia de los aditivos. Además de usar éstas técnicas, se realizaron pruebas físicas como: resistencia a la compresión, permeabilidad y tiempo de fraguado, y de acuerdo a los resultados obtenidos se hizo la selección y evaluación del mejor aditivo para, posteriormente, efectuar pruebas de resistencia a la polarización (Rp) con el fin de probar su eficacia en la prevención electroquímica de la corrosión en la estructura metálica embebida en concreto.

## OBJETIVO

La finalidad de este proyecto es implementar nuevas técnicas en el estudio de cementos con aditivos. Tal es el caso del microscopio electrónico de barrido (MEB) y el análisis térmico, que se usaron ya en el estudio de pastas de cemento puras; lo que se busca por medio de estas técnicas es corroborar las interacciones posibles entre los aditivos y las fases del cemento.

## 1 GENERALIDADES

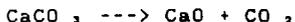
### 1.1 DEFINICION

En el sentido general de la palabra, el cemento puede describirse como un material con propiedades tanto adhesivas como cohesivas, las cuales le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto (3).

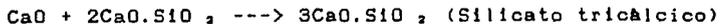
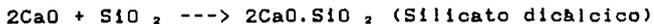
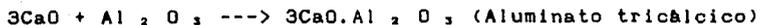
Las materias primas utilizadas en la fabricación del cemento Portland consisten principalmente en cal, sílice, alúmina y óxido de hierro. Estos compuestos interactúan en el horno para formar una serie de productos más complejos. Cuatro de estos compuestos se consideran los principales y constituyen alrededor del 90% en peso del cemento. El 10% restante lo forman los otros constituyentes como el yeso que se agrega al clinker durante la molienda final, y otros que quedan libres durante la calcinación de las materias primas, es decir, elementos que no se alcanzan a combinar en el horno. Entre éstos se encuentran la cal libre, la magnesia, los álcalis, etc. (4).

## ORDEN DE REACCIONES LLEVADAS A CABO EN EL HORNO (5)

En el primer tramo del horno giratorio, el más cercano a la entrada del material, la caliza se descompone a una temperatura cercana a los 900 ° C desprendiéndose gas carbónico, quedando óxido de calcio libre (cal)



Comenzando la combinación de la cal (CaO) proveniente de la caliza con los óxidos de fierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para primero producir el ferrialuminato tetracálcico y en seguida el aluminato tricálcico; esto se efectúa a 1250 ° C aproximadamente. Posteriormente se efectúa la combinación de la cal (CaO) con la sílice (SiO<sub>2</sub>) formándose el silicato dicálcico, el cual en presencia de más cal forma el silicato tricálcico.



Entre los 1250 ° C y 1500 ° C se efectúa la semifusión. Como paso final se mezcla el clinker con sulfato de calcio.

Cabe mencionar la existencia de otros óxidos en el cemento, que son constituyentes de la materia prima y que se encuentran sólo en pequeñas proporciones como MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.

Como se puede observar, las fórmulas en la química del

cemento se expresan como sumas de óxidos. Para evitar escribir la fórmula completa de cada óxido, lo que resultaría en largas y engorrosas ecuaciones, se ha optado por representar cada óxido con una letra, mucho más sencillo. A continuación se presenta una lista de abreviaturas de uso general (6):

C= CaO

F= Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

N= Na<sub>2</sub>O

A= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

M= MgO

K= K<sub>2</sub>O

S= SiO<sub>2</sub>

H= H<sub>2</sub>O

L= Li<sub>2</sub>O

P= P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

T= TiO<sub>2</sub>

f= FeO

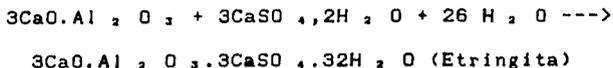
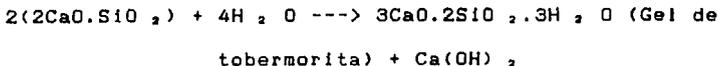
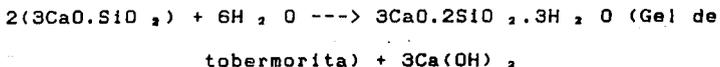
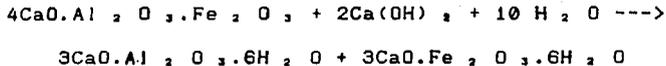
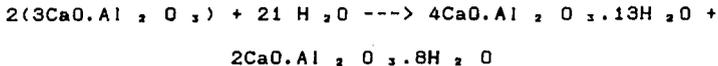
De acuerdo con la lista anterior, las fases del cemento serán C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A y C<sub>4</sub>AF.

Como es de suponer, no todas las fases del cemento se encuentran en la misma proporción, y más aún, de acuerdo a la cantidad presente de cada una de ellas variarán las propiedades del cemento.

## 1.2 HIDRATAACION

La reacción mediante la cual el cemento Portland se transforma en un agente de enlace, se produce en una mezcla de cemento y agua. En otras palabras, en presencia de agua las fases del cemento antes mencionadas forman productos de hidratación, los que, con el paso del tiempo, producen una masa firme y dura que se conoce como pasta de cemento endurecida.(7)

Estas reacciones de hidratación no se llevan a cabo al mismo tiempo debido a las diferencias en reactividad de cada una de las fases presentes en el cemento. El orden de reacción es el siguiente:(8)



## 1.3 ADITIVOS

### 1.3.1 HISTORIA

Es indudable que en la época romana se utilizaron aditivos agregados al hormigón de cal y puzolanas. Hay quien supone que los primeros aditivos para los hormigones fueron sangre y clara de huevo.

En 1850 aproximadamente, la fabricación del cemento Portland se extendió, y con el fin de obtener un fraguado adecuado del mismo se utilizó yeso crudo o cloruro de calcio. La adición de cloruro de calcio como aditivo de los hormigones fue patentado en 1885 (9). Como se puede observar, la primera preocupación de los usuarios del hormigón fue regular la duración del fraguado (retardarlo o acelerarlo según se requiriera).

Rixom (13) menciona que hacia 1895, Candlot en Francia y Dyckerhoff en Alemania, practicaron adiciones de cal grasa, con el fin de mejorar la plasticidad. Feret hizo ensayos a principios de siglo con gran número de productos finos, inertes o que se hinchaban, así como con adiciones de aceite de linaza y de aceite de máquinas. En una publicación del año 1926, citaba la acción de productos tales como alumbre, jabón potásico, caseína, colofonia, materias albuminosas, caliza y arcilla en polvo, ciertos cloruros, carbonatos,

sulfatos... igualmente a principios de siglo, se ensayó la incorporación de silicato sódico y de diversos jabones para mejorar la impermeabilidad. La acción retardadora del azúcar también ha sido observada. (10)

La comercialización de productos que mejoran algunas de las propiedades del hormigón data de 1910. Los plastificantes fueron comercializados hacia 1935. Los agentes inclusores de aire aparecieron en los Estados Unidos en 1939, y su utilización en Europa no empezó hasta después de 1947. Los anticongelantes surgieron en 1955.

Recientemente, gracias al progreso de la química, se siguen investigando aditivos para facilitar el empleo del cemento, mejorando sus propiedades mecánicas, físicas y químicas, haciéndolo más adecuado para trabajos específicos, economizar o ahorrar energía (11).

### 1.3.2 DEFINICION

La norma ASTM C-126 y la ACI SP-19 definen un aditivo como "un material diferente del agua, de los agregados y del cemento hidráulico que se emplea como componente del concreto o mortero, y que se agrega a la mezcla inmediatamente antes o durante el mezclado" (12).

Rixom define a los aditivos como materias que modifican ciertas características de la pasta pura del mortero o del hormigón, gracias a una acción química o fisicoquímica (13). El aditivo es añadido en el momento de la puesta en obra del

materia o, excepcionalmente, es incorporado al conglomerado antes de su recepción.

La búsqueda de aditivos adecuados para mejorar las propiedades del cemento continúa, ya que existe poca información científica sobre las condiciones para su uso, aunque en México su empleo se ha extendido grandemente.

### 1.3.3 TIPOS DE ADITIVOS

Los aditivos podrían clasificarse de acuerdo con las modificaciones que provocan a la pasta u hormigón a que son incorporados: aditivos que modifican las propiedades físicas, aditivos que modifican las propiedades químicas, o aditivos que afectan las propiedades físico-mecánicas.

En general, los aditivos se agrupan de acuerdo a la siguiente clasificación: (14)

- Inclusores de aire.
- Acelerantes.
- Reguladores de agua.
- Reguladores del fraguado.
- Adherentes.
- Colorantes.
- Floculantes.
- Insecticidas, germicidas y fungicidas.
- Reductores de la expansión álcali-agregado.
- Impermeabilizantes.
- Reductores de la permeabilidad.

-Inhibidores de la corrosión.

-Poliméricos.

A continuación se presenta una breve explicación de los tipos de aditivos utilizados en este trabajo.

#### IMPERMEABILIZANTES

El término impermeabilizante implica evitar la penetración de agua dentro de concreto seco, o detención de la transmisión de agua a través de concreto no saturado. Como no se ha encontrado un aditivo que cumpla al 100% con este requisito, el término ha venido a significar reducción en la tasa de penetración de agua dentro del concreto seco, o reducción en la tasa de transmisión de agua a través del concreto no saturado, del lado mojado al lado seco.

Entre los aditivos impermeabilizantes se incluyen jabones y ciertos productos del petróleo. Los jabones no deben exceder del 0.2% en peso de cemento. Los jabones causan inclusión de aire durante el mezclado. El estearato de butilo es el mejor repelente de agua, y se emplea al 1% en peso.

Entre los productos del petróleo tenemos los aceites minerales, las emulsiones de asfalto y ciertos asfaltos rebajados.

Existen en el mercado materiales diversos como aditivos impermeabilizantes que son usualmente perjudiciales para la resistencia del cemento.(15)

#### REDUCTORES DE PERMEABILIDAD

El término permeabilidad se refiere a la velocidad con

la que el agua se transmite a través de una muestra de concreto saturado bajo un gradiente hidráulico mantenido externamente. Los polvos minerales reducen la permeabilidad cuando el contenido de cemento de la pasta es relativamente bajo. (16)

#### INHIBIDORES DE LA CORROSION

Se ha encontrado que el concreto proporciona gran protección al acero embebido en él, aunque se ha dado a conocer un número limitado de casos en los que el agua infiltrada o percolada encuentra un camino dentro del concreto, carbonatando y formando el hidróxido de calcio.

Lo que más contribuye a la corrosión del refuerzo de acero (varilla) es la presencia de cloruros en el concreto. Estos pueden provenir del medio ambiente a que está sometido: agua de mar, suelos salinos, etc.

Los materiales empleados pueden ser: benzoato de sodio, pintura anticorrosiva para el refuerzo al 2% en el agua de mezclado; el lignosulfonato de calcio, que reduce el tiempo de corrosión del acero en concreto.

Moskvin y Alekseyev investigaron la acción del nitrito de sodio como inhibidor de la corrosión del acero en concreto en presencia de cloruros. (17)

#### ADITIVOS POLIMERICOS

Alrededor de la década de los 60's se desarrollaron nuevos materiales hechos a base de cemento y un plástico (polímero). Este tipo de materiales puede ubicarse dentro del área de los compuestos poliméricos, que ofrece una nueva

perspectiva de aplicación debido a la gran variedad de técnicas y de productos que pueden generar.(18)

TIPOS DE CONCRETOS POLIMERICOS. Dentro de las distintas combinaciones que se pueden realizar tanto en procedimientos como en componentes, los concretos reforzados con polímeros tienen la siguiente clasificación:(19)

- a) Concreto formado impregnado (CPI)
- b) Concreto a base de polímeros (CP)
- c) Concreto a base de cemento y polímeros (CCP)

a) Concreto formado impregnado, CPI.

Un gran avance en la tecnología del concreto en años recientes ha sido el desarrollo de un concreto impregnado de polímero (concreto ya endurecido que ha sido impregnado con un monómero líquido o un sistema de resinas que es subsecuentemente convertido en un polímero sólido). La investigación llevada a cabo desde 1966 cooperativamente por la Oficina de Mejoras y Aprovechamientos, la Oficina de Aguas Salinas, el Laboratorio Nacional Brookhaven y la Comisión de Energía Atómica (20) de Estados Unidos, ha indicado que la impregnación y proceso de polimerización han inducido un mejoramiento sustancial de las propiedades estructurales (resistencia a la compresión y a la corrosión, etc.) y durabilidad a largo plazo del concreto impregnado de polímero comparado con un concreto convencional. Los valores máximos de resistencia aumentan casi 4 veces más de lo que se había estimado, la permeabilidad se reduce a valores mínimos y la

absorción del agua ha disminuido casi un 95%. También su resistencia a la abrasión y a la formación de cavidades ha mostrado una mejoría significativa. Hubo un aumento en las resistencias al congelamiento-deshielo, a la corrosión por soluciones de sulfatos y ácidos. (21)

Aplicaciones:

Planta de desalinización

Carreteras

Tuberías de concreto

Viviendas

Tuberías de concreto submarinas

Túneles de concreto.

b) Concreto a base de polímeros, CP.

Es un material compuesto, formado por los agregados del cemento (grava, arena) y monómero (metacrilatos y resinas epóxicas). Esta mezcla no contiene ni agua, ni cemento y se polimeriza por técnicas como: curado con vapor. Pruebas preliminares han mostrado que el CP puede ser fabricado usando técnicas convencionales de mezclado, observándose un completo endurecimiento en las 3 horas siguientes (21). Se aplica en tuberías de desague.

c) Concreto a base de cemento y polímero, CCP.

Consiste en un material fabricado a partir de una mezcla de un monómero (metacrilato o resina epóxica) o polímero en forma de látex (para que se incorpore con el agua); éste se añade a la mezcla normal para hacer concreto con cemento. De acuerdo a los resultados obtenidos parece ser que no

será posible desarrollar la resistencia de una manera tan excepcional como con el CPI.

Estudios de varios investigadores reportan que la resina epoxi produjo un concreto que mostró algunas características superiores al concreto ordinario (impermeabilidad y durabilidad). (22)

La selección de los aditivos utilizados en este estudio se llevó a cabo después de revisar la literatura correspondiente, tomando en cuenta lo asequible de las sustancias requeridas. Finalmente se seleccionaron nitrito de sodio (23) y gluconato de sodio (24)(25)(26) como inhibidores de la corrosión, y resina epóxica (27) y p-formaldehído (28) como impermeabilizantes.

Las principales características de los mismos son:

Nitrito de sodio. Cristales ligeramente amarillentos o blancos. Se oxida al exponerlo al aire. Soluble en agua, ligeramente soluble en alcohol y éter. Punto de fusión, 271 °C, se descompone a 320 °C.

Moderadamente tóxico, fuerte agente oxidante. Se usa principalmente en la industria de los colorantes y como inhibidor de la corrosión. (30)

Gluconato de sodio.  $C_6H_{11}O_7Na$ . Polvo cristalino de blanco a amarillento muy soluble en agua, poco soluble en alcohol. Poco tóxico.

Se emplea como limpiador de metales, desoxidante del aluminio, y para eliminar herrumbre. (31)

## Resina epoxi.

Dentro de los materiales plásticos las resinas epòxicas tienen características muy peculiares.

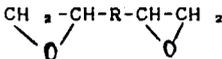
Las resinas epoxi son resinas sintéticas comprendiendo una gran gama que va desde líquidos de baja viscosidad sin disolventes, hasta sólidos de alto punto de fusión. Estas resinas están caracterizadas por poseer en su molécula uno o varios grupos epoxi de la forma:



El origen de la palabra epoxi es griego, significando: <<epi>> sobre, y <<oxi>> oxígeno. Esta denominación coincide exactamente con la forma del grupo dado anteriormente.

A las resinas epoxi se las conoce también con los nombres de epòxidos, etoxilinas y epoxirresinas; si bien, la primera designación es la más empleada dentro del campo de la construcción.

Parece ser que las resinas epoxi fueron descubiertas en 1891 por el noruego Lindeman, pero hasta 1920 y 1930 no se encuentran patentes de trabajo con diepòxidos (resinas epòxicas).



El principio de la tecnología actual data de 1934 con la patente de Schlack de I. G. Farben, pero el paso más importante dentro de la tecnología de éstas resinas lo da en 1938 Castan, un químico suizo, produciendo una resina epoxi para empleo en prótesis dental. La casa Ciba-Geigi de Basilea adquiere la licencia y en la Feria Industrial Suiza de 1946 presenta el Araldit I, un adhesivo que permite la unión de distintos materiales, exhibiendo, al mismo tiempo, resinas para su empleo en aparatos eléctricos. Paralelamente con las investigaciones europeas en este campo, Greenlee trabaja en Estados Unidos en resinas epoxi para pavimentaciones. La primera patente aparece en septiembre de 1943.

La primera aplicación importante de las resinas epoxi en el campo de la construcción tiene lugar en el año 1954. En éste año, el California State Highway Department de Estados Unidos las emplea en carreteras para pegar señales de tráfico a la superficie del pavimento. Desde entonces, las resinas epoxi se han desarrollado y en la actualidad su empleo en construcción es muy importante.

En un principio las resinas epoxi fueron simples auxiliares de otros materiales, y así se encuentra que sus primeras aplicaciones fueron como adhesivos o agentes de unión de elementos estructurales formados por otros materiales, principalmente en la industria aeronáutica y en la de la construcción; hoy día ese papel de auxiliar lo siguen manteniendo gracias a su gran poder adherente, pero lo

importante es que han pasado a ocupar el puesto de materiales de construcción propiamente dichos, con empleos cada vez más crecientes en pinturas, morteros, hormigones epoxi, etc. Por otra parte, cada día se progresa más y se exige más; como consecuencia de esto, al hormigón empieza a resultarle difícil resolver toda una serie de problemas que las nuevas técnicas le van imponiendo. Muchos de estos problemas que en ocasiones eran insolubles, e incluso, cuando se lograban resolver, la garantía era tan dudosa que no se eliminaba la intranquilidad ante un posible desastre, han dejado de existir gracias a la aplicación de estas resinas y a los favorables resultados que se han obtenido en las investigaciones y que han sido refrendados en la práctica por los usos que se han hecho de ellas con pleno éxito en el campo de la construcción y en la industria en general.

Las resinas epoxi se distinguen por sus magnificas propiedades, entre las que cabe mencionar su gran resistencia a compresión, tracción, esfuerzo cortante, choque, abrasión, etc., así como su gran velocidad para adquirir éstas resistencias. Si a esto se une el extraordinario comportamiento de estas resinas frente a los agentes químicos y su gran adherencia al concreto, acero y otros materiales, se puede decir que es un material sino una panacea, si muy importante.

Entre las muchas aplicaciones que de las resinas se hacen en la actualidad, se presentan algunas que son

trascendentales en construcción y que gozan de la garantía que les da el que se haya hecho uso de las mismas con gran éxito en obras importantes. Estas aplicaciones son:

- Unión de concretos fresco y endurecido.
- Unión entre si de elementos prefabricados.
- Unión de elementos estructurales.
- Morteros para reparaciones y bacheos.
- Juntas elásticas.
- Revestimientos de depósitos destinados a contener productos agresivos para el concreto o acero.
- Membranas impermeabilizantes epoxi o brea-epoxi.
- Preparación de suelos industriales resistentes al desgaste, deslizamiento y agentes agresivos.
- Unión de acero, bronce, latón y otros metales entre si y con el concreto.
- Pinturas anticorrosivas.
- Pinturas para marcar señales de tráfico, etc.

Hasta aquí se ha hablado de resinas epoxi, pero es preciso tener en cuenta que éstas no se emplean aisladamente en ninguna aplicación, sino formando mezclas con otros productos con los cuales reaccionan. Estos productos son normalmente agentes endurecedores, flexibilizadores, acelerantes, etc.

La resina epoxi y los productos con los cuales ha de reaccionar para endurecer y tener determinadas características forman una <<formulación epoxi>>, y ésta

formulación, perfectamente dosificada en cuanto a la elección de los componentes y proporciones en que entran en la reacción, es la base de una aplicación correcta.

Cada componente de los que entra en una formulación epoxi es estable independientemente, pero una vez mezclados entre sí se produce una reacción exotérmica que transforma la mezcla líquida en un sólido plástico, siendo el tiempo de transformación dependiente de la temperatura y en el sentido de que el calor acelera el proceso de endurecimiento o curado.

La formulación epoxi más simple está formada por una resina y un endurecedor o agente de curado con el cual la resina reacciona formando un sólido. Como el efecto de curado es consecuencia de una reacción química entre resina y endurecedor, será necesario que los componentes entren en las proporciones adecuadas, sin que sobre ni falte de ninguno de ellos, y por otra parte, que la mezcla sea lo más íntima posible para que cada partícula de endurecedor esté en contacto con su correspondiente parte epoxi. Cuando la formulación es perfecta, la mezcla de resina y catalizador, endurecerá como un sólido con cada molécula firmemente unida a su vecina formando una red tridimensional. (32)

La resina epóxica es una resina termoendurecible basada en la reactividad del grupo epóxido. Uno de los tipos existentes es el obtenido a partir de epíclorhidrina y bisfenol A. Pueden usarse polioles alifáticos tales como la

glicerina. Las moléculas de este tipo de resina tienen estructura de éster glicídico,  $-OCH_2-CHOCH_2-$ , en las posiciones terminales, tienen muchos grupos hidroxilos y curan rápidamente con aminas.

El otro tipo común es el de las resinas obtenidas a partir de poliolefinas oxidadas con ácido peracético. (33)

Debido a las buenas propiedades químicas de los grupos epoxi, éstos reaccionan con los hidrógenos activos de los ácidos inorgánicos y orgánicos, así como con las aminas, dando lugar a grandes moléculas de diferente composición, según sea el producto que haya reaccionado con la resina. A estos productos capaces de reaccionar con los grupos epoxi de las resinas, se les denomina industrialmente <<endurecedores>> o <<agentes de curado>>.

Los sistemas epoxi empleados en construcción están formados generalmente por dos líquidos: una resina base y un agente de curado o un flexibilizador reactivo. A estos dos componentes básicos se les puede adicionar otros productos, como diluyentes, flexibilizadores, cargas, modificadores, etc., con la misión de modificar las propiedades del sistema de curado.

Las principales propiedades de los sistemas epoxi curados son:

- Fuerte adhesión a casi todos los materiales.
- Muy pequeña retracción durante el curado.

- Estabilidad dimensional excepcional después del curado.
- Termoestabilidad.
- Excelentes características mecánicas.
- Elevada resistencia química frente a muchos reactivos.
- Buenas propiedades dieléctricas, etc.

Las propiedades que poseen las resinas epoxi se deben principalmente a los grupos epoxi e hidroxilo que contienen en su molécula y que son los puntos por los que se produce la reacción con los agentes de curado para formar estructuras tridimensionales. Las grandes resistencias mecánicas del orden de 1200 a 2100 kp/cm<sup>2</sup>, su termoestabilidad (a menos de 120 °C, la resistencia frente a los reactivos químicos, etc., se deben al gran número de estos enlaces tridimensionales que unen las moléculas en una gran macromolécula.(34)

P-formaldehído. HO(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H. Polímero de formaldehído donde n puede tomar valores de 8 a 100. Sólido blanco con ligero olor a formaldehído; insoluble en alcohol y éter, soluble en solución de álcali fuerte a temperatura ambiente.

Intervalo de fusión, 120-170 ° C; punto de inflamación 70 °C; temperatura de autoignición, 300 °C.

Muy tóxico por ingestión, irritante para la piel. Se emplea en resinas, adhesivos, bactericidas y en extracción de gelatina de los huesos.(29)

## 1.4 TECNICAS MODERNAS DE ANALISIS

Los productos de hidratación del cemento son muy variados. Estos al mezclarse con aditivos pueden interaccionar formando nuevos compuestos, lo que se puede verificar empleando las técnicas de microscopia electrónica y análisis térmico.

### 1.4.1 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

Los primeros estudios sobre los productos de hidratación del cemento usando microscopia electrónica (MEB) fueron realizados en 1938; hacia 1950 se introdujeron los métodos de difracción de electrones con selección de área (SED). El principio de la difracción electrónica se desarrolló a través de los estudios de Thompson, los que fueron dados a conocer en 1927 y años siguientes.

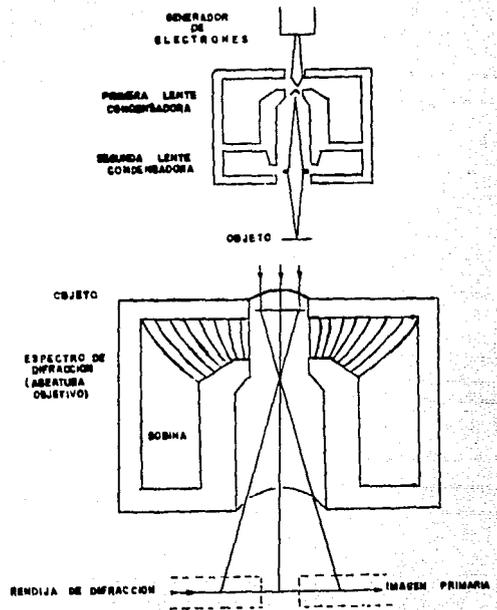
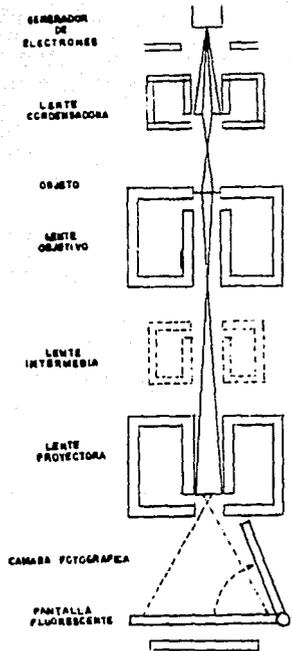
Eitel y sus colaboradores estudiaron con el microscopio electrónico la hidratación del  $C_3S$  y  $C_3A$ , y Kaitz examinó los productos de hidratación del cemento Portland. La aplicación de la investigación por difracción electrónica al clinker de cemento Portland fue sugerida por Miller, quien

manifestò que este método tiene ventajas sobre la difracción por rayos X, por la posibilidad de seleccionar las partículas individuales en el fragmento de clinker que se desea examinar. (35)

La disposición de un microscopio electrónico es, en muchos aspectos, análoga a la de un microscopio óptico. En una columna con un alto grado de vacío ( $1.333 \times 10^{-2}$  a  $1.333 \times 10^{-4}$  Pa), hay un cátodo de 50-100 Kv que emite y acelera un haz de electrones, regulado por una o dos lentes condensadoras; los electrones secundarios difundidos por la muestra son enfocados por un objetivo y una o más lentes proyectoras, para dar una imagen altamente amplificada sobre una pantalla fluorescente. La imagen puede ser recogida sobre una placa fotográfica por exposición directa de la emulsión al haz de electrones (ver esquema) (36).

Se enfoca variando la corriente en la bobina del objetivo, y el aumento se regula variando la corriente en la bobina del proyector.

El objeto del microscopio electrónico es conseguir ampliaciones de objetos pequesísimos por observación visual o fotográfica. Debe tomarse en cuenta que para obtener una buena resolución, la separación mínima entre dos puntos de la muestra es de 9 nanómetros, de acuerdo con el criterio de Rayleigh (36a). La ampliación de la muestra se logra gracias a los llamados electrones secundarios, que son los emitidos en respuesta a la interacción del haz de electrones incidentes con los electrones de la muestra. No sólo se

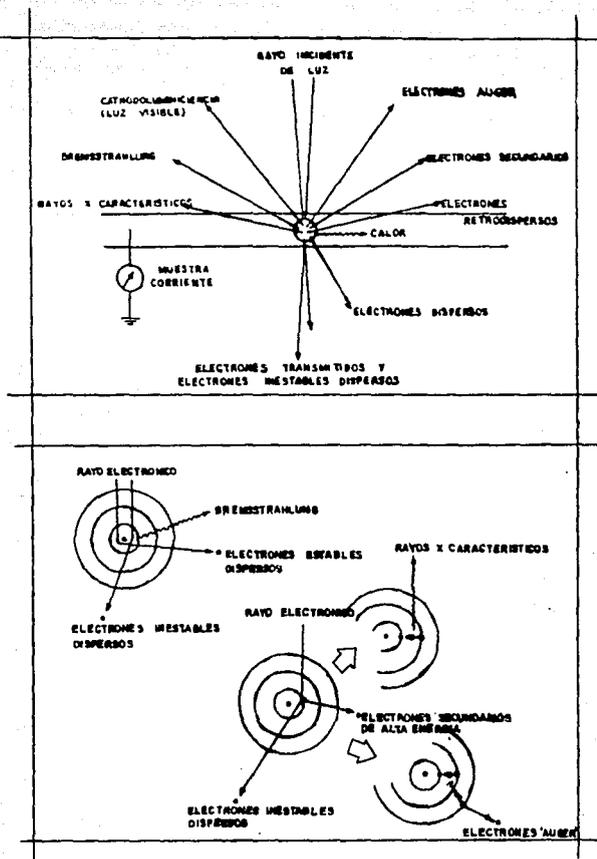


Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico.

emiten electrones secundarios, por lo que éstos se identifican por la baja energía que tienen (abajo de 50 eV). Debido a esta poca energía, los electrones secundarios pueden ser detectados solamente si son creados cerca de la superficie. Gracias a esta particularidad son sensibles a la topografía de la muestra. Algunos instrumentos están provistos también de medios para obtener fotomicrografías estereoscópicas amplificadas, que dan una imagen tridimensional del objeto.

Las muestras se disuelven o ponen en suspensión en un disolvente volátil que contenga un material orgánico que produzca una película. La evaporación del disolvente deja el material dispuesto para la observación. Puesto que la mayoría de las sustancias son opacas a los electrones, las fotomicrografías son fotografías de sombras y sólo son satisfactorias cuando los cristales o fibras son excesivamente delgados y hay pocas superposiciones.

Una observación general en los estudios del MEB de las primeras fases de los procesos estructurales en las pastas o suspensiones espesas de cemento muestra que los productos primarios de hidratación presentan partículas con rasgos de unos cuantos tipos característicos y reconocibles. La aparición de estas formaciones corresponde al periodo de fraguado en la pasta. En la etapa siguiente de endurecimiento y desarrollo de resistencia mecánica, las estructuras primarias desaparecen gradualmente cuando el gel se espesa y coagula en una masa de una textura más uniforme y carente de



Esquema de las principales emisiones obtenidas de la interacción de un haz de electrones y una muestra.

estructura.

De una forma aproximada, puede suponerse que los constituyentes anhidros del clinker reaccionan con el agua independientemente de los otros constituyentes presentes. Sin embargo, se puede esperar que ocurran con frecuencia diversos tipos de interacciones entre los iones y grupos iónicos, que se originan a partir de los diferentes compuestos anhidros en el curso de la hidratación y se provoquen perturbaciones en la formación regular de las redes cristalinas puras de las fases de hidratos sólidos (37).

Cada una de las fases componentes del cemento tiene una singular estructura que se le puede caracterizar en el microscopio electrónico: (38)

Alita. Presenta una estructura de cristales prismáticos, los cuales frecuentemente muestran una sección hexagonal. Los cristales de la alita son de contornos irregulares. Cuando tienen unida belita o  $\text{Ca(OH)}_2$ , presenta bordes redondeados.

Belita. Los cristales de forma redonda son los característicos de la belita. En algunos casos presenta tendencia a la forma poligonal, existen modificaciones en la belita.

$\text{Ca(OH)}_2$ . Presente en el clinker siempre se encuentra con una forma típicamente esférica. Regularmente se asocia con alita en fase líquida. Generalmente no coexiste con belita, ya que se combina para formar alita.

El aluminato en el clinker es frecuentemente un grano fino que interfiere con la fase ferrita. Los aluminatos

alcalinos en el clinker exhiben una forma tabular elongada.

El microscopio electrónico tiene también la ventaja de realizar análisis cualitativos por medio de los rayos X. En cuanto los rayos X fueron descubiertos en 1895, se hizo obvio que la energía de los mismos está íntimamente relacionada con la estructura atómica de las sustancias que los emiten, y como la estructura atómica de cada elemento químico es distinto, resulta que cada elemento emite diferentes patrones de rayos X. Además, bajo ciertas condiciones de análisis, la cantidad de rayos X emitidos por cada elemento tiene una relación más o menos directa con la concentración de ese elemento.

Para convertir estas emisiones de rayos X en datos analizables se utiliza una serie de componentes electrónicos. El fotón de los rayos X primero crea una carga pulsada en un detector semiconductor; ésta carga es después convertida en una señal eléctrica que es amplificada y muestra los rayos X detectados. Después de un tiempo, los valores acumulados de una muestra producen un espectro de rayos X. (39)

#### 1.4.2 ANALISIS TERMICO

El estudio de la conservación de la energía siempre ha sido de gran interés, destacando la primera ley de la termodinámica que relaciona todos los cambios de energía en las reacciones químicas.

Estos cambios son influidos por:

a) Los estados de agregación de los reactivos y productos de reacción (sólido, líquido, gas o soluciones).

b) Las condiciones en que se verifican las reacciones (a presión o a volumen constantes).

Al producirse reacciones químicas pueden desprender calor, en cuyo caso se llaman exotérmicas, o absorber calor, denominadas como endotérmicas.

Las leyes de la termofísica pudieron establecerse por la comprobación hecha a base de métodos analíticos, entre éstos se encuentra el llamado termoanálisis, más comúnmente conocido como análisis térmico.

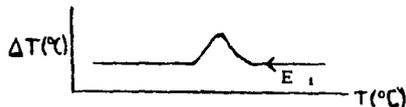
#### ASPECTOS HISTORICOS

Es difícil en cualquier técnica o rama específica saber con precisión quién o dónde se origina dicha técnica. Para el caso del termoanálisis existe la duda de si surgió en Inglaterra o en Francia. Sin embargo, a continuación se presenta un breve resumen histórico:

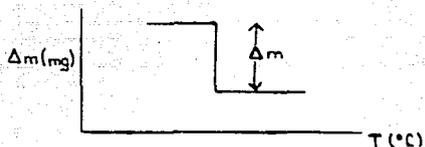
1829 - Jacob Frederick Emmanuel Rudberg en Suecia, es quien observa la inversa de la velocidad de enfriamiento.



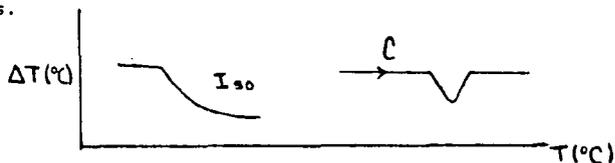
1837 - Moritz Ludwig Frankenheim en Alemania, determina curvas de enfriamiento.



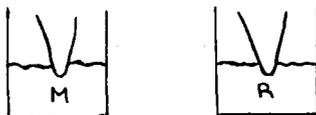
1877 - James Ballartyne Hannay en Escocia, es quien determina curvas de cambio de masa.



1887 - Henry Louis Le Chatelier en Francia, idea curvas de calentamiento quasi-isotérmicas y curvas de calentamiento dinámicas.



1899 - Sir William Chandler Roberto Austen en Inglaterra, usa dos termopares: muestra y referencia.



1915 - Katara Honda en Tokio, creó la primera termobalanza y determinó curvas de  $MnSO_4 \cdot H_2O$ ,  $CaCO_3$  y  $CrO_3$ .

1923 - Guirchard en Francia, establece la primera escuela de termogravimetría que estudia la forma de elevar la temperatura en forma lineal.

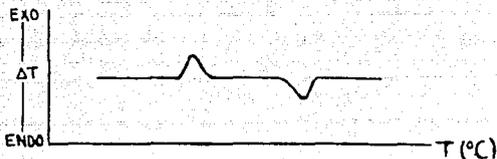
1947 - Duval (Francia) realiza determinaciones aplicadas en termogravimetría de sustancias inorgánicas.

1964 - Watson et al desarrollan el calorímetro diferencial de barrido (DSC).

1968 - Burgess aplica DTA y determina en éstas curvas de enfriamiento de arcillas. (40)

Todos los personajes antes mencionados comparten el éxito, sin embargo, para muchos el padre del termoanálisis es Le Chatelier, quien realiza sus estudios en diversos materiales, especialmente en arcillas. El desarrollo que realizó del termopar como un instrumento para la medida exacta de temperatura, condujo a la extensa aplicación de las técnicas para la obtención de las curvas de calentamiento y enfriamiento. Desde 1887 fue muy lento el desarrollo de estas técnicas por falta de instrumentos con buena resolución y reproducibilidad. No es sino hasta 1956 cuando aparecen en el mercado instrumentos confiables, haciendo esta técnica de mayor utilidad.

De acuerdo con las normas establecidas por el ICTA en 1980, se define el análisis térmico como el conjunto de técnicas que determinan cualquier cambio de propiedades físicas de una sustancia (o productos de reacción), en función de la temperatura. Dicha sustancia (o productos de reacción) está sujeta a un programa de control de temperatura. Estas propiedades pueden ser: coeficientes de expansión térmico, dureza, calor específico, o algunos eventos térmicos (cambios de fases, polimorfismo, fusión, cristalización, descomposición, etc.). Los cambios registrados en las sustancias se marcan en forma de picos, que pueden ser endotérmicos o exotérmicos



Las gráficas de resultados obtenidas se conocen como termogramas.

De las técnicas termoanalíticas más empleadas tenemos:

Análisis térmico diferencial (DTA), en donde la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre la muestra y la referencia (material inerte), es medida en función del cambio de temperatura; esta diferencia debe ser igual a cero a menos que la muestra tenga un cambio térmico.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC), es la técnica que mide la diferencia de energía recibida por una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura, en donde la sustancia está sujeta a un programa de control térmico. El cambio puede medirse cuantitativamente.

Análisis termogravimétrico (TG), determina el cambio de masa de una sustancia en función de la temperatura, donde dicha sustancia está sujeta a un programa de control de temperatura.

Análisis termomecánico (TMA), determina el volumen, largo o dureza de la muestra en función de la temperatura.

Para usar cualquiera de las técnicas mencionadas, se requieren ciertas características de la muestra:

- a) Debe tener actividad térmica.
- b) Los cambios deben ser más o menos rápidos porque generalmente las velocidades de calentamiento o enfriamiento

usadas son de 1 a 20 ° C/min.

c) La masa que se emplea es del orden de miligramos, y entre mayor sea ésta, mayores serán los problemas de gradientes térmicos, insensibilidad y grosor del pico que se presentarán.

d) El tamaño de partícula de la muestra es importante, ya que las reacciones ocurren en la superficie de los cristales. Entre más pequeños sean los cristales tienen una mayor superficie. (41)

Estas técnicas también ofrecen la ventaja de trabajar con diversas atmósferas según lo requiera la muestra; éstas pueden ser: vacío, aire, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>.

En la calorimetría diferencial de barrido (DSC) la temperatura (para muestra y referencia) se controla con calentadores individuales, de manera que cualquier cambio de energía que se produzca se mide por la cantidad de energía requerida para mantener la diferencia de temperatura entre muestra y referencia es cero. Los instrumentos de DSC operan frecuentemente en el intervalo de -180 a 600 ° C, con termopares de cromel-alumel y paneles de aluminio. (42)

Con el DSC se puede verificar el proceso de hidratación del cemento, porque los productos de esta hidratación se descomponen a diferentes temperaturas. Estudios realizados reportan que un pico arriba de 100 ° C y abajo de 200 ° C corresponden a un proceso de deshidratación, así como a la presencia de geles en el cemento, por lo que con el paso del tiempo aumenta la intensidad del pico. Una endoterma entre

500 y 600 ° C corresponde a la descomposición del  $\text{Ca(OH)}_2$  formado durante la hidratación, pico que también será mayor en el transcurso del tiempo (43).

#### 1.4.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACION ( $R_p$ )

Las pruebas electroquímicas para determinar el grado de corrosión de una estructura metálica son muy diversas, y entre ellas se encuentra la prueba de resistencia a la polarización.

El concreto es un material discontinuo, duro y de alta densidad. Debido a su constitución, el concreto contiene una gran cantidad de poros interconectados que forman una red de gránulos sólidos que es permeable a líquidos y gases. Esto es de una importancia crítica para el proceso de corrosión del acero de refuerzo, ya que tanto los elementos soporte (oxígeno) como los agentes iniciadores (ión cloruro) del ataque corrosivo, pueden difundir hacia el acero a través de la masa del concreto. (44)

La permeabilidad del concreto al agua y a los gases se encuentra relacionadas; un concreto saturado (de agua) debe presentar una menor permeabilidad al oxígeno puesto que obliga a que el proceso de difusión del gas se lleve en fase líquida exclusivamente. Esto tiende a inhibir el mecanismo de difusión del oxígeno y a reducir por lo tanto la velocidad de

corrosión del acero de refuerzo. (45)

Los constituyentes del concreto, específicamente el aluminato tricálcico C<sub>3</sub>A, puede reaccionar con los cloruros que se difunden reduciendo la cantidad de cloruros libres, que se requieren para romper las películas de pasivación del acero.

Es importante poder evaluar el estado de deterioro de una estructura de concreto armado durante su vida de servicio para determinar la necesidad de una reparación o proponer la aplicación de algún método de protección.

Las técnicas de evaluación del deterioro del acero de refuerzo de una estructura de concreto se dividen en:

Técnicas visuales y de ultrasonido

Muestreo de ión cloruro

Métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos se pueden dividir en tres áreas:

1.- Técnicas de potencial. La relativamente baja conductividad del concreto, así como el hecho de que la acción de las macroceldas de corrosión involucra una respuesta eléctrica, han permitido que las medidas de potencial sobre la superficie del concreto tiendan a la localización de las áreas anódicas y catódicas del acero de refuerzo. Entre los inconvenientes que presenta esta técnica se tienen: a) Presenta problemas de contacto entre la celda de referencia y el medio electrolítico; b) se dificulta su uso en sistemas de protección catódica debido a la presencia de

la capa de carbón de coque que actúa sobre la superficie de concreto como ánodo del circuito de protección;c) la interpretación de las medidas de potencial es todavía incierta en estructuras que contienen acero de refuerzo protegido con recubrimientos metálicos o de tipo epóxico.

2.- Métodos de resistencia eléctrica. La resistencia eléctrica de un elemento sensor que cambia de valor a medida que el proceso de corrosión reduce el área de la sección transversal de un elemento metálico es el fundamento de los métodos de resistencia eléctrica. Los inconvenientes de estas técnicas son: a) Los valores de velocidad de corrosión y corrosividad del ambiente son representativos exclusivamente del punto en que se localiza la sonda que se utiliza para estas mediciones;b) la sonda que se introduce en el concreto no se encuentra en el mismo estado de limpieza que la varilla de refuerzo, ya que ésta no recibe un tratamiento para la eliminación de escamas y óxidos superficiales antes de su colocación.

### 3.- Técnicas electroquímicas:

- a) Impedancia faradaica
- b) Resistencia a la polarización.

La corrosión tiene por objeto investigar el deterioro de los materiales por la acción del medio en que se usan.

Sin recurrir a medios extremos, sino considerando sólo la atmósfera, se encuentra que la mayoría de los metales en

contacto con el medio ambiente forman un sistema termodinámicamente inestable. Con la única excepción de los metales nobles (oro, platino, etc.), todos los demás metales en contacto con el aire reaccionan y se transforman en óxidos. Ciertas velocidades de reacción son lentas, lo que permite utilizar metales en la vida diaria, ya que todos los metales pueden ser usados siempre que su velocidad de deterioro sea aceptablemente mínima. (46)

Las reacciones químicas se llaman homogéneas cuando los reactivos y los productos se encuentran en la misma fase, en cuyo seno tiene lugar la reacción. Se llaman heterogéneas cuando la reacción se produce en una interfase. En éste caso, los reactivos pueden provenir de una sola fase o de fases distintas. Este es el caso de una reacción electroquímica simple, que se puede escribir



donde la sustancia  $\text{Fe}^0$  corresponde a la varilla y los electrones del material que constituye el electrodo son los reactivos, la sustancia  $\text{Fe}^{2+}$  es el producto. (47)

En cada electrodo de una celda electrolítica o de un sistema corroyéndose se establecen equilibrios dinámicos, que representan a las reacciones que ahí se efectúan. Cada uno de ellos comprende un proceso anódico y catódico, cuyas respectivas velocidades de reacción se pueden expresar mediante densidades parciales de corriente, una anódica ( $i > 0$ ) y otra catódica ( $i < 0$ ), de modo que la velocidad de reacción neta de cada proceso total sea la suma algebraica de

las densidades de corriente parciales. En el potencial de equilibrio, en cada electrodo resulta que  $i_+ = -i_-$ .

Cuando circula un voltaje externo a la celda electrolítica se desplaza el potencial de cada electrodo de su valor en el equilibrio. Ese desplazamiento se conoce como polarización del electrodo. La diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula corriente y su potencial de equilibrio se denomina sobrepotencial  $\eta$ .

$$\eta = E_{aplicado} - E_{equilibrio}$$

Para valores bajos de sobrepotencial (o pequeñas desviaciones del equilibrio) la curva  $\eta$  vs  $I$  puede considerarse lineal. La pendiente de una curva de polarización  $\eta$  vs  $I$  ( $d\eta/dI$ )  $\eta = 0$  tiene las dimensiones de una resistencia eléctrica y se le llama resistencia de polarización  $R_p$ .

$$R_p = RT/nF \cdot 1/i_0$$

donde:

$I$  = corriente en amperios

$i_0$  = densidad de corriente en amperios/unidad de área

$F$  = constante de Faraday = 96.500 C

$n$  = número de electrones

$R$  = constante de los gases en Joules

$T$  = temperatura en K.

Partiendo del valor de  $R_p$  se puede determinar la velocidad de corrosión de una estructura metálica en fase sólida ya que:

$$V_{corrosion} = (B_a + B_c)/R_p = B/R_p$$

donde B es una constante de la fase que se obtiene de las curvas de Tafel. (48)

Esta constante B asume el valor de 0.026 V para el concreto (49) y Rp se encuentra en KΩ. Para obtener el resultado en unidades congruentes, se realiza la siguiente conversión:

$$(V_{corr} \text{ V/K}\Omega) (1\text{K}\Omega/1000\Omega) = V_{corr} \text{ en amperios}$$

$$V_{corr} \dots = V_{corr}/\text{Area}$$

donde

Area =  $\pi dh$  = Área de la varilla embebida en el concreto.

El resultado final se convierte de amperios a microamperios.

## 1.5 PRUEBAS FISICAS

Es muy importante que el concreto pueda soportar las condiciones para las que ha sido diseñado sin deterioro y durante varios años, por lo cual se realizan pruebas físicas como resistencia a la compresión, permeabilidad y tiempo de fraguado para verificar la calidad del cemento.

### 1.5.1 PERMEABILIDAD

Los materiales en solución que penetran el concreto, ejercen efectos adversos en su durabilidad. La entrada de humedad y aire puede producir corrosión en la varilla embebida en el concreto. Puesto que tal cosa conduce a un aumento de volumen del acero, se puede producir agrietamiento y descascaramiento de la superficie del concreto.

Tanto la pasta de cemento como el agregado contienen poros. Además, el concreto como un todo tiene huecos producidos por una compactación incompleta o por el sangrado. Dichos huecos pueden ocupar del 1% al 10% del volumen del concreto.

La permeabilidad de la pasta de cemento varía conforme progresa la hidratación. En una pasta fresca, el flujo de agua está controlado por las dimensiones, forma y concentración de los granos originales de cemento. Conforme avanza la hidratación, la permeabilidad disminuye rápidamente, debido a que el volumen bruto del gel (incluyendo sus poros) es aproximadamente 2.1 veces el del cemento sin hidratar y entonces, el gel va llenando gradualmente algunos de los espacios que estaban llenos de agua. (50)

Es posible decir que mientras mayor sea la resistencia de una pasta, menor será su permeabilidad, lo cual es obvio

puesto que la resistencia es una función del volumen relativo del gel dentro del espacio disponible para él.

Es útil señalar que la norma ACI 301-72 sugiere que para que el concreto estructural sea impermeable debe tener una relación en peso agua/cemento no mayor de 0.46 cuando esté expuesto a agua dulce, y no mayor de 0.44 cuando está en contacto con agua de mar (51).

Otra de las características que determinan la durabilidad del cemento es su resistencia.

### 1.5.2 RESISTENCIA DEL CEMENTO

La resistencia de un mortero o concreto depende de la cohesión de la pasta de cemento, de su adhesión a las partículas de los agregados y en cierto grado, de la resistencia del agregado mismo (52).

### RESISTENCIA MECANICA DEL GEL DE CEMENTO

Hay dos teorías básicas sobre el endurecimiento o el aumento en resistencia del cemento; la que propuso H. Le Chatelier en 1882 afirma que los productos de la hidratación del cemento tienen una solubilidad menor que los componentes originales, de tal forma que los hidratos se precipitan desde una solución sobresaturada. El precipitado se encuentra en forma de cristales alargados y entrelazados que poseen propiedades altamente adhesivas y cohesivas.

La teoría coloidal propuesta por W. Michaelis en 1893 (53) establece que los aluminatos cristalinos, los sulfoaluminatos y los hidróxidos de calcio dan la resistencia inicial del material. El agua saturada de cal posteriormente ataca a los silicatos, lo que origina un silicato de calcio hidratado, bastante insoluble, y forma una masa gelatinosa. Esta masa se endurece gradualmente, debido a la pérdida de agua, ya sea por secado externo o por hidratación de los núcleos no hidratados de los granos de cemento. De esta manera se obtiene cohesión.

Parece que ambas teorías contienen elementos verdaderos y no son incompatibles.

En el caso del cemento Portland se comprobó que al mezclarlo con una gran cantidad de agua produce una solución sobresaturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ ; dentro de las primeras horas, con una concentración de hidratos de silicatos de calcio en forma metaestable. Este hidrato se precipita rápidamente de acuerdo con la teoría de Le Chatelier; el endurecimiento consiguiente puede deberse al retiro de agua del material hidratado, como postula Michaelis. (54)

No se ha comprendido completamente cual es la fuente real de resistencia del gel, pero probablemente se debe a dos tipos de enlaces cohesivos. El primero es la atracción física entre las superficies sólidas, separadas sólo por pequeños poros del gel (15 a 20 Å); a esta atracción se le designa generalmente como fuerza de Van der Waals.

El segundo tipo de fuente de cohesión es el enlace

químico. Puesto que el gel de cemento es de tipo de expansión limitada (es decir, que las partículas no puedan dispersarse por adición de agua), parece ser que las partículas de gel están reticuladas por fuerzas químicas. Estas son mucho más fuertes que las fuerzas de Van der Waals, pero los enlaces químicos cubren sólo una pequeña fracción del límite de las partículas de gel. Por otra parte, un área superficial de tanta magnitud como la del gel del cemento no es una condición necesaria para que se desarrolle una alta resistencia, tal como la de pastas de cemento curadas con vapor a alta presión, que tienen una reducida área superficial y excelentes propiedades hidráulicas (55).

Como ha quedado escrito en páginas anteriores, los silicatos son los responsables del desarrollo de la resistencia del cemento (56).

### 1.5.3 FRAGUADO

El fraguado es factor de suma importancia para el empleo del cemento según se requiera.

Fraguado es el término utilizado para describir la rigidez de la pasta de cemento, aún cuando la definición de rigidez puede considerarse un poco arbitraria. En términos generales, el fraguado se refiere a un cambio del estado fluido al estado rígido.

Se ha encontrado que el fraguado es causado por una hidratación selectiva de algunos componentes del cemento; los

dos primeros en reaccionar son el C, A y C, S. aparte de la formación de productos cristalinos, se han indicado también como factores del progreso del fraguado el desarrollo de películas alrededor de los granos del cemento y la coagulación conjunta de los componentes de la pasta y los agregados. El tiempo de fraguado de un cemento disminuye al aumentar la temperatura, pero sobre los 30 ° C se observa un efecto inverso (57).

Haciendo historia, se puede mencionar que existen dos teorías relacionadas con el fraguado y el endurecimiento; una de ellas corresponde a la hipótesis de la cristalización. Ya en 1756, Lavoisier mostró que el fraguado del yeso de París podía ser atribuido a la rehidratación del material para dar yeso dihidratado; decía que "se produce una cristalización rápida e irregular, y los pequeños cristales que se originan están tan entrecruzados que resulta una masa muy dura".

El primer intento detallado para explicar el fraguado y el endurecimiento de los cementos hidráulicos fue verificado por Le Chatelier en 1887, y puede considerarse como una extensión de las ideas de Lavoisier. Le Chatelier supuso que el cemento se disuelve en agua para dar una solución sobresaturada con relación a los productos de hidratación, y formar los cristales que menciona Lavoisier.

Como se mencionó en la sección anterior, existe también la hipótesis del gel, de Michaelis, quien atribuyó el endurecimiento de los cementos hidráulicos a la formación de un gel. La mayoría de los investigadores actuales aceptarían

describir como geles a las pastas fraguadas y endurecidas del cemento Portland.

No siempre se encontrará un mismo patrón de fraguado. Se puede encontrar un fraguado normal, un fraguado relámpago o un falso fraguado. El fraguado normal es el que se tiene en la mayoría de las ocasiones y el deseado, pues no presenta el tipo de problemas resultantes de los otros dos tipos de fraguado. El fraguado rápido o relámpago resulta de un comienzo anticipado de la iniciación de pérdida de plasticidad o de iniciación de rigidez irreversible de la masa con fuerte desarrollo de calor. Este fraguado no conduce a una alta resistencia, y se da en cementos que no contienen yeso.

El falso fraguado viene dado por un rápido aumento de la consistencia, aunque sin desprendimiento de calor; si se vuelve a amasar la pasta endurecida se consigue que la consistencia sea igual a la inicial. La causa principal de este fraguado es la presencia de  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (hemihidrato) o de anhídrita soluble ( $\text{CaSO}_4$ ), o de ambos a la vez. Estos compuestos se disuelven rápidamente en los primeros minutos del amasado precipitando como yeso  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Otras razones para el falso fraguado son:

- Temperaturas altas alcanzadas en la molienda del clinker y yeso, con la consiguiente deshidratación de éste.
- Exposición al aire en ciertas condiciones de humedad relativa (aereación).
- Efecto de los carbonatos. (58)

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el desarrollo del trabajo realizado con las técnicas empleadas en este estudio.

La concentración de los aditivos empleados fue del 5% en peso con relación al cemento, a excepción del gluconato de sodio que fue del 0.1% ya que además de ser un inhibidor impide la hidratación de las fases del cemento.

Para la realización de las pruebas se prepararon muestras con una relación agua/cemento de 0.4 (5 partes de cemento Portland tipo I y 2 partes de agua bidestilada). Para homogeneizar perfectamente la pasta, se empleó una mezcladora lo cual es muy importante para una buena hidratación en el cemento. El tiempo total de mezclado es de 2 min 45 s: 30s de absorción, 30 s en 1a. velocidad, 15 s de raspado y 1min 30 s en 2a. velocidad.

### 2.1 METODOLOGIA DEL TRABAJO

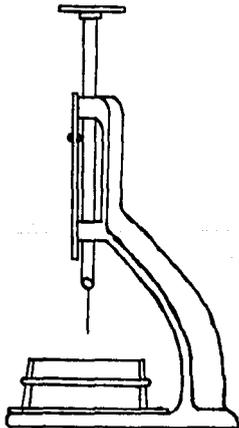
#### 2.1.1 PRUEBAS FISICAS

##### TIEMPO DE FRAGUADO

El fraguado se define como el aumento de rigidez en

cemento fresco. Para saber cuanto tiempo tarda la pasta de cemento en adquirir esta rigidez, se realizò la prueba de acuerdo con la norma ASTM 191-74, en la que se utiliza la aguja de Vicat, que consta de una estructura a la cual està sujeta una varilla movable de aproximadamente 300g, la cual tiene en el extremo superior un èmbolo de 10 mm de diámetro y 50 mm de largo y en el otro extremo tiene una aguja de acero removible. La varilla es reversible y puede sostenerse en cualquier posición deseada por un tornillo, además posee un indicador ajustable que se mueve sobre una escala graduada en mm sujeta a la estructura (ver diagrama).

Se prepara la pasta como se indica, se vacia a un molde de tipo cònico. El recipiente se mantiene en la cámara de curado (100% de humedad relativa y 20 ° C) los primeros 15 min después de haber sido preparado. A partir de estos 15 min se determina la penetración de la aguja cada 15 min hasta que la penetración sea de 25 mm.



## RESISTENCIA MECANICA

Existen diferentes maneras de medir la resistencia del cemento: Por tensión directa, compresión directa y flexión. Esta última determina la resistencia a la tensión por flexión pero tiene muy poco uso. La prueba de tensión directa solía aplicarse comúnmente, pero es bastante difícil de realizar y los resultados mostraban variaciones relativamente grandes. Más aún, puesto que las técnicas estructurales están descritas principalmente para aprovechar la buena resistencia del concreto a la compresión, la resistencia a la tensión del cemento a menudo reviste menor interés que la resistencia a la compresión. Por todas estas razones las pruebas de tensión han dado lugar paulatinamente a las de compresión (59).

Para realizar esta prueba se hicieron cubos de 2.5 cm<sup>2</sup> por lado, los que se dejaron fuera de la cámara de curado en el laboratorio por un lapso de 24 hrs, después del cual fueron desmoldados y se metieron a la cámara de curado (humedad relativa).

La prueba de compresión se realizó para los siguientes lapsos 1, 3, 7, 15, 30, 45, 60 Y 90 días. La compresión se hizo en la máquina universal.

## PERMEABILIDAD

La duración del concreto depende del ambiente al que se

exponga, por lo que los problemas que presenta generalmente se deben al intemperismo, temperaturas extremas, ataques de líquidos o gases naturales y/o industriales, de tal manera que para ser durable, el concreto debe ser relativamente impermeable.

Se entiende como impermeable la propiedad de evitar la penetración del agua dentro del concreto seco o detención de la transmisión del agua a través del concreto no saturado.

Para observar la capacidad impermeabilizante de nuestros aditivos se ideó la siguiente técnica:

Se cuelean probetas de cemento, se desmoldan después de 24 hrs, se pesan y luego se sumergen en agua durante 24 hrs. Pasado este tiempo se sacan del agua y se introducen en una estufa a 100 ° C durante otras 24 hrs, al término de las cuales se pesan nuevamente. Este ciclo de sumergimiento y secado se llevó a cabo durante 32 días.

## 2.1.2 TECNICAS MODERNAS DE ANALISIS

### MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (MEB)

Una de las grandes ventajas del microscopio electrónico de barrido (MEB) es que muchas de las muestras pueden ser examinadas virtualmente sin ninguna preparación. El MEB es una herramienta para examinar superficies. La información es proporcionada por los electrones secundarios emitidos. La

densidad de la muestra no es necesario tomarla en consideración como en el caso del microscopio electrónico de transmisión, porque la información es proporcionada por electrones transmitidos que penetran 1  $\mu\text{m}$  o menos. Estas muestras voluminosas pueden ser examinadas en el MEB con la única limitación de tamaño dado por el acomodado de la muestra en el portamuestra.

Para realizar la observación de las muestras por MEB se colaron pequeñas probetas de cemento que se mantuvieron en cámara de curado hasta el momento de parar la reacción. Las reacciones de hidratación del cemento se detienen dispersando la muestra en acetona, después de una hora se decanta y se seca en la estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 hrs. Ya secas las muestras, se molieron en un mortero de porcelana y, para adquirir una mayor finura, se molieron nuevamente en un mortero de ágata. Las muestras se tomaron a distintos tiempos: 1, 3, 7, 15 Y 30 días. Estas muestras se depositan en un portamuestras y se cubren con grafito coloidal. Se hace un segundo recubrimiento de grafito y nuevamente se cubre con la muestra con el fin de mejorar los resultados. Finalmente, en una cámara de vacío se hace un tercer depósito con grafito evaporado.

La muestra se introduce a la columna que se encuentra al vacío, una vez hecho esto se incide con un haz de electrones producido por una diferencia de potencial aplicado. La respuesta a este bombardeo son radiaciones diversas, las de interés son los electrones secundarios y los rayos X

característicos. Los electrones secundarios nos dan información sobre la topografía de la muestra y los rayos X característicos nos dan el análisis elemental de la composición de la muestra, con la salvedad de que sólo es posible detectar elementos con número atómico mínimo de 11 y más pesados. Las observaciones y análisis fueron hechas tanto por zona como puntuales.

Para el análisis de fluorescencia de rayos X las condiciones del microscopio fueron de 15 volts y 300 aumentos.

Para el análisis de fotografía las condiciones se señalan en los resultados.

#### ANÁLISIS TÉRMICO (DSC)

El mecanismo de hidratación es uno de los tópicos más discutidos en la química del cemento. La primera exploración de la acción cementante fué hecha por Le Chatelier en 1867.

Con el fin de corroborar la influencia de los aditivos mencionados en el comportamiento de pastas de cemento y mortero se aplicó la técnica de análisis térmico conocida como calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La aplicación de ésta técnica tiene como objetivo seguir el efecto o la secuencia de reacciones posibles en las fases de cemento o sus hidratos a distintos tiempos: 1, 3, 7, 15 Y 30 días. Las muestras se prepararon de la misma manera que las usadas en el microscopio electrónico.

El equipo empleado fuè un DSC 7 de Perkin Elmer. Para que los resultados obtenidos sean confiables, es necesario que el equipo sea calibrado con muestras de vida tèrmica conocida. En este caso se emplearon indio (156.60 ° C) y plomo (327.5 ° C). Los paneles (portamuestras) son de aluminio, cerrados hermèticamente, con un pequeño orificio en el centro para controlar la presiòn de vapor producida por deshidrataciòn.

El intervalo de temperatura empleado fuè de 50 a 550 ° C, con una velocidad de calentamiento de 20 ° C/min en atmòsfera de aire, y el peso de la muestra en cada caso fuè de 15 mg.

#### RESISTENCIA A LA POLARIZACION (Rp)

A diferencia de las pruebas anteriores, en Rp se trabajò con morteros, los que se preparan de manera similar a las pastas.

Se utilizò arena Ottawa en relaciòn 3 a 1 con respecto al cemento. La relaciòn a/c permaneciò constante, sin embargo, se empleò agua corriente para que las condiciones fueran lo mäs reales posible.

En la pràctica para determinar sobrepotencial y corriente es necesario formar un circuito, para lo cual es conveniente embeber en la probeta de mortero un electrodo de grafito (contraelectrodo) y dos varillas a ambos lados de

Este (electrodos de trabajo); éstas varillas han sido recubiertas en la parte superior e inferior con barniz, para delimitar el área de trabajo. Se emplea un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia.

Para que exista un contacto directo entre la fase sólida del mortero y el electrodo de calomel se emplea una membrana semipermeable (algodón humedecido).

El equipo empleado fué un potencióstato Park 141 con compensación óhmica.

Como electrodos de trabajo se usaron dos tipos de varilla: varillas decapadas con solución de Clerk y varillas sin decapar.

Otro aspecto contemplado durante el experimento, fué el medio ambiente en el que se mantuvieron las probetas. Se formaron dos grupos de probetas, conservando uno de ellos en la cámara de curado (100% de humedad relativa, temperatura ambiente) y el otro a la intemperie, es decir, expuesto a las variaciones climatológicas que son características de la Ciudad de México.

El tiempo durante el cual se realizaron las mediciones fué de 60 días, con mediciones diarias durante los primeros treinta, y cada tercer día los últimos tiempos.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSION

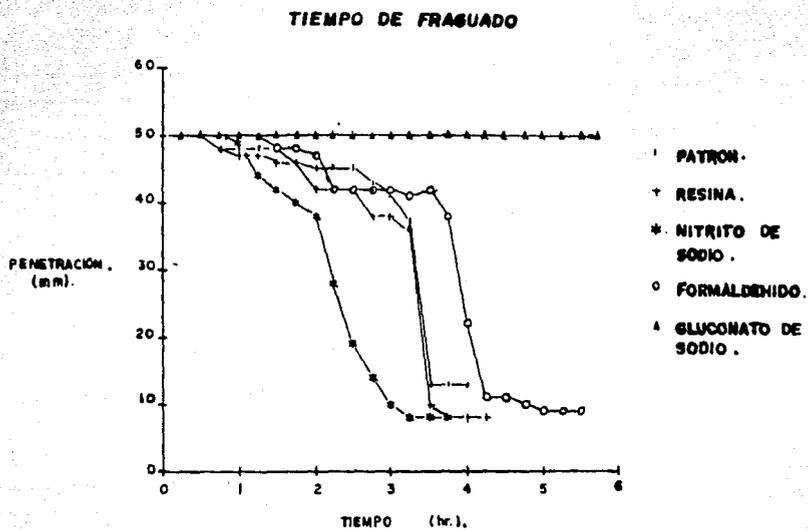
Los resultados obtenidos en la experimentación se presentan en forma de gráficas, y la presentación de resultados va seguida por la discusión de los mismos. Los valores numéricos se encuentran en el anexo 1. Es conveniente recordar que los aditivos resina epóxica,  $\text{NaNO}_2$ , y formaldehído se utilizaron en una concentración 5% en peso, mientras que la concentración de gluconato de sodio fué de 0.1%.

#### TIEMPO DE FRAGUADO

El tiempo de fraguado se obtiene a partir de la gráfica, por extrapolación directa a los 25mm de penetración. Este tiempo de fraguado indica el aumento de rigidez de la pasta de cemento, el momento en el que se pierde la fluidez de la pasta para convertirse en un material rígido.

Los resultados observados en la gráfica 1 muestran que el nitrito de sodio y la resina tuvieron un efecto acelerante respecto al patrón, mientras que el formaldehído retarda el fraguado, igual que el gluconato de sodio, cuyo tiempo de fraguado fué de 17 horas.

Sobre el efecto acelerante del nitrito y de la resina,



GRAFICA I

Tiempo de fraguado de pastas de cemento Portland tipo I sin aditivo, con resina al 5%, nitrito de sodio al 5%, formaldehido al 5% y gluconato de sodio al 0.1%.

se puede atribuir en ambos casos a un ligero aumento de temperatura, ya que como se ha mencionado el aumento de la temperatura hasta 30 °C favorece el fraguado, mientras que a temperaturas mayores de 30 °C el efecto es inverso. Este calor proviene en el caso del nitrato de sodio del calor de solubilización de éste en el agua de mezclado, mientras que en el caso de la resina el calor proviene de la reacción de la resina y el catalizador.

Para el p-formaldehído se observó un considerable aumento de la temperatura, debido quizá a que el calor inherente del fraguado inicia la reacción de polimerización del p-formaldehído, incrementándose aún más la temperatura, por lo que se supone que el aumento retarda el fraguado una hora más que en una probeta patrón.

En el caso del gluconato el exagerado efecto retardante (17 hrs) es producto de una de sus propiedades: reductor de agua. A pesar de que se disminuyó la concentración del aditivo para no modificar la relación a/c, no fué un cambio muy válido a juzgar por los resultados, pues aún en esa concentración (0.1%) redujo bastante la necesidad de agua de la pasta de cemento, y como había agua de más, se le dificultó el fraguado.

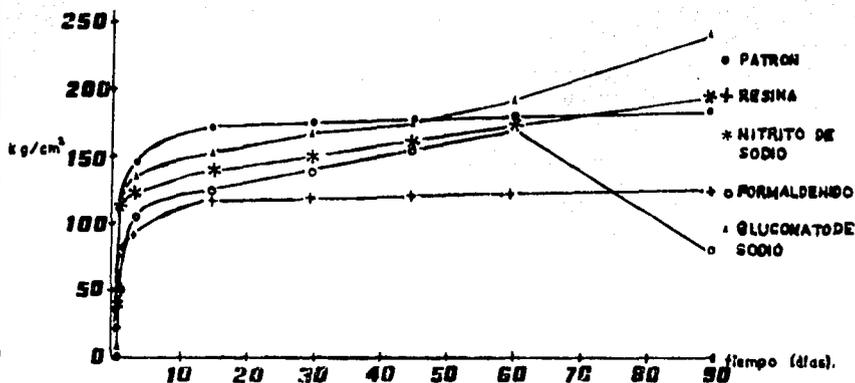
## RESISTENCIA MECANICA

En la gráfica 2 se presentan las curvas de resistencia a la compresión de pastas de cemento con aditivos y sin ellos. Se observa que el comportamiento de todos, excepto del formaldehído, tiene la misma tendencia a aumentar la resistencia, aunque en diferentes magnitudes.

El caso más sobresaliente es el del gluconato de sodio, pues después de empezar con un valor de  $4.20 \text{ kg/cm}^2$  termina con la resistencia más alta ( $246.75 \text{ kg/cm}^2$ ). La baja resistencia inicial se debe al lento fraguado que se presenta, lo que se explicó en la sección anterior, pues al tardar 17 horas en fraguar, queda claro que su resistencia en las primeras 24 horas no puede ser muy alta, pero como los resultados lo demuestran, después compensa con creces esta falla inicial.

Otro aditivo que tiene un muy buen comportamiento, es el nitrito de sodio, que también da un valor final ( $197.40 \text{ kg/cm}^2$ ) mayor que el del patrón ( $187.70 \text{ kg/cm}^2$ ). Como se vio en la sección anterior, el nitrito de sodio es un acelerante, y los aditivos acelerantes tienen como característica el incrementar de manera sustancial la resistencia en los primeros días, aunque el aumento no sea tan grande al final. Para el formaldehído se observa un

## RESISTENCIA MECANICA



GRAFICA 2

Resistencia a la compresión de pastas de cemento Portland tipo I sin aditivo, con resina al 5%, nitrito de sodio al 5%, formaldehído al 5% y gluconato de sodio al 0.1% a 1, 3, 7, 15, 30, 45, 60 y 90 días.

aumento gradual de la resistencia hasta los 60 días, después de los cuales baja la resistencia. Este comportamiento puede explicarse si se piensa que las reacciones de hidratación del cemento se efectúan normalmente hasta los 60 días, a partir de los cuales es posible que el formaldehído haya polimerizado lo suficiente como para cubrir los gránulos de cemento sin hidratar, impidiendo que haya reacción y se forma una mayor cantidad de gel de tobermorita.

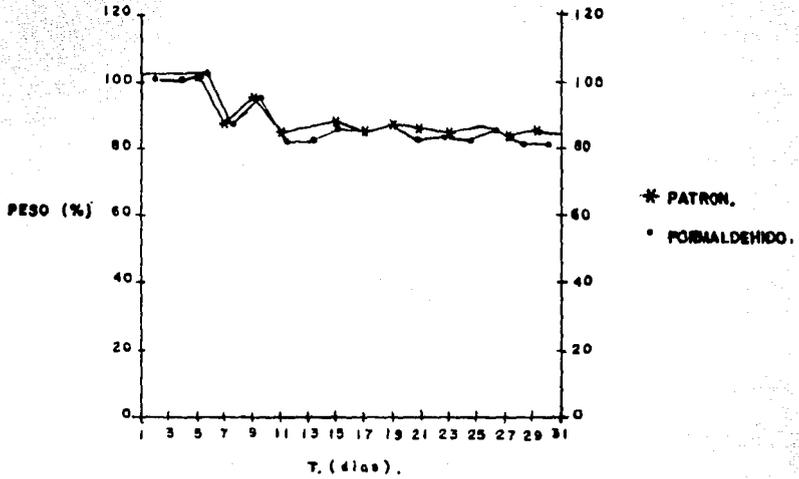
En el caso de la resina se observa que, como el formaldehído, la resistencia a la compresión no es mejorada, sino que permanece en niveles más bajos que los del patrón. La explicación de su comportamiento se encuentra en la reacción de la resina con el catalizador. Al ocurrir la reacción, la resina ocupa un mayor volumen, introduciéndose en los poros del cemento, poros que originalmente debería llenar la gel de tobermorita, responsable de la resistencia a la compresión, con la consiguiente baja en la resistencia.

#### PERMEABILIDAD

Es necesario señalar que los valores que se manejan son porcentajes, teniendo como 100% el peso de la probeta después de 1 día de su colado.

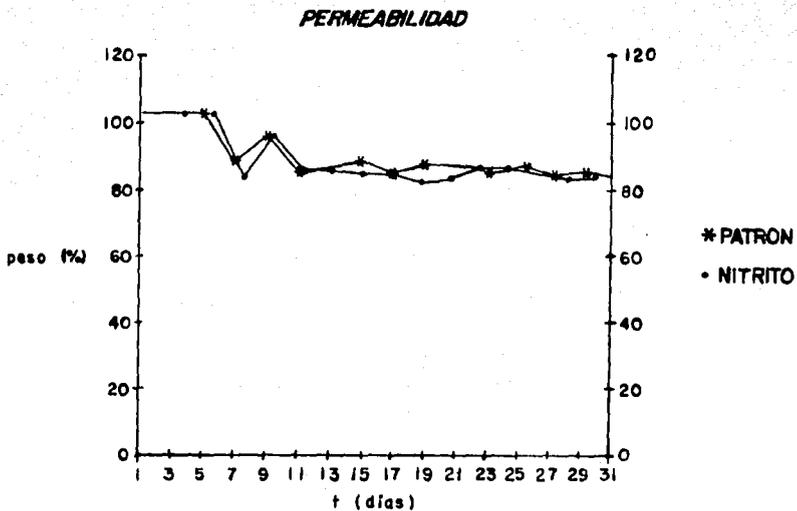
En las gráficas 3a, 3b, 3c y 3d se observa la variación del peso de las probetas con aditivos al sumergirlas en agua

### PERMEABILIDAD.



GRAFICA 3o.

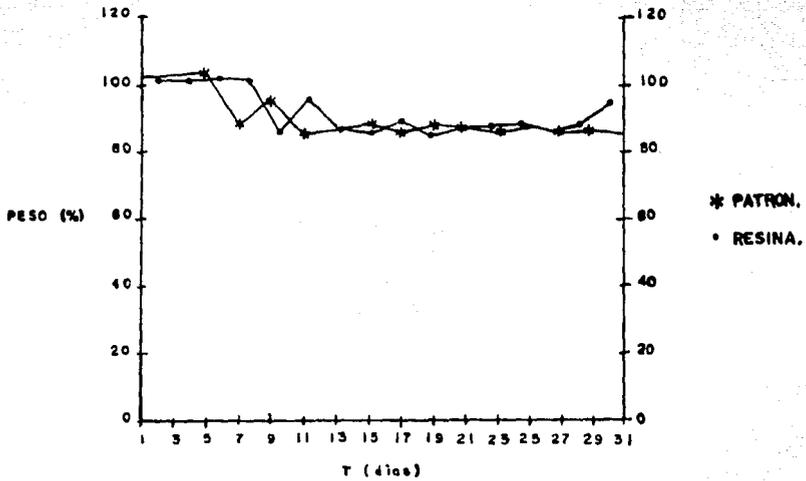
Permeabilidad de pastas de cemento Portland tipo I, patrón  
sin aditivo y con formaldehido al 5%.



GRAFICA 3b

Permeabilidad de pastas de cemento Portland tipo I, patrón  
sin aditivo y con nitrito de sodio al 5%.

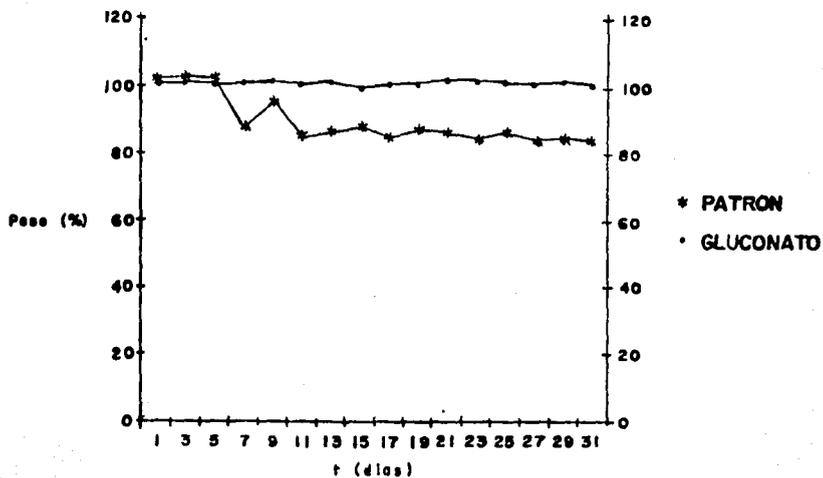
**PERMEABILIDAD.**



**GRAFICA 3c**

Permeabilidad de pastas de cemento Portland tipo 1, patrón  
sin aditivo y con resina al 5%.

### PERMEABILIDAD



GRAFICA 3d

Permeabilidad de pastas de cemento Portland tipo I, patrón  
sin aditivo y con gluconato de sodio al 0.1%.

en función del tiempo, siempre respecto al patrón.

La gráfica 3a muestra la permeabilidad de la probeta con formaldehído. A primera vista no se puede decir que el aditivo haya mejorado la permeabilidad, pues se comporta como el patrón, pero al hacer un promedio de los valores obtenidos, se encuentra que el peso promedio para la probeta patrón en los 31 días es de 89.56, mientras que para el formaldehído es de 87.61, más bajo aún comparado con el nitrito (88.38) y la resina (90.7). Con este criterio se puede decir que el formaldehído es el mejor, gracias a su polimerización que impide la entrada de agua en los poros de la pasta de cemento. Al finalizar el estudio, la probeta se desmoronó por los cambios térmicos a los que fue expuesta.

Ya se vió que la probeta con nitrito mejoró la permeabilidad un poco más que el patrón, aunque es por un margen mínimo, por lo que no se puede considerar como un impermeabilizante. Esta probeta también se desmoronó al finalizar la prueba.

La probeta con resina no mejoró la permeabilidad, aunque sí resistió el tratamiento al que se sometió, pues fue la única probeta que no sufrió daño alguno, posiblemente gracias a que las resinas son materiales termoestables, propiedad que mantuvo a pesar de su baja concentración y que confirió a la probeta.

En el caso del gluconato de sodio se obtuvo un valor

promedio de 100.91, mucho más arriba que el de cualquiera de las otras probetas. El gluconato de sodio es un reductor de agua, y este tipo de aditivo provoca en la pasta de cemento la aparición de multitud de cavidades formadas por burbujas de aire. Estas cavidades se llenan con agua y provocan el aumento de peso de la probeta. También son responsables de que la probeta terminara el estudio con algunas grietas pero sin desmoronarse.

#### MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

El análisis cualitativo puntual se efectuó con muestras que representaban las interacciones entre el cemento y los aditivos después de un periodo de tiempo determinado. Sabiendo de antemano que el análisis cualitativo por MEB proporciona una información somera del contenido de los elementos en las muestras, se dan en el anexo I los rangos de variación del patrón en relación con el tiempo máximo de reacción (30 días) y algunos de los resultados de resina y formaldehído por un lado, y gluconato y nitrito de sodio por otro lado. Cabe mencionar que aparentemente la resina y el formaldehído reaccionan con los silicatos de calcio en una primera instancia, ya que por Análisis Térmico Diferencial se detecta desde el primer día la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Conforme pasa el tiempo se puede pensar que posteriormente las reacciones con  $\text{C}_3\text{A}$  se llevan a cabo, ya que en algunos

de los análisis se encuentra, a pesar de que son cualitativos, disminución en el contenido de aluminio. Debe remarcarse que este análisis no brinda información confiable debido a que el cemento no es homogéneo respecto a la formación de hidratos.

El microscopio electrónico permite obtener también la morfología de las muestras por medio de fotomicrografías, ya sea del conjunto en general o de detalles de las muestras. De las obtenidas se eligieron las más representativas para las pastas de cemento con aditivos trabajadas. En las páginas siguientes se muestran 5 fotomicrografías de el cemento Portland; éstas fueron tomadas a 1000X (aumentos) hasta 7800X. Se pueden observar conjuntos de cristales en la fotomicrografía general o bien, en los detalles, microcristales algunas veces redondeados y otras veces alargados como lo muestran las fotos 2,3,4 y 5. Estas fotos de referencia servirán para observar posteriormente la modificación de éstas morfologías al adicionar los reactivos resina, nitrito de sodio, gluconato de sodio y formaldehído.

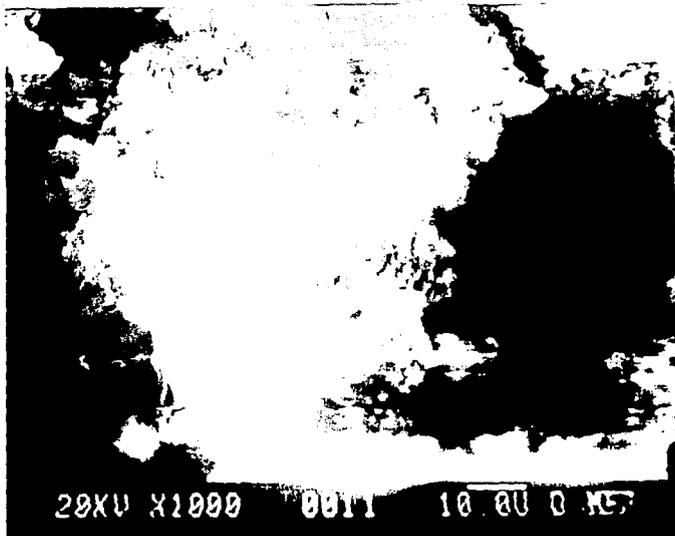


Foto 1. 1000X. Pasta de cemento sin aditivo, vista general. Dimensiones aproximadas del conglomerado: 76.75 X 81.25  $\mu\text{m}$ , según escala.



Foto 2. 1800X. Pasta de cemento sin aditivo. Dimensiones del cristal: 13.33 X 50  $\mu\text{m}$ .

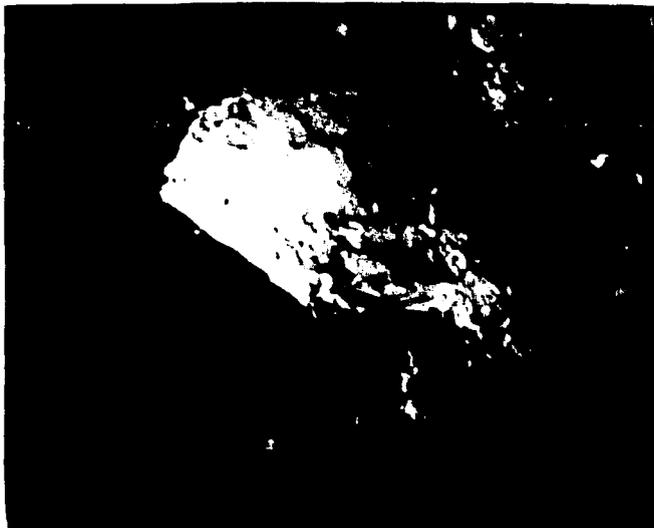


Foto 3. 1100X. Pasta de cemento sin aditivo. Dimensiones del cristal: 45 X 90  $\mu\text{m}$ .



Foto 4. 7800X. Pasta de cemento sin aditivo. Dimensiones del cristal: 9.33 X 10.83  $\mu\text{m}$ .

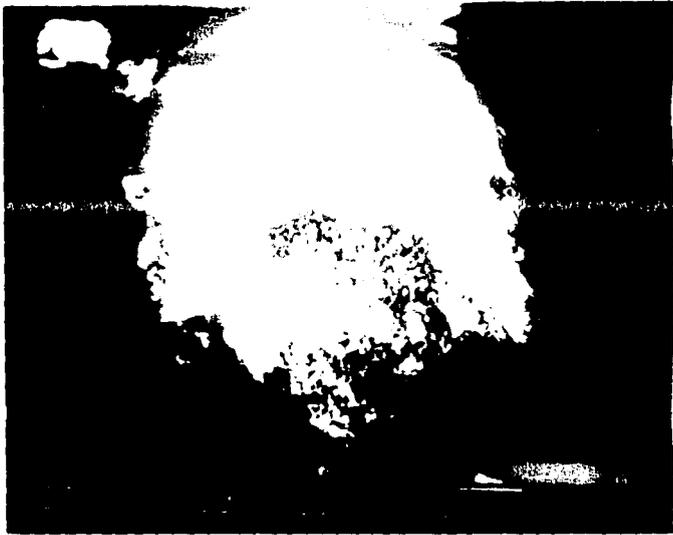


Foto 5. 1200X. Pasta de cemento sin aditivo. Dimensiones del cristal: 55 X 70  $\mu\text{m}$ .

En las páginas siguientes se presentan las fotomicrografías de la mezcla de cemento Portland tipo I con resina. La vista general de esta reacción muestra que los cristales que se veían con bastante claridad en el patrón se muestran ahora un tanto difusos. En las fotografías 6 y 7 se observa que existe cierta tendencia en los cristales a perder la forma inicial. De la foto 6 se puede pensar que es un cristal de alita cuya superficie no es precisa y que presenta gránulos. En la foto 9 se observa cierta apariencia de gel, las dimensiones que se ofrecen de esta foto no son muy precisas debido a que no se aprecian bien las formas cristalinas. A los 30 días de reacción (fotos 10 y 11) se observan algunos cristales que pueden ser belita, sin embargo, en la foto 11 se advierte la presencia de algunos cristales que cubren la superficie.

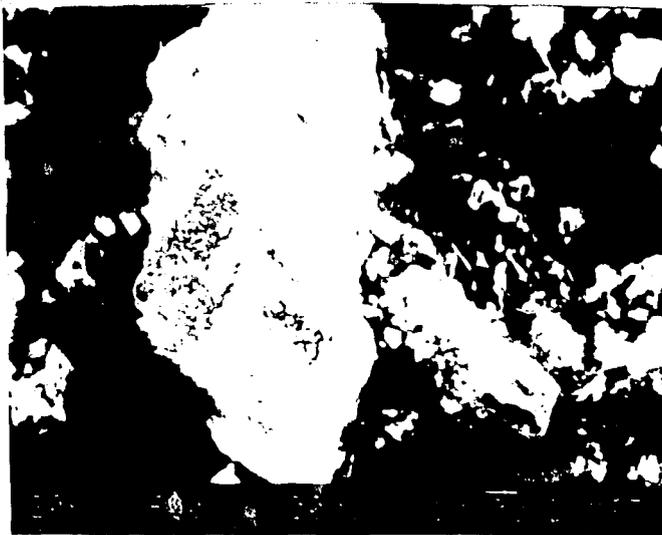


Foto 6. 400X. Pasta de cemento con resina al 5%. Dimensiones:  
60 X 140  $\mu\text{m}$ .

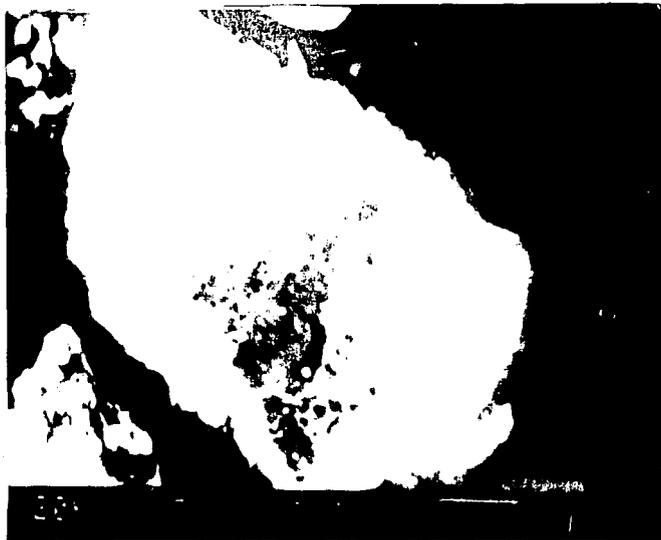


Foto 7. 1500X. Pasta de cemento con resina al 5%.  
Dimensiones: 65.38 X 84.61  $\mu\text{m}$ .

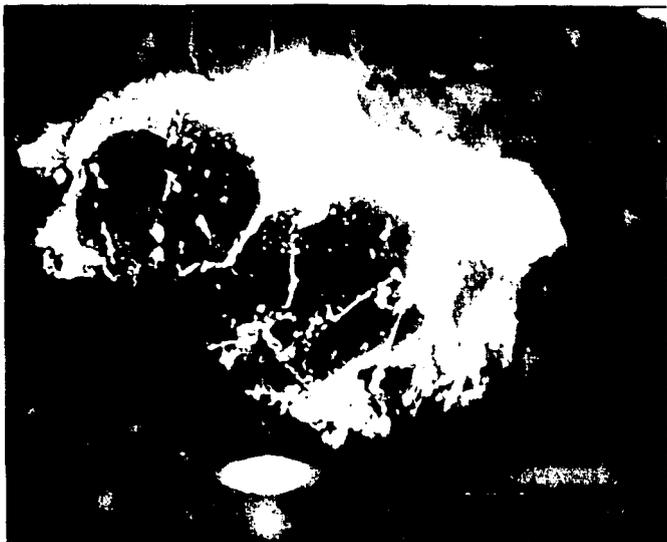


Foto 8. 2000X. Pasta de cemento con resina al 5%.  
Dimensiones: 20 X 40  $\mu$ m.

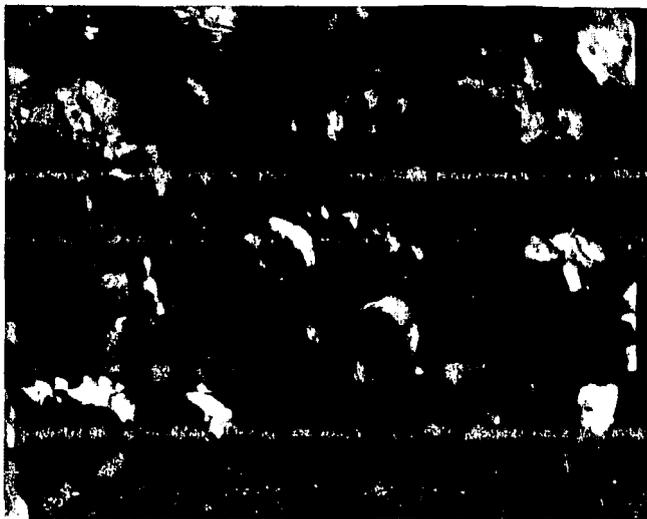


Foto 9. 800X. Pasta de cemento con resina al 5%. vista  
general. Dimensiones: 100 X 100  $\mu$ m.

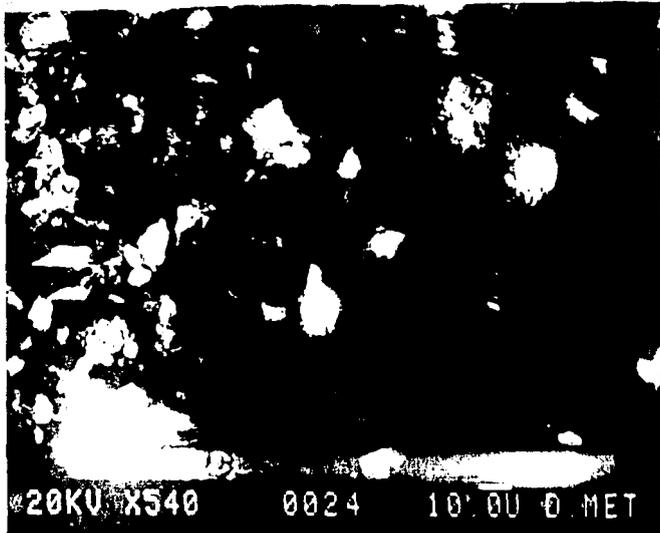


Foto 10. 540X. Pasta de cemento con resina al 5%. vista general. Dimensiones: 11.35 X 13.65 um.



Foto 11. 540X. Pasta de cemento con resina al 5%. Dimensiones: 95 X 80 um.

En las fotomicrografías siguientes se puede observar el efecto del formaldehído sobre la pasta de cemento. La forma de los cristales es imprecisa, aunque se puede pensar en ellas como agujas sin llegar a asegurarlo. Aparece en forma general una especie de gel o forma no definida de cristales desde los 3 días de reacción, lo que se muestra en las fotos 12, 13 y 14. Los cristales originales del patrón se ven recubiertos de gránulos o depósitos como gelatinosos, sin embargo, a través de grandes aumentos, puesto que se tomaron de 2400X a 7800X.

En las fotomicrografías observadas después de 7 días de reacción en el formaldehído se puede ver una estructura semejante a la alita pero destruida o incompleta, ya que no presenta una forma bien definida como la del patrón. Se logró obtener una vista de conjunto en donde los cristales presentan una forma esponjosa (fotos 15, 16 y 17); en los detalles de las fotos que se suponen de alita se dan aproximaciones de las dimensiones considerando su forma imprecisa.

La reacción a los 15 días con el formaldehído muestra que en superficie los cristales han sido recubiertos posiblemente por la reacción del patrón con el formaldehído, ya que la forma de éstos no se precisa ni en la vista general ni en el detalle obtenido, lo cual se muestra en las fotos 18 y 19.



Foto 12. 4000X. Pasta de cemento con formaldehído al 5%,  
vista general. Dimensiones: 3.75 X 7.52  $\mu\text{m}$ .

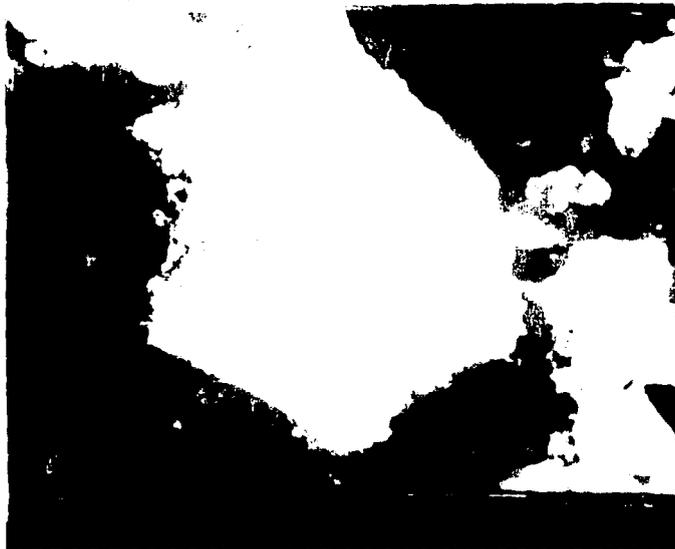


Foto 13. 2400X. Pasta de cemento con formaldehído al 5%.  
Dimensiones: 26.5 X 32.5  $\mu\text{m}$ .



Foto 14. 7800X. Pasta de cemento con formaldehido al 5%.  
Dimensiones: 2.58 X 4.58  $\mu$ m.

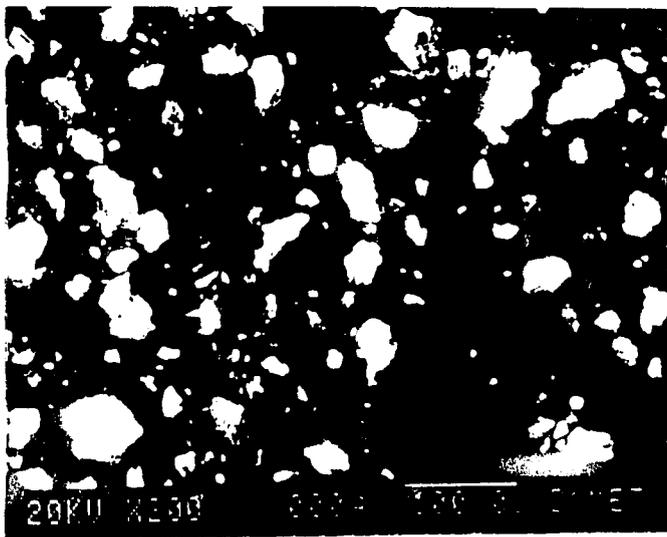


Foto 15. 200X. Pasta de cemento con formaldehido al 5%, vista  
general. Dimensiones: 22.7 X 22.2  $\mu$ m.



Foto 16. 3200X. Pasta de cemento con formaldehido al 5%.  
Dimensiones: 2.28 X 17.5 um.



Foto 17. 320X. Pasta de cemento con formaldehido al 5%.  
Dimensiones: 61 X 280 um.



Foto 18. 2200X. Pasta de cemento con formaldehído al 5%.  
Dimensiones: 10 X 40  $\mu$ m.

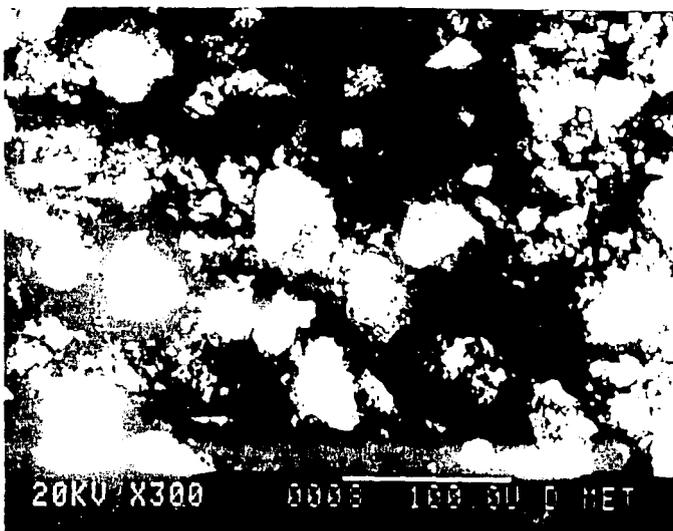


Foto 19. 300X. Pasta de cemento con formaldehído al 5%. Vista  
general. Dimensiones: 137.50 X 100  $\mu$ m.

Se puede observar que las muestras a diferentes tiempos (3, 7 y 15 días) tratados con nitrito de sodio presentan en la vista general aglomerados cuyas dimensiones son las que se muestran en la foto 20, sin embargo, los cristales de detalle que se muestran en las fotos 21 y 22, las cuales probablemente sean de belita, aparecen con algunos aglomerados en superficie. Cabe mencionar que éstas fotomicrografías son tomadas por electrones secundarios.

Estas primeras observaciones pertenecen a los 3 primeros días de reacción.

A los 7 días de reacción la fotomicrografía observada presenta aglomerados en superficie en mayor proporción (foto 23). Es interesante remarcar que a los 15 días de reacción con el nitrito de sodio los cristales originales tienden a tener una forma característica, lo cual se presenta en las fotos de detalle obtenidas a 4800X y 5400X (fotos 25 y 26). Se puede ver que con este reactivo la forma cristalina se conserva al agregarse al patrón y se mantiene a pesar de los 15 días de reacción.

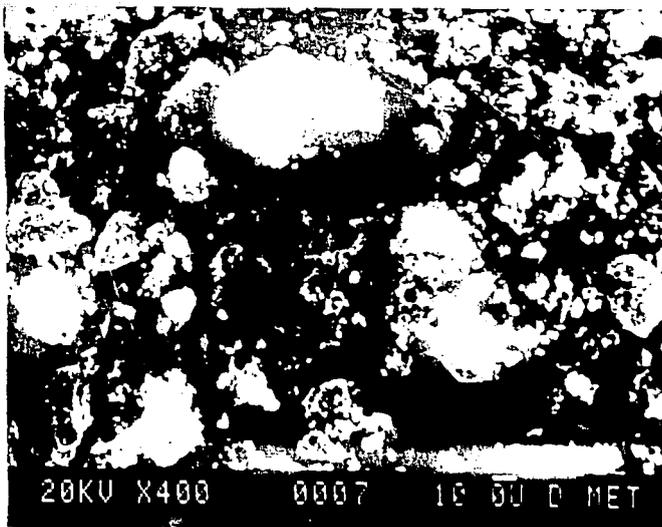


Foto 20. 400X. Pasta de cemento con nitrito de sodio al 5%.  
vista general. Dimensiones: 43.02 X 53.8  $\mu$ m.

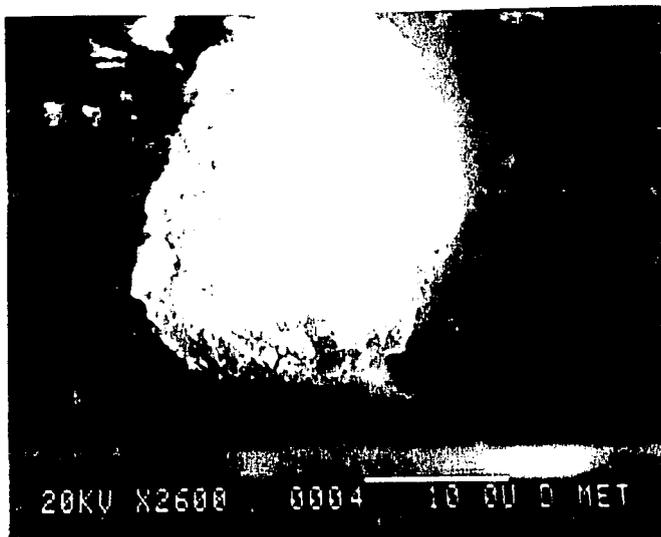


Foto 21. 2600X. Pasta de cemento con nitrito de sodio al 5%.  
Dimensiones: 22 X 20.0  $\mu$ m.

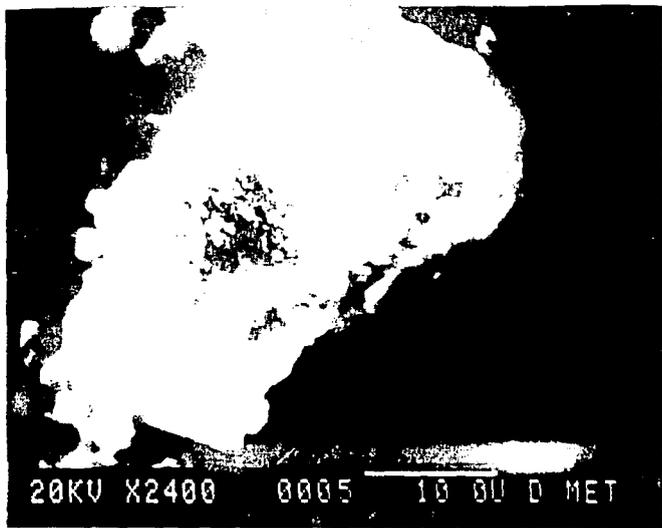


Foto 22. 2400X. Pasta de cemento con nitrito de sodio al 5%.  
Dimensiones: 20 X 40  $\mu$ m.



Foto 21. 860X. Pasta de cemento con nitrito de sodio al 5%.  
Dimensiones: 20 X 40  $\mu$ m.

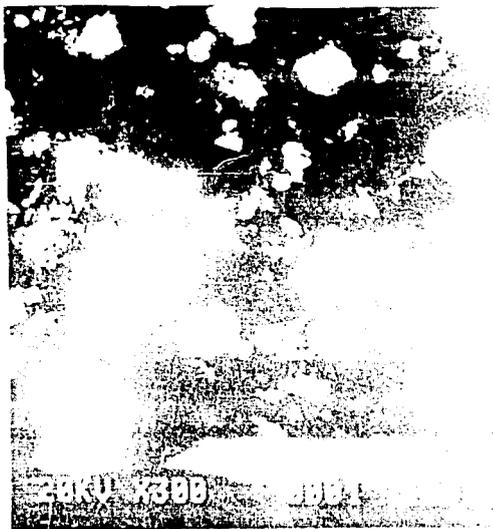


Foto 24. 300X. Pasta de cemento con nitrito de sodio al 5%.  
vista general. Dimensiones: 33.3 X 48 um.



Foto 25. 4800X. Pasta de cemento con nitrito de sodio al 5%.  
Dimensiones: 7.5 X 12.5 um.

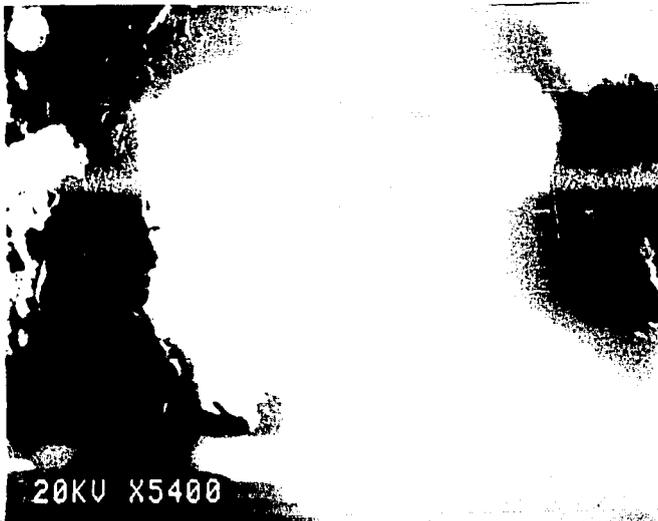


Foto 26. 5400X. Pasta de cemento con nitrito de sodio al 5%.  
Dimensiones: 9 X 13 um.

En las reacciones efectuadas con el gluconato de sodio se observó en fotomicrografías dos cristales de probable alita lo cual se ve en las fotos 27 y 28, correspondientes a los 3 días de reacción. En el transcurso de los 7 días y en la foto 29 de conjunto aparentemente no se logra ver cristales separados sino un conglomerado de éstos, que puede deberse a la reacción del gluconato de sodio con el cemento; sin embargo, en un detalle, lo que muestra la foto 30 se logra percibir que este conglomerado tiene la apariencia de geles.

En las fotos tomadas a los 15 días de reacción se tienen dos fotos de conjunto en las que se puede apreciar por un lado, cristales recubiertos (foto 31), y por otro lado, en la foto 32 la forma no se precisa claramente lo cual permite pensar que a este tiempo ha reaccionado una parte del cemento y otra parte está sin reaccionar. Se puede atribuir la forma de belita al cristal que se muestra en la foto 33 tomada a 1200X.



Foto 27. 1800X. Pasta de cemento con gluconato de sodio al 0.1%. Dimensiones: 30 X 50  $\mu$ m.



Foto 28. 3000X. Pasta de cemento con gluconato de sodio al 0.1%. Vista general. Dimensiones: 100 X 25  $\mu$ m.

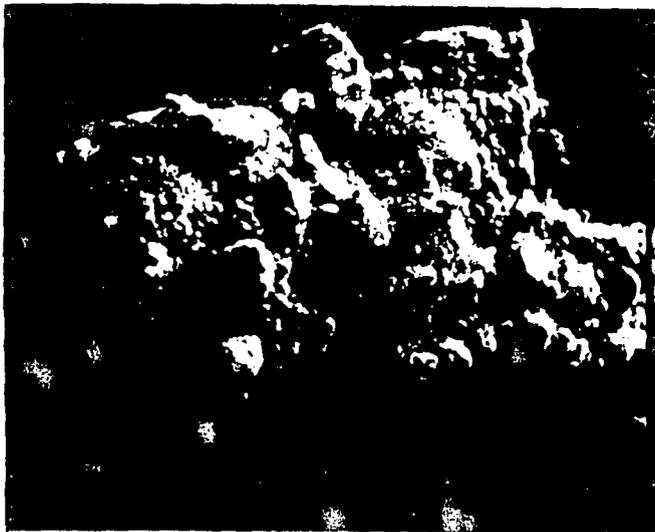


Foto 29. 260X. Pasta de cemento con gluconato de sodio al 0.1%. Dimensiones: 240 X 460  $\mu$ m.

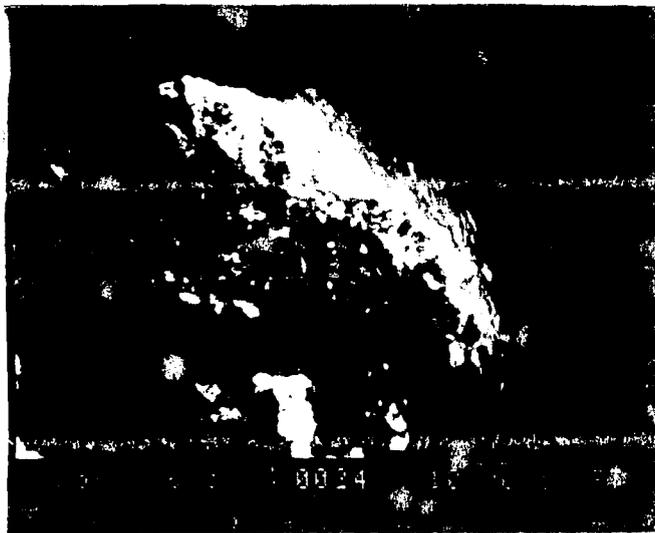


Foto 30. 580X. Pasta de cemento con gluconato de sodio al 0.1%. Dimensiones: 110 X 240  $\mu$ m.

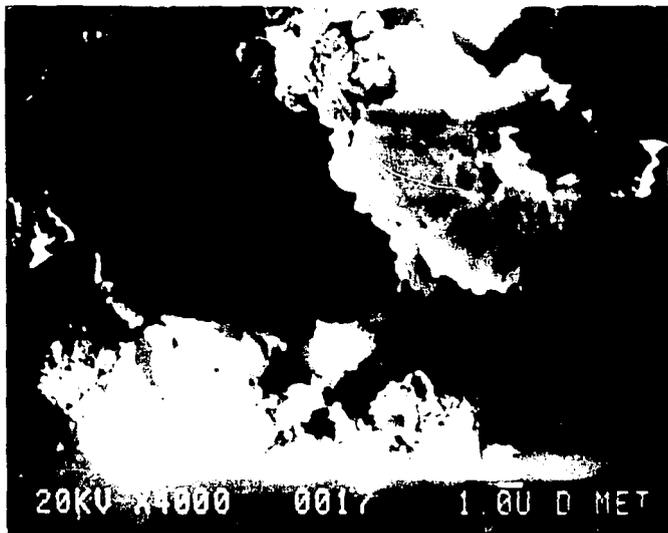


Foto 31. 4000X. Pasta de cemento con gluconato de sodio al 0.1%, vista general. Dimensiones: 7.66 X 11.33  $\mu$ m.

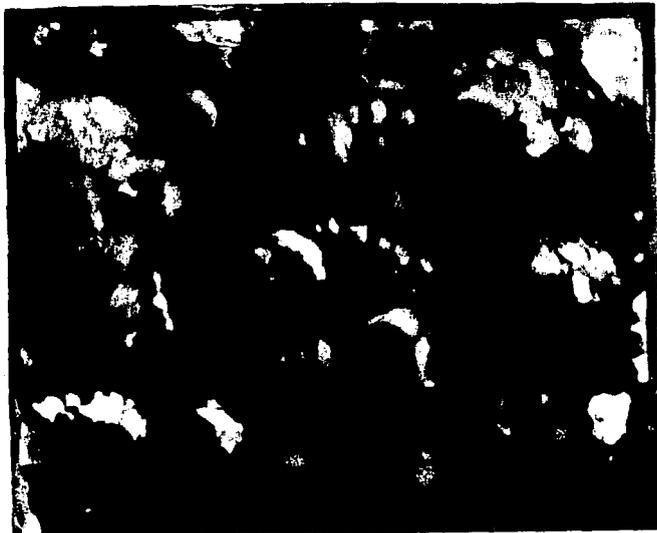


Foto 32. 1800X. Pasta de cemento con gluconato de sodio al 0.1%, vista general. Dimensiones: 5.3 X 8.4  $\mu$ m.

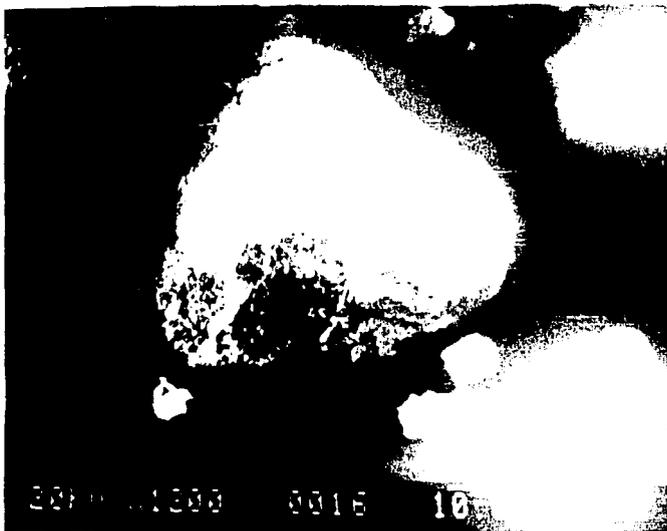
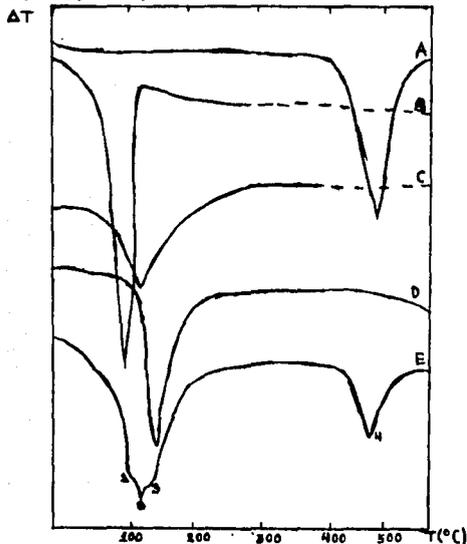


Foto 33. 1200X. Pasta de cemento con gluconato de sodio al 0.1%. Dimensiones: 50 X 50  $\mu$ m.

## CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Las muestras se corrieron en un DSC 7 Perkin-Elmer en un intervalo de 50 a 550 °C a una velocidad de 20 °C/min, habiéndose corrido primero los patrones de referencia, es decir, el cemento Portland tipo I puro, el nitrito de sodio, el gluconato de sodio, la resina y el formaldehído, lo que se muestra en la gráfica 4a. Posteriormente se obtuvieron los termogramas para cada aditivo a 1, 3, 7, 15 y 30 días (gráficas 4b, 4c, 4d, 4e y 4f).



Curvas en DTA de: a) Hidróxido de calcio; b) Agua libre; c) Gel de tobermorita; d) Etringita; e) Cemento Portland colocado, 14 días de envejecimiento (1.- agua libre; 2.- gel de tobermorita; 3.- etringita; 4.- hidróxido de calcio).

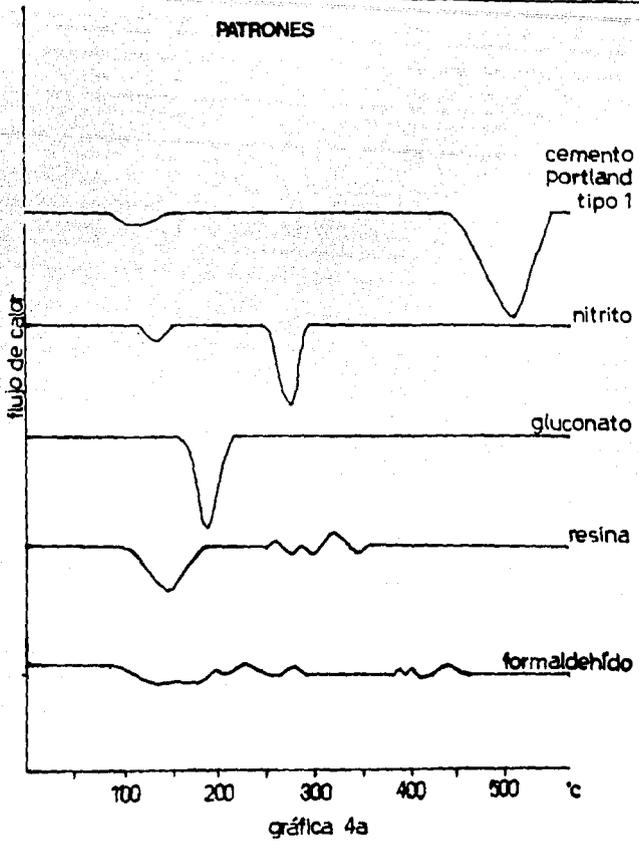
La figura anterior permite caracterizar los picos obtenidos por DSC. En la gráfica 4a se muestran las curvas para los aditivos solos y el cemento sin hidratar, para el que se observa el pico de  $\text{Ca(OH)}_2$  libre presente en el cemento. Los aditivos nitrito y gluconato presentan su pico de fusión y la resina y el formaldehído sus transiciones propias.

De acuerdo a lo observado en las gráficas siguientes, se puede decir que, en general, todos los aditivos enmascaran el pico de los hidratos formados. Se sabe que se forman los hidratos por la presencia del pico característico del  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Los picos que caracterizan a los aditivos gluconato y nitrito de sodio, no se registran en los resultados de las pastas con aditivo, debido a la concentración empleada de cada uno de éstos aditivos (0.1% y 5%).

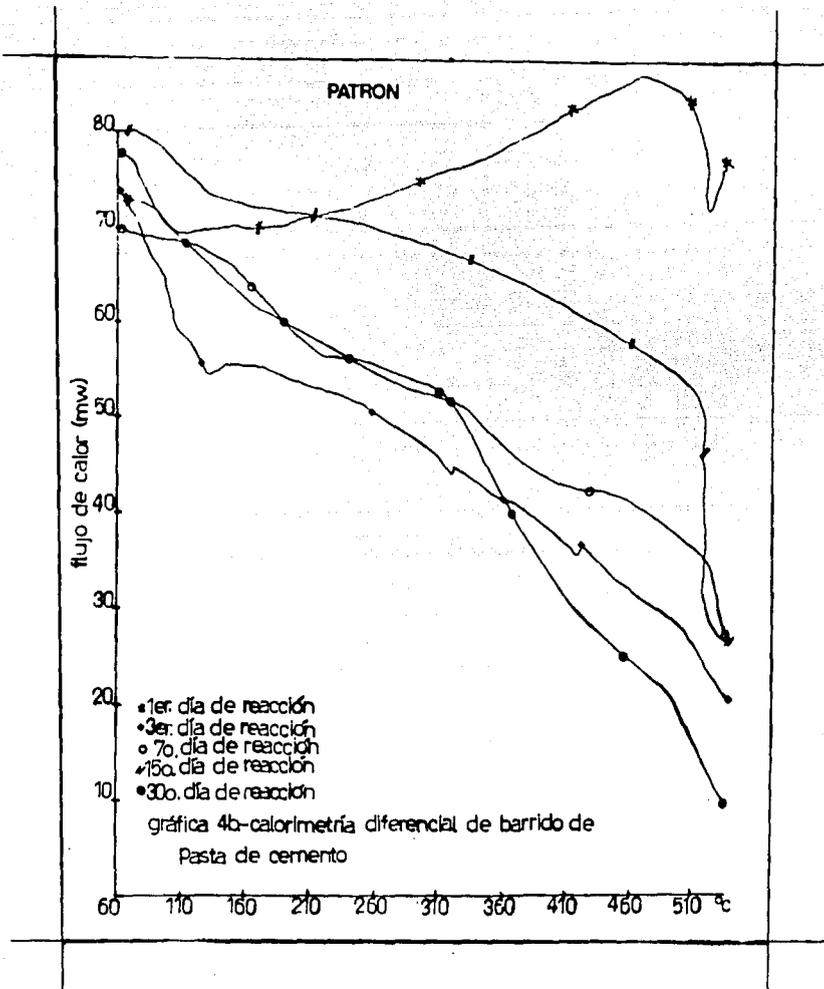
En el caso del formaldehído y la resina se observa comportamiento de polímero, lo que enmascara el pico de los hidratos.

Lo anterior es todo lo que se puede obtener de las gráficas debido a que no son reproducibles, es decir, a pesar de que se corrieron varias veces las muestras, no fue posible que coincidieran entre sí. Debido a esto, no se puede inferir nada sobre la cantidad de  $\text{Ca(OH)}_2$  producido en el transcurso de la reacción.

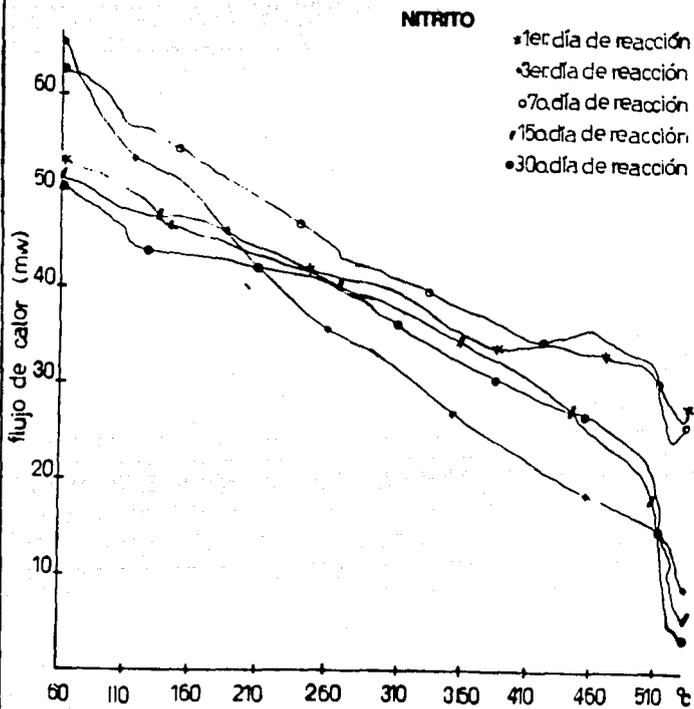


gráfica 4a

Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de pasta de cemento Portland tipo I sin hidratar, nitrito de sodio, gluconato de sodio, resina y formaldehído.

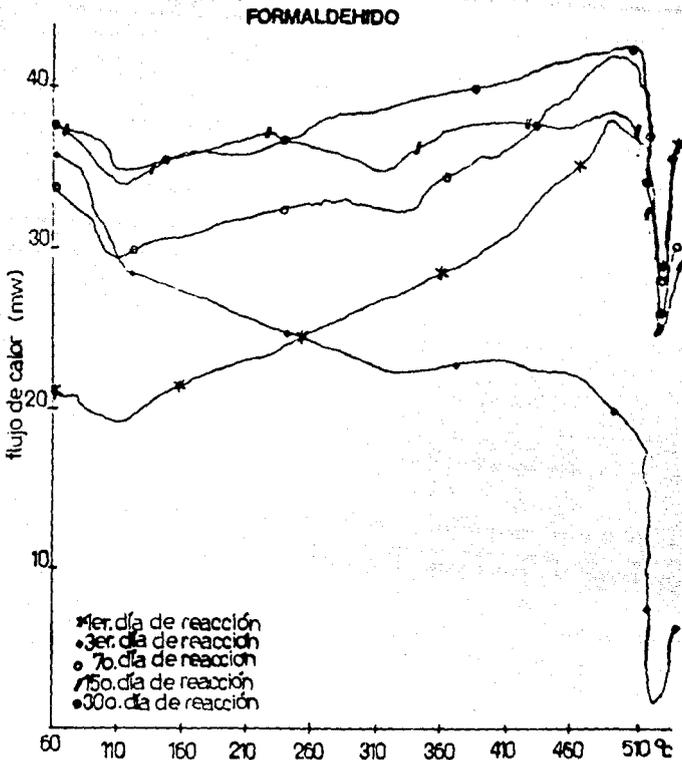


**Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de pasta de cemento  
Portland tipo I sin aditivo a 1, 3, 7, 15 y 30 días de  
reacción.**



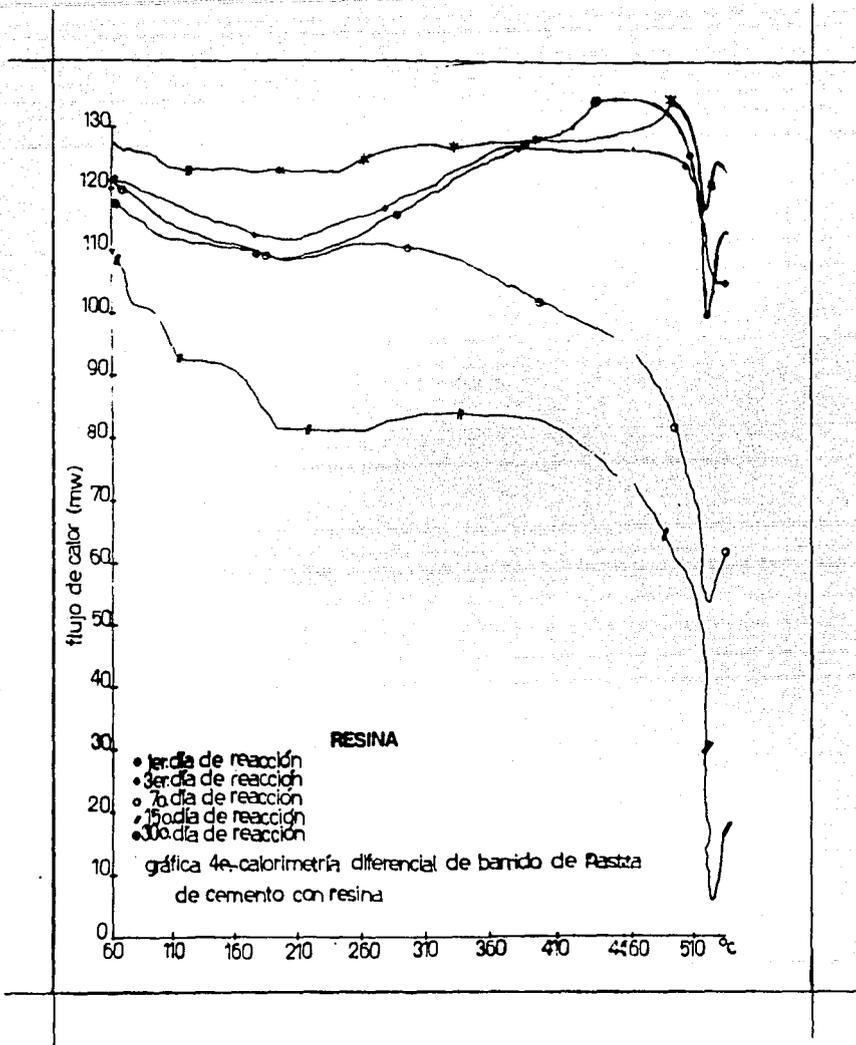
gráfica 4c-calorimetría diferencial de barrido de  
pasta de cemento con nitrito

Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de pasta de cemento  
Portland tipo I con nitrito de sodio al 5% a 1, 3, 7, 15 y 30  
días de reacción.

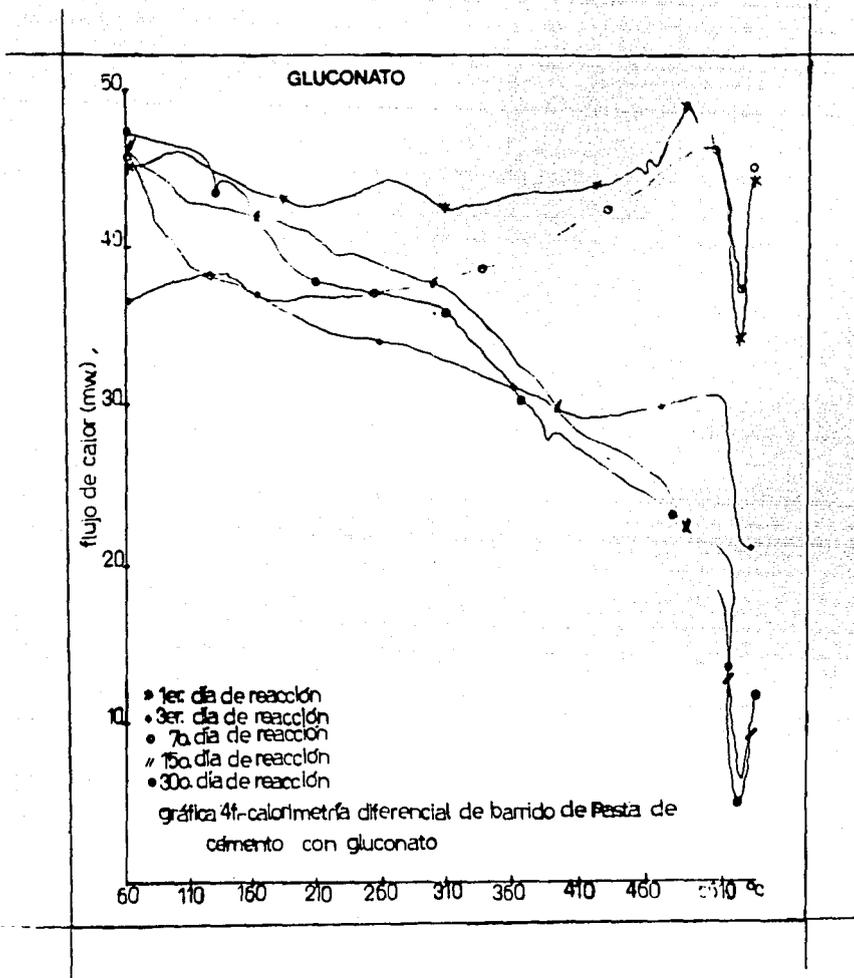


gráfica 4d. calorimetría diferencial de barrido de Pasta de cemento con formaldehído

Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de pasta de cemento Portland tipo I con formaldehído al 5% a 1, 3, 7, 15 y 30 días de reacción.



Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de pasta de cemento Portland tipo I con resina al 5% a 1, 3, 7, 15 y 30 días de reacción.



Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de pasta de cemento Portland tipo I con gluconato de sodio al 0.1% a 1, 3, 7, 15 y 30 días de reacción.

## RESISTENCIA A LA POLARIZACION (Rp)

Con los resultados obtenidos por la técnica de Rp se obtiene el potencial de corrosión del refuerzo de acero embebido en el mortero, así como el potencial compensado. Estos datos fueron obtenidos para morteros mezclados con resina y nitrito de sodio, lo que se decidió después de observar los resultados de las técnicas anteriores. Los resultados se encuentran como gráficas. Las tablas de datos se presentan en el anexo I.

Como se ha dicho anteriormente, se está graficando el potencial de corrosión (E) vs. tiempo.

Se observa en la gráfica 5a que para las varillas de la probeta de mortero sin aditivo en cámara de curado (ambas decapadas), los valores de potencial son negativos y se mantienen en un intervalo reducido, lo que significa una baja velocidad de corrosión. La probeta que estuvo a la intemperie presenta una gran fluctuación en los valores de las dos varillas (S1 y S2), valores que van de potenciales positivos (mayores) a potenciales negativos (menores), debido probablemente a corrosión ambiental.

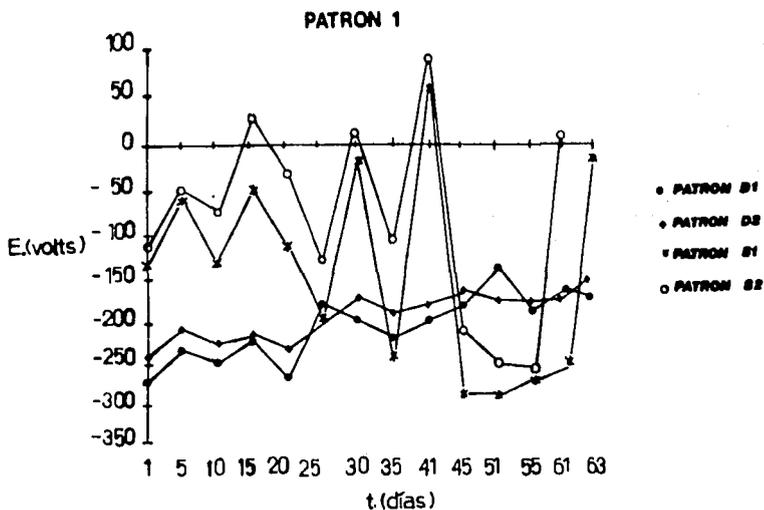
En la gráfica 5b, mortero con resina, se observa un comportamiento similar al de las varillas embebidas en mortero sin aditivo. Lo mismo sucede en la gráfica 5c, mortero con  $\text{NaNO}_2$ .

Las gráficas 5d, 5e y 5f representan juegos de probetas en las cuales se encuentra una varilla decapada y otra sin decapar, por lo que se puede comparar el comportamiento de ambas varillas. Para el mortero sin aditivo y el mortero con resina se observa que las varillas decapadas presentan velocidades de corrosión mayores que sus contrapartes sin decapar por la protección del óxido de hierro que tienen en la superficie. En las probetas que se encuentran expuestas a las condiciones ambientales se encuentran nuevamente grandes oscilaciones entre valores positivos y negativos. En la gráfica 5f, correspondiente a un mortero con  $\text{NaNO}_2$ , hay fluctuaciones para la probeta expuesta a la intemperie, pero las varillas decapadas presentan valores de corrosión menores que las varillas sin decapar. Esto puede ser porque al estar libres de óxido las varillas permiten actuar libremente al nitrito de sodio, mientras que las que tienen la capa retardan el efecto inhibitor.

En las gráficas 6a, 6b, 6c, 6d, 6e y 6f se presenta el potencial de corrosión compensado con respecto al equipo empleado, lo que proporciona valores más reales. El comportamiento es el mismo que en la serie de gráficas # 5, sólo que los valores se desplazan hacia el cuadrante negativo.

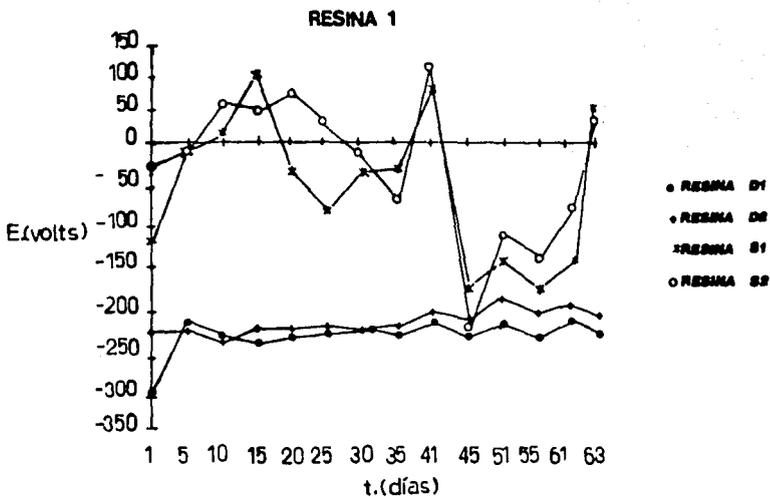
Se observa que para la probeta patrón se corroen más las varillas decapadas que las varillas sin decapar, debido a la ausencia del óxido de hierro que las protege. En el caso de

la resina se observa el mismo comportamiento, por lo que se deduce que la resina por sí sola no inhibe la corrosión. Para el nitrito de sodio las varillas que se corroen más son las varillas sin decapar, dejando en claro que el óxido de hierro inhibe la acción protectora del nitrito de sodio.



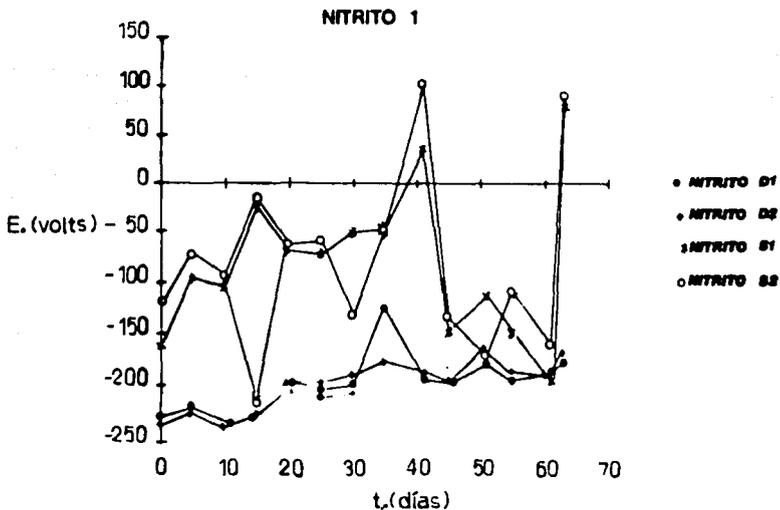
gráfica 5a potenciales de corrosión de mortero sin aditivo

Potenciales de corrosión de mortero de cemento Portland tipo I sin aditivo. Probeta con varillas decapadas D1 y D2 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas sin decapar S1 y S2 estuvo a la intemperie.



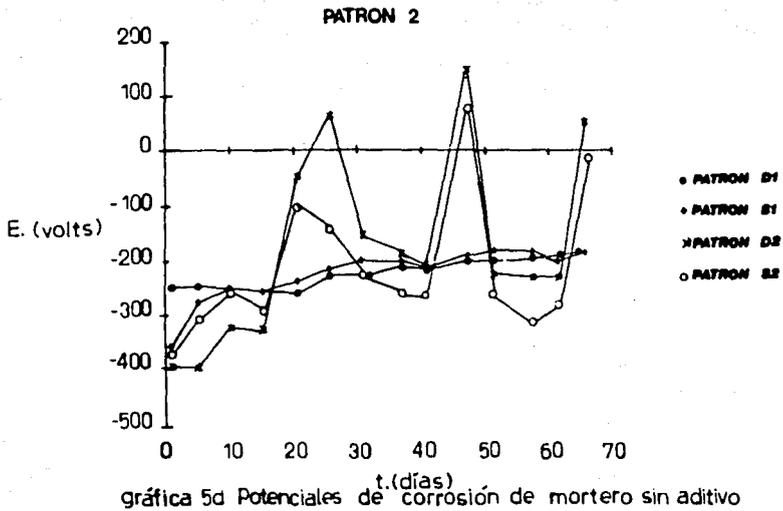
gráfica 5b potenciales de corrosión de mortero con resina

Potenciales de corrosión de mortero de cemento Portland tipo I con resina al 5%. Probeta con varillas decapadas D1 y D2 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas sin decapar S1 y S2 estuvo a la intemperie.

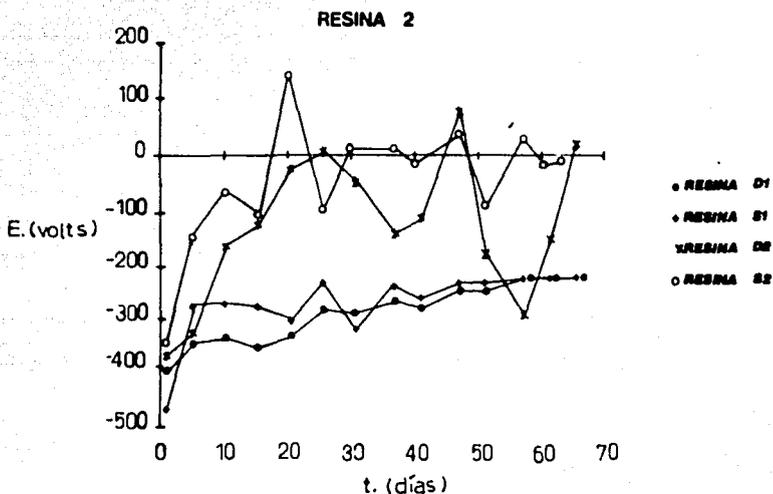


gráfica 5c potenciales de corrosión de mortero con nitrito

Potenciales de corrosión de mortero de cemento Portland tipo I con nitrito de sodio al 5%. Probeta con varillas decapadas D1 y D2 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas sin decapar S1 y S2 estuvo a la intemperie.

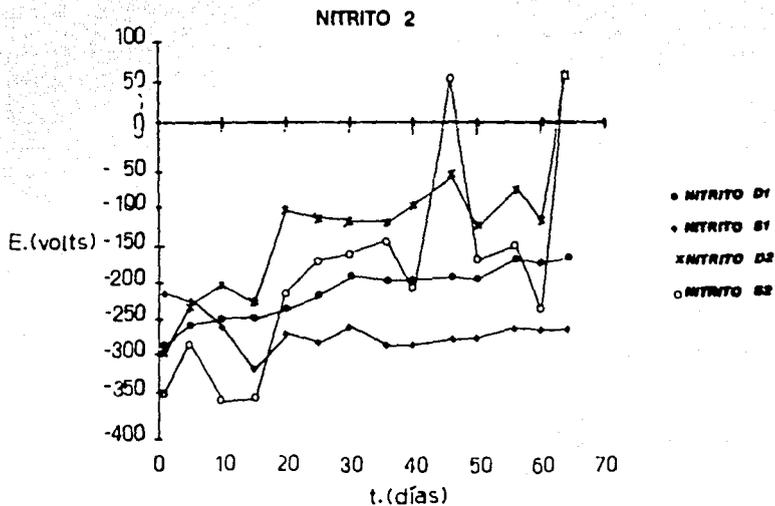


Potenciales de corrosión de mortero de cemento Portland tipo I sin aditivo. Probeta con varillas decapada D1 y sin decapar S1 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas decapada D2 y sin decapar S2 estuvo a la intemperie.



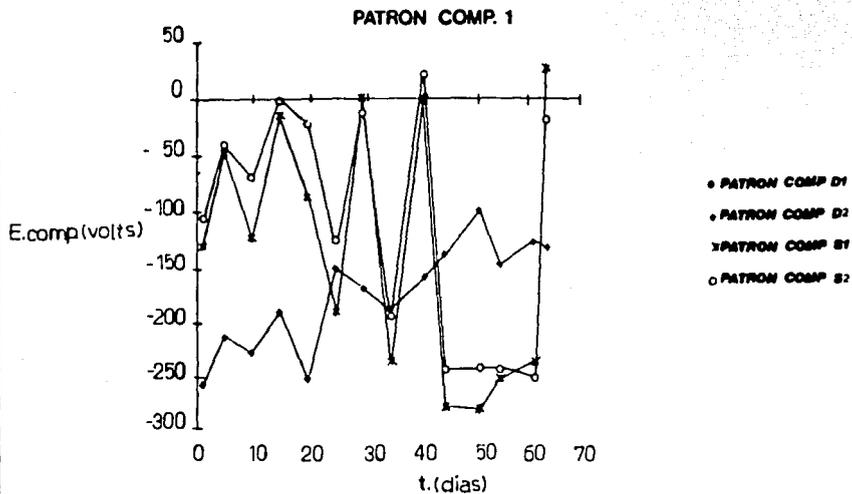
gráfica 5e Potenciales de corrosión de mortero con resina

Potenciales de corrosión de mortero de cemento Portland tipo I con resina al 5%. Probeta con varillas decapada D1 y sin decapar S1 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas decapada D2 y sin decapar S2 estuvo a la intemperie.



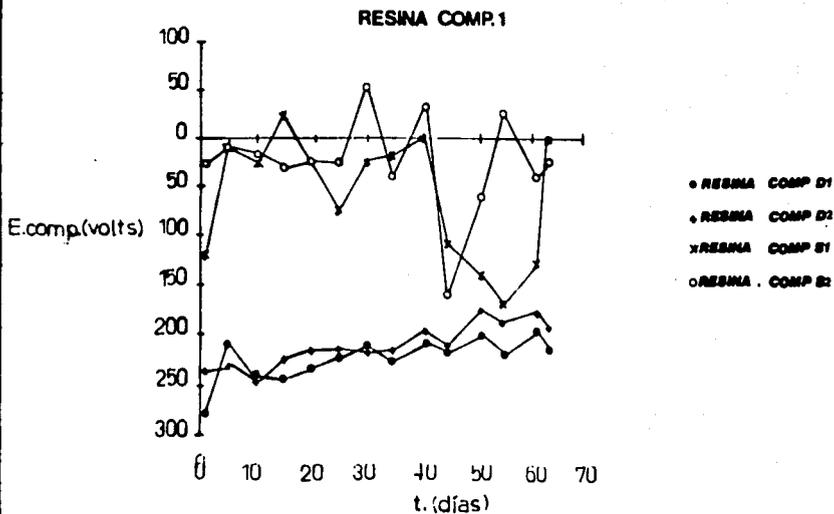
gráfica 5f Potenciales de corrosión de mortero con nitrato

Potenciales de corrosión de mortero de cemento Portland tipo I con nitrato de sodio al 5%. Probeta con varillas decapada D1 y sin decapar S1 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas decapada D2 y sin decapar S2 estuvo a la intemperie.



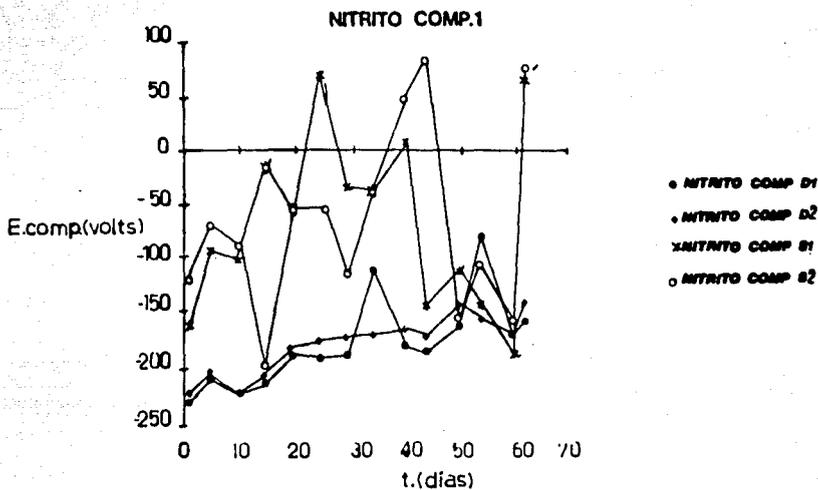
gráfica 6a potencial de corrosión compensado de mortero sin aditivo

Potenciales de corrosión compensados de mortero de cemento Portland tipo I sin aditivo. Probeta con varillas decapadas D1 y D2 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas sin decapar S1 y S2 estuvo a la intemperie.



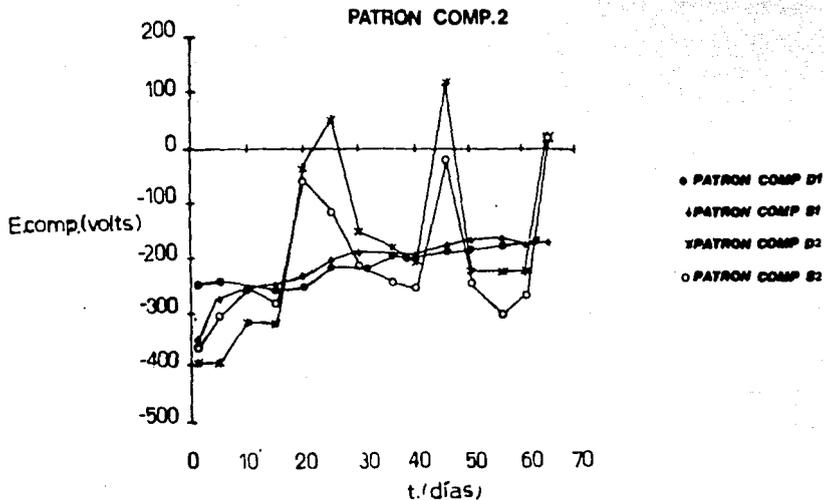
gráfica 6b potenciales de corrosión compensado de mortero con resina

Potenciales de corrosión compensados de mortero de cemento Portland tipo I con resina al 5%. Probeta con varillas decapadas D1 y D2 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas sin decapar S1 y S2 estuvo a la intemperie.



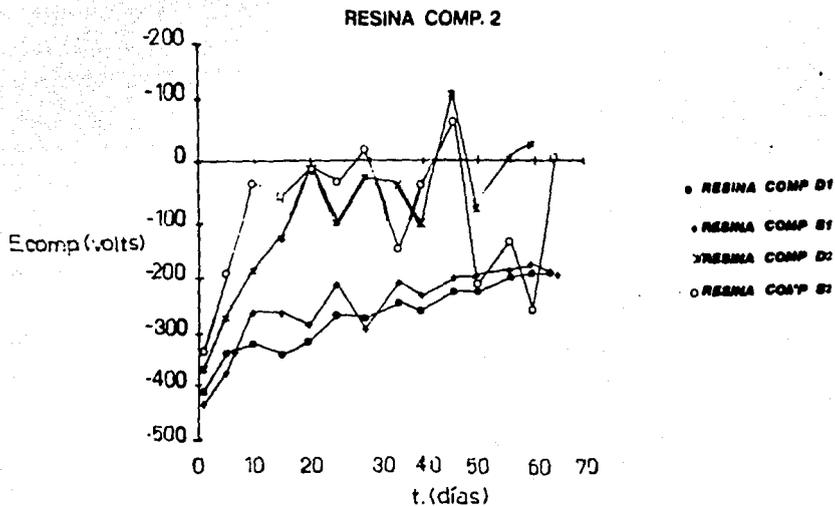
gráfica 6c Potenciales de corrosión compensado de mortero con nitrato

Potenciales de corrosión compensados de mortero de cemento Portland tipo 1 con nitrato de sodio al 5%. Probeta con varillas decapadas D1 y D2 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas sin decapar S1 y S2 estuvo a la intemperie.



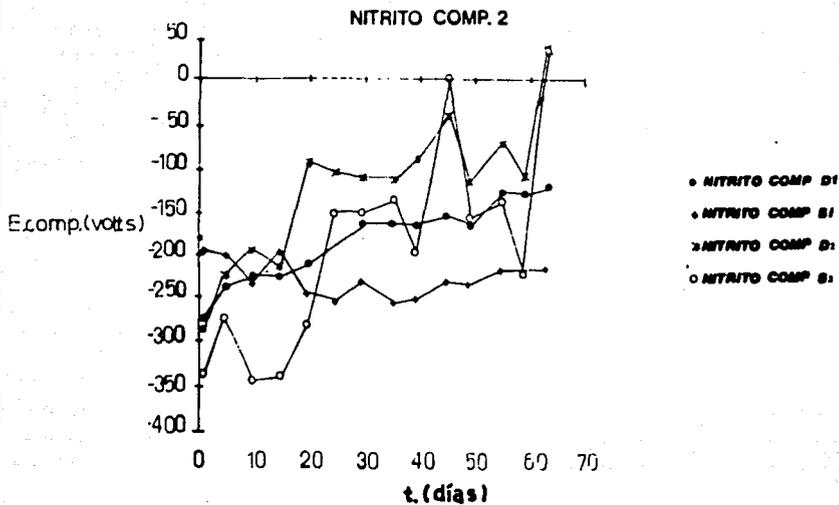
gráfica 6d Potenciales de corrosión compensado de mortero sin aditivo

Potenciales de corrosión compensados de mortero de cemento Portland tipo I sin aditivo. Probeta con varillas decapada D1 y sin decapar S1 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas decapada D2 y sin decapar S2 estuvo a la intemperie.



gráfica de Potenciales de corrosión compensado de mortero con resina

Potenciales de corrosión compensados de mortero de cemento Portland tipo I con resina al 5%. Probeta con varillas decapada D1 y sin decapar S1 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas decapada D2 y sin decapar S2 estuvo a la intemperie.



gráfica 6f potenciales de corrosión compensado de mortero con nitrito

Potenciales de corrosión compensados de mortero de cemento Portland tipo I con nitrito de sodio al 5%. Probeta con varillas decapada D1 y sin decapar S1 estuvo en cámara de curado y probeta con varillas decapada D2 y sin decapar S2 estuvo a la intemperie.

#### 4 CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos en este trabajo experimental. En la parte final se dan las recomendaciones a trabajos futuros.

Respecto a tiempo de fraguado y resistencia a la compresión, se observó que el nitrito de sodio dió los mejores valores como acelerante del fraguado (2 horas 15 minutos), además de que presentó una resistencia a la compresión siempre en aumento, siendo a los 90 días de 197.40 kg/cm<sup>2</sup> que es mayor que la de la probeta patrón (187.70kg/cm<sup>2</sup>).

En cuanto a la permeabilidad, la probeta con formaldehído dió los mejores resultados, pues a pesar de que en las gráficas se aprecia un comportamiento muy parecido del nitrito, la resina y el formaldehído, éste último es el que presenta resultados más bajos en promedio (87.61%) en comparación con el nitrito (88.38%) y la resina (90.7%); estos resultados son posibles gracias a la polimerización que sufre, llenando los poros del cemento e impidiendo la entrada de agua. La resina mostró que mejora la resistencia de la probeta al tratamiento al que fueron expuestas, pues fué la única probeta que no sufrió daño alguno. Resiste cambios térmicos. Esto podría explicarse mejor por MEB, pues parece ser que la resina obstruye los poros que hay en el cemento,

impidiendo el paso de agua dentro de la probeta.

Por la técnica de microscopio electrónico se puede concluir que los aditivos actúan en la superficie de los hidratos formados, es decir, que no están reaccionando con los productos de hidratación del cemento, pues se ven las formaciones características de las fases, es decir, los cristales de alita y belita. Además, en todas las fotomicrografías correspondientes a pastas de cemento con aditivo se observan en las superficies de los cristales gránulos o geles de formas imprecisas, que pueden atribuirse a los aditivos que se quedan en la superficie, sin interaccionar con las fases.

Por medio de la calorimetría diferencial de barrido se confirma que los aditivos no interfieren en las reacciones de hidratación, ya que en los termogramas se aprecia el pico de descomposición del  $\text{Ca(OH)}$ , formado en las reacciones de hidratación de las fases del cemento, lo que sucede en todos los casos.

Se observa que los picos característicos de los aditivos no se ven definidos en las gráficas correspondientes a las pastas de cemento con aditivos, por lo que se puede decir que las transiciones observadas en los termogramas se deben probablemente a la interacción en superficie de hidratos y aditivo.

De acuerdo con la técnica de apoyo (Rp), para la cual

sólo se utilizaron los aditivos resina y nitrito de sodio, se puede observar que la varilla sin decapar presenta mayor estabilidad ante la posibilidad de corrosión que la varilla decapada, algo comprensible al pensar que la capa de óxido de fierro que cubre a la varilla sin decapar la protege contra la corrosión.

La resina como aditivo representa mayor protección para la varilla en medios no agresivos, debido probablemente a sus propiedades impermeabilizantes.

En cambio, el nitrito de sodio funciona como inhibidor de la corrosión al proteger a la varilla del medio ambiente. Esto se ve claramente si se observan las escalas de valores de las gráficas. Revisando los valores en las gráficas 5b de resina y 5c de nitrito, se encuentra que los valores de potencial para la probeta con resina oscilan entre -293 y +168 volts, en comparación con los valores para el nitrito, que van de -221 a +159 volts, lo que indica que el nitrito de sodio proporciona una mayor estabilidad a la varilla en condiciones ambientales que la resina.

El nitrito de sodio protege tanto a la varilla decapada como a la no decapada.

Gracias a los resultados se puede concluir que el  $\text{NaNO}_2$  es un inhibidor de la corrosión.

## RECOMENDACIONES A TRABAJOS FUTUROS

Se aconseja la aplicación de la técnica de MEB como una técnica complementaria en caso de utilizarla en otros estudios. De la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se recomienda su empleo aunado al de las técnicas de termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial para obtener mayor información.

Sobre los aditivos que se utilizaron hasta el final del trabajo, se recomienda el uso del  $\text{NaNO}_2$  como inhibidor de la corrosión, además de que también mejora la resistencia a la compresión y de que su comportamiento impermeabilizante es similar al de la pasta de cemento sin aditivo.

La resina resiste muy bien los choques térmicos y es un buen impermeabilizante, pero los resultados que presentó en resistencia a la compresión no lo hacen recomendable, por lo que se sugiere un estudio posterior en el que se trate de encontrar la concentración adecuada de resina para que mantenga estas propiedades, y mejore substancialmente su resistencia a la compresión.

El gluconato de sodio da una resistencia a la compresión final de  $246.75 \text{ kg/cm}^2$  superior a la de todas las probetas en estudio, a pesar de que da malos resultados en las otras pruebas, por lo que se recomienda que se haga una estudio en

el que se realicen variaciones en la relación agua/cemento y en la concentración del aditivo, hasta encontrar los valores óptimos para obtener los mejores resultados.

## 5 BIBLIOGRAFIA

1. Morales Domínguez, J. y Rodríguez López, P. Estudio del efecto del estearato de sodio en la hidratación del ferrialuminato tetracálcico, clinker y cemento Portland tipo I. UNAM. Facultad de Química. México (1988) Tesis.

2. Guzmán Hernández, A.M. Influencia del estearato de calcio en silicato tricálcico, clinker y cemento Portland tipo I. UNAM. Facultad de Química. México (1989) Tesis.

3. Neville, A.M. Tecnología del concreto, t. 1, IMCYC, México (1984) p. 15.

4. Neville, A.M. Tecnología del concreto, t. 1, IMCYC, México (1984) p. 23.

5. Aguilar, C.A. Cemento Portland, fabricación, propiedades y empleo. IMCYC, México (1966) pp. 16-18.

6. Taylor, H.F.W. La química de los cementos. t. 1, Urmo, Bilbao (1978) p. 15.

7. Neville, A.M., op. cit., p. 29.

8. Mindess, S. and Young, J.F. Concrete. Prentice Hall. U.S.A. (1981) pp.76-83.

9. Rixom, M.R. Aditivos y tratamiento de los hormigones. Editores técnicos asociados. Barcelona (1974) p. 27.
10. Rixom, M.R. Aditivos y tratamiento de los hormigones. Editores técnicos asociados. Barcelona (1974) p. 28.
11. Aditivos para concreto. IMCYC, México (1983) p. 20.
12. Aditivos para concreto. IMCYC, México (1983) p. 19.
13. Rixom, M.R. op. cit., p. 29.
14. Aditivos para concreto, op. cit., pp. 33, 43, 53, 82, 87, 89.
15. Aditivos para concreto, op. cit., pp. 89-91.
16. Aditivos para concreto, op. cit., p. 91.
17. Aditivos para concreto, op. cit., pp. 93-94.
18. Lemus Díaz, V. y Alcayde, G. Concreto polimerizado. IMCYC, México (1977) p. 5.
19. Lemus Díaz, V. y Alcayde, G. Concreto polimerizado. IMCYC, México (1977) pp. 16-17.

20. Concrete manual. U.S. Department of the Interior. U.S.A.  
(1975) p. 486.

21. Concrete manual. U.S. Department of the Interior. U.S.A.  
(1975) p. 488.

22. Concrete manual. U.S. Department of the Interior. U.S.A.  
(1975) p. 489.

23. Artamonov, V.S. Protection of reinforced concrete  
constructions from corrosion. Tr. Nauchn.-Issled. i22i 142-50  
(1961).

24. Foroulis, Z.A. (Exxon Research and Engineering Co.).  
Corrosion inhibitor. U.S. 4108790. 22 aug 1978, app(29 apr  
1969).

25. Denki Kagaku, K.K. (Jpn. Kokai Tokkyo Koho).  
Iron-reinforced concretes. Jp 58161957. 26 sep 1983, app(17  
mar 1982).

26. Dodson, V.H.; Hayden, T.D. (Grace, W.R., and Co.)  
Corrosion-preventing additive for cement compositions. Ger.  
Offen. 3346948. 05 jul 1984, app(03 jan 1983).

27. Oshchepkova, M.V. et al. Effect of preliminary  
waterproofing on water absorption by concrete. Bum. Prom-St.

21 <10> (1986).

28. Solntseva, V.A. Mortar and concrete with an addition of resorcinol and formaldehyde for waterproofing of a ferro-concrete coating for bridge pavement. Sb. Tr. Leningr. In T Inzh. Zh. <398> 32-7 (1976).

29. Diccionario de química y productos químicos. Parte 1 y 2. Omega, Barcelona (1975) p. 649.

30. Diccionario de química y productos químicos. Parte 1 y 2. Omega, Barcelona (1975) p. 780.

31. Diccionario de química y productos químicos. Parte 1 y 2. Omega, Barcelona (1975) p. 776.

32. Fernández Canovas, M. Las resinas epoxi en la construcción. Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y el Cemento. Madrid (1974) pp. 11-30.

33. Diccionario de química y ..., op. cit., p. 739.

34. Fernández Canovas, M. op. cit., pp. 31-48.

35. Bogue, R.H. La química del cemento Portland. Dossat, Madrid (1982) pp. 78-79.

36. Grudemo, A. La química de los cementos, t. 1, Taylor, H.F.W., (1978) pp. 257-258.

36a. Goldstein, J.I. and Yakowitz, H. Practical scanning electron microscopy. Plenum Press, New York (1975) pp. 122-123.

37. Grudemo, A. La química de los cementos, t. 1, Taylor, H.F.W., (1978) p. 412.

38. Hofmanner, F. Microstructure of Portland cement, clinker. Holderbank (1973) pp. 9-22.

39. Energy-dispersive X-ray microanalysis. Kevex Corporation. California (1988) pp. 1-6.

40. Portilla, M. Termoanálisis. Comunicación interna, División de estudios de posgrado, Facultad de Química, UNAM (1988).

41. Portilla, M. y West, A.R. Análisis térmico: Principios y aplicaciones. Rev. Soc. Quim. Mex. 21 <6> nov-dic (1977) pp. 335-338.

42. Portilla, M. Instrumentación en termoanálisis y algunas de sus aplicaciones en la actualidad. Rev. Soc. Quim. Mex. 28 <3> may-jun (1984) pp. 141-145.

43. Ramachandran, V.S. Applications of differential thermal analysis in cement chemistry. Chemical Publishing Company. New York (1969) pp. 91-96.

44. Aguilar Loyola, V., C.F.E. Tecnolab. Diciembre (1985) p. 2.

45. Aguilar Loyola, V., C.F.E. Tecnolab. Diciembre (1985) p. 3.

46. Galvele, J. Corrosion. Monografía No. 21. OEA (1979) p. 23.

47. Introducción a la electroquímica. Monografía No. 22. OEA (1980) p. 28.

48. Genescà, J. y Avila, J. Monografía no publicada.

49. Andrade, C. et al. Ensayos de laboratorio sobre el efecto inhibidor de los  $\text{NO}_2$  sobre la corrosión de las armaduras. Materiales de Construcción. 34 <195> jul/ago/sep (1984) p. 43.

50. Neville, A.M., op. cit., tomo 3, p. 16.

51. Neville, A.M., op. cit., tomo 1, pp. 57-58.

52. Neville, A.M., op. cit., tomo 1, pp. 59-60.

53. Taylor, H.F.W., op. cit., pp. 31-32.

54. Neville, A.M., op. cit., p. 56.

55. Neville, A.M., op. cit., p. 57.

56. Aguilar, C.A., op. cit., p. 19.

57. Neville, A.M., op. cit., pp. 36-37.

58. Taylor, H.F.W., op. cit., pp. 28-30.

59. Neville, A.M., op. cit., p. 79.

## ANEXO I

**Tabla 1. Tiempo de fraguado en pastas de cemento con aditivos, a/c=0.4.**

t (hrs)	Patròn	Resina	NaNO <sub>2</sub>	Formaldehido	*Gluconato Na
0:00	50	50	50	50	50
0:15	50	50	50	50	50
0:30	50	50	50	50	50
0:45	48	48	50	50	50
1:00	48	47	49	50	50
1:15	48	47	44	50	50
1:30	48	46	42	48	50
1:45	46	46	40	48	50
2:00	45	42	38	47	50
2:15	45	42	28	42	50
2:30	45	42	19	42	50
2:45	43	38	14	42	50
3:00	41	38	10	42	50
3:15	37	36	8	41	50
3:30	13	10	8	42	50
3:45	13	8	8	38	50
4:00	13	8		22	50
4:15	13	8		11	50
4:30	13			11	50
4:45				10	50
5:00				9	50
5:15				9	50
5:30				9	50

\*Tiempo de fraguado 17:30 hrs.

## RESISTENCIA MECANICA

**Tabla 2. Resistencia mecànica de pastas de cemento con aditivo, a/c=0.4.**

t (días)	Resistencia mecànica ( kg/cm <sup>2</sup> )				
	Patròn	Resina	NaNO <sub>2</sub>	Formaldehido	Gluconato Na
1	34.65	19.60	39.90	0	4.20
3	120.75	79.10	117.25	50.75	125.65
7	145.25	90.30	121.45	105.70	134.40
15	172.90	113.75	140.70	124.60	149.10
30	170.80	106.75	143.74	138.60	168.00
45	150.85	102.90	158.20	159.25	141.05
60	122.50	124.25	176.05	176.75	163.45
90	187.70	125.30	197.40	81.20	246.75

## PERMEABILIDAD

Tabla 3. Permeabilidad de pastas de cemento con aditivo,  
a/c=0.4.

t(días)	Patrón	Resina	NaNO <sub>2</sub>	Formaldehido	Gluconato Na
1	101.8	100.6	101.8	100.9	100.7
3	102.6	101.3	102.4	100.2	100.5
5	102.6	101.9	102.5	102.4	100.7
7	87.6	101.4	83.5	87.0	101.1
9	95.5	85.6	95.4	94.6	101.4
11	84.5	95.8	85.4	81.8	100.5
13	86.4	86.7	85.3	82.1	101.3
15	88.1	85.3	84.5	85.4	99.5
17	84.8	88.9	84.2	84.5	100.6
19	87.3	84.5	81.7	86.9	100.7
21	86.5	87.0	83.5	82.5	101.8
23	84.7	87.4	86.3	83.2	101.4
25	86.6	88.0	86.1	82.3	101.1
27	84.3	85.2	84.1	85.6	101.0
29	85.6	87.2	83.4	81.2	101.5
31	84.1	84.8	84.0	81.3	100.8

## MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

Tablas 4a, 4b y 4c. Rango de concentraciones de elementos  
obtenido por análisis cualitativo realizado en microscopio  
electrónico de pastas de cemento.

Tabla 4a. Muestras de pasta de cemento sin aditivo, patrón.

Elemento	Intervalo de concentración (%)
Ca	80.41 --> 84.84
Si	9.50 --> 13.63
S	1.01 --> 2.81
Al	1.25 --> 1.59
K	0.25 --> 4.22
Fe	0.52 --> 0.89

Tabla 4b. Rango de concentraciones de elementos obtenido por análisis cualitativo realizado en microscopio electrónico de pastas de cemento con resina y pastas de cemento con formaldehído.

Elemento	Intervalo de concentración (%)
Ca	75.42 --> 85.31
Si	8.07 --> 15.56
S	0.13 --> 5.50
Al	0.01 --> 1.55
K	2.13 --> 5.74
Fe	0.05 --> 1.08

Tabla 4c. Rango de concentraciones de elementos obtenido por análisis cualitativo realizado en microscopio electrónico de pastas de cemento con gluconato de sodio y  $\text{NaNO}_2$ .

Elemento	Intervalo de concentración (%)
Ca	81.36 --> 86.05
Si	8.91 --> 13.86
S	0.04 --> 4.15
Al	0.21 --> 1.40
K	0.43 --> 5.03
Fe	0.15 --> 1.59

Tabla 5a. Potencial de corrosión en mortero sin aditivo,  
a/c=0.4.  
E (volts)

Día	Patrón D1	Patrón D2	Patrón S1	Patrón S2
1	-291.0	-258.9	-147.5	-116.5
2*	-284.0	-263.4	-143.9	-121.7
3	-282.4	-259.0	-118.4	-116.7
4	-273.0	-242.8	-25.6	-0.6
5	-251.6	-224.2	-60.9	-56.3
6	-256.6	-228.0	-94.6	-73.9
7	-261.0	-227.1	+47.4	-82.4
8	-260.8	-225.3	+22.0	-86.6
9*	-266.1	-234.7	-227.6	-271.6
10	-266.6	-242.6	-145.0	-82.0
11*	-245.2	-221.8	-180.2	-124.8
12*	-233.0	-221.0	-160.3	-158.2
13	-242.8	-246.0	-82.0	-47.1
14	-232.2	-203.8	-83.2	+17.0
15	-234.7	-232.0	-55.2	+31.0
16	-220.0	-220.5	+80.6	+96.8
17	-239.6	-228.3	+39.4	+60.5
18	-217.1	-189.9	+29.3	+34.6
19*	-216.1	-179.0	-192.8	-113.4
20	-284.2	-249.8	-123.6	-35.0
21*	-272.6	-236.5	-267.1	-264.6
22*	-283.2	-235.4	-307.5	-275.6
23	-245.7	-232.6	-199.2	+4.9
24*	-225.5	-221.7	-196.4	-220.3
25*	-194.2	-218.4	-214.5	-139.8
26	-217.4	-201.8	-99.2	-46.1
27	-212.4	-214.8	+160.8	+68.1
28*	-229.3	-220.5	-305.0	-246.6
29*	-202.4	-184.5	-278.2	-250.7
30	-213.8	-184.9	-20.0	+13.7
31*	-225.2	-210.0	-306.0	-223.2
32*	-229.8	-198.7	-285.0	-193.8
33*	-225.7	-206.1	-163.5	-139.2
35*	-233.5	-204.4	-258.2	-212.8
37	-215.8	-189.6	-69.0	-176.5
39	-216.8	-196.5	-7.5	+55.3
41	-212.3	-193.4	+74.5	+98.7
43	-204.3	-184.9	+26.0	+142.1
45*	-195.4	-175.9	-305.5	-264.5
47	-198.2	-177.0	-210.1	-226.0
49*	-185.5	-174.1	-317.9	-250.4
51*	-148.8	-188.0	-307.2	-264.0
53	-175.8	-145.2	+21.2	+66.0
55*	-199.6	-191.0	-277.8	-262.1
57	-182.0	-168.2	-106.5	-61.8
59	-200.0	-172.5	-5.9	+5.5
61*	-176.7	-182.8	-263.9	-271.7
63	-185.1	-161.5	-13.6	+9.1

Nota: La probeta con las varillas decapadas estuvo en cámara de curado. La probeta con varillas sin decapar estuvo a la intemperie. El asterisco (\*) indica los días en los que la medición se hizo con la probeta húmeda.

Tabla 5b. Potencial de corrosión en mortero con resina, a/c= 0.4.

	E (volts)			
Día	Resina D1	Resina D2	Resina S1	Resina S2
1	-301.4	-259.2	-136.6	-31.7
2*	-278.5	-270.9	-93.9	-57.9
3	-258.6	-352.4	-64.4	-17.7
4	-268.0	-285.0	-34.2	-2.7
5	-238.7	-259.0	-9.3	-9.3
6	-268.0	-271.6	-25.7	-25.3
7	-262.6	-294.0	+23.4	+28.6
8	-266.2	-294.8	+20.8	+36.8
9*	-283.6	-275.2	-23.8	-24.6
10	-274.4	-275.8	+9.9	+56.1
11*	-243.0	-242.0	-22.7	+27.0
12*	-287.1	-269.0	-239.4	-4.3
13	-292.7	-281.7	-7.5	+33.3
14	-247.4	-258.0	+93.2	+102.2
15	-276.6	-254.6	+88.6	+44.3
16	-285.4	-271.7	+137.7	+85.1
17	-288.4	-281.3	+126.7	+97.4
18	-277.6	-286.2	+48.3	+57.1
19*	-273.7	-263.2	+5.4	+30.9
20	-268.8	-247.6	-43.8	+66.8
21*	-273.6	-265.7	-140.5	+16.3
22*	-268.1	-259.0	-293.6	-55.4
23	-259.6	-244.4	-80.4	+89.2
24*	-262.2	-245.4	-170.6	-49.5
25*	-256.7	-252.1	-97.8	+27.3
26	-280.9	-269.9	-69.4	+34.8
27	-277.1	-264.8	+51.4	+93.3
28*	-241.4	-241.5	-247.3	+73.8
29*	-258.2	-250.1	-230.4	-268.2
30	-254.7	-256.7	-43.2	-10.7
31*	-274.2	-261.7	-78.0	-141.5
32*	-281.0	-264.0	-93.0	-151.5
33*	-267.5	-263.4	-96.6	-94.7
35*	-265.9	-252.7	-39.7	-81.2
37	-254.3	-251.6	+33.0	+8.3
39	-247.7	-252.4	+102.5	+88.6
41	-249.2	-234.9	+70.8	+102.1
43	-249.3	-239.3	+150.8	+168.0
45*	-282.1	-251.1	-206.0	-254.3
47	-266.7	-211.9	+5.0	-65.6
49*	-271.1	-245.3	-204.4	-152.9
51*	-250.2	-217.1	-166.3	-126.9
53	-234.5	-185.2	+50.0	+69.0
55*	-272.2	-235.6	-206.2	-161.2
57	-289.7	-230.3	-63.9	-2.0
59	-279.3	-250.1	+14.2	-31.3
61*	-248.2	-226.9	-126.0	-94.6
63	-268.9	-242.3	+46.6	+27.7

Nota: La probeta con las varillas decapadas estuvo en cámara de curado. La probeta con varillas sin decapar estuvo a la intemperie.

\* se refiere a los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 5c. Potencial de corrosión en mortero con  $\text{NaNO}_2$ , a/c= 0.4.

E (volts)				
Día	Nitrito D1	Nitrito D2	Nitrito S1	Nitrito S2
1	-248.8	-245.1	-173.2	-125.8
2*	-252.9	-250.9	-143.7	-109.2
3	-245.9	-245.7	-121.2	-96.4
4	-241.3	-241.4	-69.7	-43.4
5	-227.5	-230.3	-101.4	-75.8
6	-240.0	-237.0	-107.6	-97.3
7	-355.2	-205.1	-109.5	-76.9
8	-252.0	-246.0	-60.4	-47.4
9*	-243.7	-243.5	-43.0	-39.8
10	-243.7	-246.5	-110.9	-97.4
11*	-223.2	-229.3	-135.8	-115.6
12*	-227.1	-227.6	-131.8	-150.2
13	-247.8	-246.5	-125.2	-110.3
14	-242.0	-239.6	-89.2	-75.4
15	-233.3	-232.9	-27.3	-220.7
16	-226.6	-229.5	+5.3	+7.3
17	-230.4	-226.5	+45.6	+53.5
18	-216.5	-218.7	-17.2	-9.7
19*	-209.8	-213.1	-92.5	-85.0
20	-207.2	-208.2	-70.4	-63.0
21*	-226.4	-220.5	-139.3	-169.4
22*	-227.0	-221.7	-101.1	-85.2
23	-228.4	-223.9	-221.3	-48.9
24*	-217.2	-215.5	-76.9	-64.6
25*	-213.0	-207.8	-77.0	-60.0
26	-225.0	-217.1	-9.0	-2.1
27	-217.7	-212.0	-72.8	-44.8
28*	-214.1	-207.0	-139.1	-137.2
29*	-211.5	-200.8	-121.4	-123.0
30	-210.4	-200.5	-53.6	-138.1
31*	-193.3	-205.0	-115.6	-89.8
32*	-199.5	-200.0	-87.0	-119.5
33*	-214.8	-206.9	-58.6	-40.1
35*	-131.8	-185.5	-49.9	-46.5
37	-204.5	-197.5	+38.2	+52.0
39	-217.5	-191.5	+36.2	+66.0
41	-204.0	-196.5	+37.3	+109.8
43	-203.0	-200.5	+158.1	+159.1
45*	-210.1	-205.1	-155.1	-142.6
47	-145.1	-214.6	-62.1	-45.9
49*	-207.5	-197.5	-137.1	-167.1
51*	-186.2	-177.2	-120.7	-177.5
53	-175.4	-174.5	+100.6	-123.5
55*	-203.6	-198.4	-158.0	-113.9
57	-204.1	-191.7	+8.1	+34.5
59	-196.5	-184.1	+9.1	-21.8
61*	-197.7	-207.3	-206.0	-167.3
63	-185.0	-178.3	+84.3	+96.6

Nota: La probeta con las varillas decapadas estuvo en cámara de curado. La probeta con varillas sin decapar estuvo a la intemperie.

\* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 5d. Potencial de corrosión en mortero sin aditivo, a/c=0.4.

Día	E (volts)			
	Patrón 1D	Patrón 1S	Patrón 2D	Patrón 2S
1	-251.0	-377.0	-413.0	-377.0
2	-259.0	-297.8	-404.8	-327.8
3*	-264.8	-296.2	-425.8	-346.0
4	-260.4	-272.2	-434.4	-311.2
5*	-260.0	-287.9	-415.0	-319.4
6	-256.4	-278.0	-387.0	-338.4
7*	-383.6	-289.0	-415.4	-303.7
8	-283.4	-277.5	-352.3	-308.2
9	-271.4	-275.4	-316.0	-256.4
10	-265.0	-265.9	-338.7	-269.6
11	-263.7	-258.9	-332.0	-280.8
12	-268.7	-254.9	-297.8	-240.4
13	-265.0	-261.1	-217.2	-239.8
14*	-274.3	-266.0	-339.9	-342.1
15	-271.6	-266.5	-341.6	-304.5
16*	-283.0	-253.9	-358.1	-269.0
17*	-279.9	-258.2	-176.6	-250.0
18	-302.4	-270.7	-116.2	-172.0
19	-281.4	-246.4	-90.0	-123.4
20	-276.2	-250.3	-51.4	-105.5
21	-271.0	-251.3	-83.0	-128.9
22	-266.4	-257.8	+12.1	-49.4
23	-252.3	-235.1	-15.8	-81.4
24*	-244.0	-232.8	-178.3	-220.9
25	-237.9	-221.7	+66.3	-146.7
26*	-246.7	-220.4	-297.9	-309.0
27*	-251.2	-220.4	-232.2	-302.5
28	-482.3	-286.5	+19.3	-46.5
29*	-317.8	-237.0	-149.6	-170.5
30*	-237.6	-209.5	-163.6	-232.6
31	-238.5	-214.2	-40.8	-74.8
32	-232.8	-202.8	+58.8	-47.8
34*	-221.5	-204.7	-188.2	-264.0
36*	-222.2	-212.8	-197.0	-270.9
38*	-220.4	-220.4	-178.7	-136.5
40*	-229.6	-220.5	-222.5	-276.1
42	-229.4	-216.5	-3.9	-39.5
44	-220.2	-215.0	-7.5	-161.0
46	-211.9	-207.1	+152.3	+83.1
48	-223.2	-217.7	+183.5	+125.3
50*	-212.3	-192.8	-239.5	-273.9
52	-242.9	-214.7	-162.9	-166.1
54*	-213.8	-202.8	-252.0	-327.5
56*	-205.3	-194.9	-243.6	-327.4
58	-198.3	-199.0	+112.2	+36.5
60	-200.0	-206.5	-242.9	-291.6
62	-202.5	-203.1	+53.2	-3.0
64	-195.6	-193.5	+33.0	-8.3

Nota: La probeta 1 (varillas decapada y sin decapar) se mantuvo en cámara de curado. La probeta 2 estuvo a la intemperie.

\* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 5e. Potencial de corrosión en mortero con resina, a/c= 0.4.

E (volts)				
Día	Resina 1D	Resina 1S	Resina 2D	Resina 2S
1	-418.3	-486.6	-387.5	-356.4
2	-414.7	-340.2	-387.5	-356.4
3*	-398.8	-319.7	-406.4	-299.0
4	-353.2	-363.2	-373.6	-210.3
5*	-362.2	-291.6	-342.2	-199.4
6	-377.2	-348.2	-289.0	-152.8
7*	-366.2	-370.3	-277.8	-125.4
8	-368.6	-277.2	-224.2	-92.2
9	-354.4	-281.8	-134.2	-41.6
10	-351.6	-265.0	-178.5	-62.1
11	-359.8	-287.2	-211.6	-65.5
12	-375.5	-296.2	-186.2	-24.8
13	-368.3	-290.9	-365.4	-152.2
14*	-368.0	-263.5	-169.4	-161.7
15	-371.7	-290.7	-134.6	-70.2
16*	-360.6	-271.2	-152.0	-110.5
17*	-368.2	-280.0	-116.1	-113.5
18	-365.7	-341.7	-118.1	-57.0
19	-353.8	-271.0	-66.5	+31.6
20	-349.1	-316.1	-27.0	+59.9
21	-331.5	-260.0	-24.3	+158.3
22	-324.5	-246.5	+66.8	+199.4
23	-319.2	-257.3	+26.0	+114.0
24*	-311.3	-247.1	+33.1	-90.9
25	-298.1	-243.1	+8.0	+95.9
26*	-320.2	-357.6	-120.9	-96.6
27*	-316.4	-354.7	-178.7	-140.3
28	-330.2	-264.5	+3.5	-25.5
29*	-319.2	-260.2	-93.7	-60.0
30*	-305.0	-335.2	-52.7	-15.2
31	-295.1	-259.1	-63.8	+15.5
32	-301.8	-242.0	+64.0	+171.0
34*	-300.0	-254.8	-105.7	-255.7
36*	-261.2	-250.5	-150.9	-197.5
38*	-287.4	-260.6	-95.3	+17.3
40*	-296.4	-274.1	-120.6	-60.3
42	-274.6	-243.1	-176.0	-7.4
44	-263.7	-244.3	+108.0	-32.5
46	-262.1	-243.5	+85.6	+165.5
48	-273.7	-253.7	+204.9	+47.4
50*	-260.7	-243.1	-192.2	-287.4
52	-238.4	-242.7	-100.7	-91.0
54*	-249.4	-255.8	-333.4	-170.5
56*	-235.7	-236.2	-310.5	-147.0
58	-229.7	-224.4	-18.3	+34.8
60	-235.7	-232.5	-160.2	-295.3
62	-260.3	-242.1	-27.9	-13.1
64	-234.0	-240.0	+21.6	-7.7

Nota: La probeta 1 estuvo en cámara de curado. La probeta 2 estuvo a la intemperie.

\* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 5f. Potencial de corrosión en mortero con  $\text{NaNO}_2$ , a/c= 0.4.

E (volts)				
Día	Nitrito 1D	Nitrito 1S	Nitrito 2D	Nitrito 2S
1	-295.2	-214.2	-304.6	-356.8
2	-269.2	-221.0	-302.2	-524.2
3*	-259.9	-222.6	-243.0	-438.5
4	-266.1	-284.0	-261.4	-303.3
5*	-264.8	-234.0	-241.2	-290.1
6	-264.4	-244.4	-253.1	-295.0
7*	-256.0	-292.0	-214.8	-288.6
8	-253.3	-244.5	-209.6	-335.5
9	-255.8	-256.8	-173.7	-197.5
10	-257.0	-263.0	-211.0	-364.2
11	-246.3	-260.4	-204.9	-228.0
12	-244.5	-253.8	-195.2	-197.3
13	-254.8	-290.6	-183.8	-163.4
14*	-246.8	-172.9	-123.0	-267.7
15	-255.4	-323.0	-234.0	-361.4
16*	-239.6	-268.0	-182.3	-286.1
17*	-234.1	-273.4	-220.3	-213.4
18	-259.1	-296.2	-210.1	-318.7
19	-244.8	-286.6	-221.0	-282.4
20	-242.7	-277.0	-109.2	-218.0
21	-225.7	-264.7	-118.6	-232.4
22	-240.6	-303.9	-205.5	-49.4
23	-226.9	-290.7	-96.7	-73.8
24*	-219.1	-283.2	-196.9	-281.0
25	-224.4	-287.5	-119.0	-173.1
26*	-223.2	-281.5	-144.8	-222.3
27*	-225.4	-284.2	-144.4	-223.2
28	-229.0	-292.6	-73.5	-109.3
29*	-167.3	-276.8	-130.1	-145.2
30*	-199.0	-167.2	-123.5	-165.2
31	-216.1	-285.2	-59.6	-147.5
32	-202.2	-267.1	-10.0	-46.0
34*	-200.0	-267.2	-124.1	-186.6
36*	-204.2	-292.4	-124.4	-146.9
38*	-208.1	-266.6	-95.5	-148.6
40*	-206.3	-292.3	-100.9	-211.7
42	-211.7	-291.6	-37.5	-124.0
44	-208.7	-282.7	-46.7	-131.9
46	-197.9	-283.9	-60.5	+49.3
48	-203.7	-284.4	+65.7	+51.1
50*	-202.1	-280.3	-129.3	-171.9
52	-172.5	-281.3	-215.0	-65.3
54*	-192.4	-176.8	-112.7	-134.8
56*	-173.1	-267.0	-80.5	-152.4
58	-179.5	-268.5	+29.8	+5.8
60	-180.2	-270.4	-123.0	-237.4
62	-182.5	-272.7	-7.9	-7.6
64	-172.8	-268.6	+61.5	+64.8

Nota: La probeta 1 se mantuvo en cámara de curado. La probeta 2 estuvo a la intemperie.

\* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 6a. Potencial de corrosión compensado en mortero sin aditivo, a/c= 0.4.

DÍA	Patrón D1	Patrón D2	Patrón S1	Patrón S2
			Ecomp (volts)	
1	-270.2	-239.8	-139.9	-110.5
2*	-264.8	-241.6	-136.7	-122.2
3	-255.0	-237.1	-111.9	-111.5
4	-250.6	-219.8	-11.3	-9.9
5	-227.9	-196.8	-50.9	-43.6
6	-244.2	-204.2	-93.6	-71.9
7	-233.3	-202.3	-31.9	-68.9
8	-238.0	-100.5	-8.2	-56.7
9*	-239.9	-209.5	-220.0	-266.7
10	-241.6	-215.8	-131.9	-71.8
11*	-217.9	-194.0	-174.0	-117.3
12*	-205.7	-192.2	-145.5	-138.5
13	-213.9	-218.0	-60.4	-33.0
14	-202.4	-175.0	-59.4	+0.8
15	-205.6	-203.4	-16.2	-0.4
16	-191.1	-191.3	+37.1	+59.0
17	-210.2	-197.3	-34.0	-4.8
18	-187.1	-156.7	-39.1	+2.4
19*	-190.7	-149.0	-181.6	-104.0
20	-267.3	-221.8	-93.8	-22.2
21*	-256.3	-206.1	-260.9	-259.2
22*	-246.0	-203.6	-297.4	-271.6
23	-221.5	-200.9	-180.9	-9.8
24*	-196.6	-189.5	-185.6	-213.9
25*	-161.5	-184.8	-204.5	-132.4
26	-188.6	-165.6	-78.6	-29.3
27	-181.6	-178.4	+126.4	+35.0
28*	-197.1	-183.0	-294.7	-255.6
29*	-168.9	-146.7	-269.8	-243.7
30	-179.5	-146.8	+1.4	-9.1
31*	-191.8	-171.9	-286.3	-215.3
32*	-198.0	-159.1	-277.0	-185.2
33*	-191.6	-167.3	-149.9	-126.0
35*	-200.1	-162.2	-251.2	-205.6
37	-179.6	-149.8	-43.0	-147.2
39	-180.6	-154.4	+23.2	+25.6
41	-169.3	-151.3	+0.3	+23.8
43	-163.5	-140.8	-63.3	-50.2
45*	-145.8	-131.7	-294.1	-256.9
47	-158.9	-130.0	-203.3	-209.1
49*	-144.9	-124.1	-305.2	-241.7
51*	-105.0	-142.9	-295.6	-256.2
53	-131.8	-93.8	-31.4	+23.8
55*	-156.3	-138.9	-264.9	-255.6
57	-283.7	-114.0	-69.8	-23.2
59	-160.6	-121.0	-0.2	-19.4
61*	-133.1	-125.3	-249.8	-263.6
63	-138.7	-103.5	+28.0	-18.3

Nota: Las condiciones de las probetas son las mismas que en las listas de potenciales no compensados.

\* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 6b. Potencial de corrosión compensado en mortero con resina, a/c= 0.4.

Ecomp (volts)				
Día	Resina D1	Resina D2	Resina S1	Resina S2
1	-287.2	-244.9	-126.7	-25.7
2*	-261.2	-254.7	-84.9	-52.0
3	-240.5	-333.2	-51.0	-7.5
4	-249.3	-267.4	-30.8	-7.5
5	-219.4	-241.7	-12.5	-7.3
6	-248.7	-254.2	-18.7	-4.3
7	-244.9	-276.8	-19.7	-10.6
8	-243.8	-275.8	-32.8	-8.4
9*	-264.9	-256.1	-16.5	-18.8
10	-255.8	-255.2	-27.1	-14.9
11*	-222.1	-220.2	-1.9	-15.6
12*	-266.6	-247.2	-175.5	+60.1
13	-271.3	-260.3	+50.8	-27.3
14	-222.8	-238.2	+44.0	+55.4
15	-254.7	-232.6	+24.6	-29.5
16	-263.4	-248.7	+91.5	+23.2
17	-265.1	-258.8	+49.1	+25.7
18	-253.2	-262.9	+23.6	-12.0
19*	-249.7	-239.0	-18.9	-20.1
20	-244.6	-222.8	-24.6	-21.2
21*	-247.5	-239.7	-126.8	+0.1
22*	-241.2	-233.0	-281.0	-30.1
23	-233.9	-218.2	-68.1	+48.9
24*	-236.0	-218.4	-159.1	-8.4
25*	-231.6	-223.8	-78.6	-25.3
26	-251.7	-238.2	-52.9	-14.9
27	-250.7	-235.9	+8.2	+31.3
28*	-201.9	-212.1	-227.0	-283.2
29*	-229.7	-218.6	-213.3	-205.2
30	-226.5	-225.6	-25.9	+59.3
31*	-245.4	-230.3	-57.4	-81.5
32*	-250.8	-228.0	-77.0	-87.1
33*	-237.5	-232.0	-69.8	-26.3
35*	-234.3	-222.5	-16.7	-38.0
37	-223.2	-215.9	-34.3	-34.0
39	-215.7	-220.6	+32.7	+23.5
41	-217.0	-202.2	+5.4	+39.9
43	-215.6	-206.2	+63.4	+87.6
45*	-227.3	-216.5	-112.8	-165.6
47	-233.0	-177.8	-9.1	-14.3
49*	-233.6	-208.4	-199.8	-85.6
51*	-210.4	-180.9	-146.3	-58.5
53	-95.9	-146.4	-58.0	-51.2
55*	-228.8	-194.9	-176.4	-131.7
57	-226.7	-190.8	-10.1	+53.7
59	-239.3	-208.0	-76.1	+30.0
61*	-205.9	-183.4	-133.3	-38.6
63	-224.9	-199.8	-1.2	-23.0

Nota: \* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 6c. Potencial de corrosión compensado en mortero con  
 $\text{NaNO}_2$ , a/c= 0.4.  
 Ecomp (volts)

Día	Nitrito D1	Nitrito D2	Nitrito S1	Nitrito S2
1	-240.6	-230.7	-168.2	-122.0
2*	-244.5	-237.5	-140.6	-106.4
3	-237.2	-232.7	-116.0	-91.4
4	-231.9	-227.8	-63.0	-37.7
5	-213.1	-212.8	-96.0	-70.8
6	-230.7	-222.4	-101.4	-90.8
7	-345.8	-190.4	-101.6	-67.7
8	-232.2	-232.6	-42.4	-35.8
9*	-233.3	-229.0	-37.7	-35.2
10	-231.7	-231.3	-105.5	-90.6
11*	-212.6	-211.7	-131.8	-109.7
12*	-216.0	-208.6	-124.8	-143.2
13	-236.6	-229.3	-117.6	-101.3
14	-230.8	-223.5	-80.2	-66.4
15	-222.1	-214.6	-15.0	-205.0
16	-215.3	-209.1	-7.7	-11.7
17	-218.7	-208.8	+26.4	-28.8
18	-205.7	-200.7	-2.0	+15.0
19*	-197.8	-190.2	-86.8	-79.6
20	-194.6	-189.6	-63.6	-54.4
21*	-213.9	-194.8	-135.7	-166.0
22*	-213.8	-203.0	-96.7	-81.4
23	-215.1	-203.1	-205.0	-38.3
24*	-199.0	-191.0	-71.2	-60.0
25*	-199.4	-183.1	-72.2	-55.3
26	-210.7	-195.3	-1.7	-8.2
27	-203.5	-187.2	-57.1	-29.0
28*	-199.7	-184.2	-132.5	-132.0
29*	-196.5	-175.4	-115.3	-116.5
30	-195.8	-178.3	-34.9	-125.9
31*	-178.5	-181.4	-110.1	-85.5
32*	-183.7	-175.4	-80.0	-111.8
33*	-198.5	-178.1	-50.5	-34.0
35*	-116.1	-176.3	-39.3	-41.5
37	-188.6	-172.5	+25.0	+34.1
39	-202.2	-166.2	+23.4	+52.0
41	-187.4	-170.6	+7.3	+74.3
43	-186.1	-175.4	+112.1	+89.7
45*	-193.0	-176.8	-148.4	-136.7
47	-127.7	-189.2	-52.8	-32.2
49*	-189.6	-164.5	-130.1	-160.9
51*	-167.4	-147.6	-114.3	-172.1
53	-154.8	-140.5	+84.0	-105.3
55*	-183.2	-161.1	-149.3	-107.3
57	-187.6	-150.8	+0.9	+17.1
59	-175.7	-154.5	-4.7	-10.4
61*	-177.7	-174.4	-196.0	-160.1
63	-164.2	-146.1	+67.9	+81.5

Nota: \* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 6d. Potencial de corrosión compensado en mortero sin aditivo, a/c= 0.4.

	Ecomp (volts)			
Día	Patrón 1D	Patrón 1S	Patrón 2D	Patrón 2S
1	-258.3	-374.4	-409.9	-367.0
2	-254.6	-293.6	-400.9	-314.5
3*	-259.9	-290.4	-424.6	-341.8
4	-255.0	-266.8	-431.2	-304.9
5*	-259.2	-281.8	-411.6	-314.8
6	-249.2	-270.6	-383.2	-331.6
7*	-377.5	-281.3	-412.6	-298.5
8	-276.4	-267.1	-346.5	-288.7
9	-261.4	-264.6	-310.1	-242.1
10	-256.9	-255.2	-331.5	-260.4
11	-255.9	-250.6	-326.5	-266.1
12	-259.7	-243.7	-290.4	-211.0
13	-259.0	-251.7	-197.4	-210.9
14*	-267.7	-256.9	-335.9	-322.7
15	-266.5	-255.0	-334.8	-291.4
16*	-277.0	-293.9	-354.1	-261.8
17*	-272.6	-247.6	-171.0	-234.8
18	-294.2	-259.9	-107.4	-148.4
19	-272.2	-235.8	-81.4	-99.4
20	-266.9	-239.6	-38.2	-60.1
21	-261.0	-238.6	-64.5	-70.7
22	-246.9	-245.8	-9.8	-36.8
23	-242.0	-222.7	+3.0	-28.6
24*	-233.6	-220.1	-170.2	-202.8
25	-226.2	-209.8	+54.2	-118.4
26*	-234.9	-208.1	-293.0	-297.6
27*	-238.8	-207.5	-227.4	-294.3
28	-471.8	-272.5	+6.0	-7.7
29*	-309.3	-223.6	-141.8	-154.1
30*	-223.9	-193.1	-157.4	-216.4
31	-227.0	-197.8	-27.9	-39.7
32	-220.4	-186.6	+29.0	-16.0
34*	-207.6	-187.6	-182.0	-247.0
36*	-208.4	-194.8	-190.4	-251.6
38*	-206.1	-202.1	-169.8	-112.8
40*	-214.0	-204.0	-215.1	-263.7
42	-214.1	-198.0	+0.9	-29.1
44	-205.9	-194.7	+6.7	-122.2
46	-195.6	-186.3	+124.0	-18.6
48	-206.2	-197.3	+168.8	-30.7
50*	-195.6	-171.0	-232.2	-253.3
52	-224.9	-195.3	-151.6	-142.0
54*	-195.3	-180.2	-244.4	-308.6
56*	-185.9	-172.6	-236.0	-313.0
58	-177.9	-173.8	-7.8	-37.4
60	-179.0	-180.7	-235.6	-276.1
62	-181.9	-176.5	+30.1	+55.6
64	-173.7	-167.8	+15.0	+28.6

Nota: \* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 6e. Potencial de corrosión compensado en mortero con resina, a/c= 0.4.

Día	Resina 1D	Resina 1S	Resina 2D	Resina 2S
1	-414.7	-445.1	-380.6	-343.4
2	-407.9	-332.4	-380.6	-343.4
3*	-388.6	-303.7	-404.1	-296.4
4	-331.6	-345.2	-369.4	-204.0
5*	-351.2	-387.6	-337.2	-193.0
6	-365.6	-334.4	-283.6	-145.8
7*	-354.8	-329.5	-269.4	-117.2
8	-355.7	-257.2	-213.3	-75.2
9	-340.6	-264.9	-120.0	-20.0
10	-333.0	-268.7	-165.3	-37.2
11	-345.0	-270.2	-194.2	-40.8
12	-361.1	-277.6	-164.4	+2.4
13	-353.9	-244.1	-340.1	-130.6
14*	-352.2	-265.1	-148.4	-148.1
15	-355.4	-270.7	-113.6	-58.9
16*	-351.7	-251.2	-131.2	-90.7
17*	-351.0	-259.1	-83.2	-70.9
18	-349.0	-262.8	-89.6	-9.0
19	-336.2	-245.6	-46.1	-8.6
20	-331.3	-296.1	-1.7	-0.6
21	-314.5	-237.7	-6.8	+108.0
22	-306.4	-224.4	+4.2	-161.8
23	-300.1	-233.4	-15.5	+45.5
24*	-291.6	-221.3	-0.6	-52.5
25	-278.3	-218.0	-30.7	-30.6
26*	-299.7	-330.0	-101.8	-83.9
27*	-295.1	-327.1	-168.1	-119.0
28	-309.0	-238.2	-128.0	-22.1
29*	-297.0	-232.0	-56.2	-20.9
30*	-284.0	-304.4	-15.3	+25.4
31	-272.0	-230.5	-31.8	-56.1
32	-278.5	-210.7	+49.6	+106.0
34*	-276.6	-221.9	-50.2	-203.3
36*	-256.6	-215.3	-132.5	-145.4
38*	-261.0	-226.9	-44.7	-49.9
40*	-271.2	-240.3	-57.0	-38.9
42	-247.2	-207.8	-104.7	-164.9
44	-236.2	-208.7	+16.8	+32.5
46	-234.2	-206.3	+8.1	+76.5
48	-244.3	-215.1	+120.7	-38.0
50*	-230.2	-204.3	-167.0	-213.9
52	-198.5	-203.2	-78.5	-53.0
54*	-216.7	-213.6	-283.6	-151.2
56*	-206.1	-192.3	-284.3	-134.4
58	-194.3	-178.9	+1.9	-25.8
60	-202.4	-184.1	-151.4	-268.8
62	-223.6	-192.7	+27.3	-0.2
64	-196.0	-200.0	+6.1	+7.8

Nota: \* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.

Tabla 6f. Potencial de corrosión compensado en mortero con  
 $\text{NaNO}_2$ , a/c= 0.4.  
 Ecomp (volts)

Día	Nitrito 1D	Nitrito 1S	Nitrito 2D	Nitrito 2S
1	-290.9	-208.7	-302.5	-351.5
2	-262.4	-213.8	-289.4	-518.4
3*	-251.7	-214.4	-242.1	-437.5
4	-257.5	-275.4	-258.7	-299.1
5*	-253.3	-214.2	-239.2	-287.6
6	-253.6	-234.2	-250.1	-288.9
7*	-245.1	-251.2	-212.8	-286.2
8	-245.6	-231.0	-206.3	-330.3
9	-240.9	-244.6	-169.2	-191.5
10	-240.9	-248.3	-207.0	-361.1
11	-232.5	-248.2	-200.7	-221.4
12	-228.7	-237.1	-187.4	-186.6
13	-241.4	-277.4	-174.6	-138.0
14*	-232.7	-258.7	-120.6	-264.2
15	-240.3	-307.1	-228.5	-355.0
16*	-224.3	-252.8	-180.0	-282.4
17*	-217.5	-257.7	-215.7	-206.0
18	-243.8	-279.5	-203.7	-308.0
19	-227.4	-269.8	-214.8	-269.8
20	-225.3	-260.0	-100.3	-193.8
21	-206.7	-248.1	-105.2	-204.7
22	-222.1	-287.6	-188.5	-11.3
23	-206.9	-273.3	-80.1	-36.8
24*	-200.0	-263.4	-191.3	-268.4
25	-203.9	-268.7	-112.2	-159.6
26*	-201.8	-262.0	-141.5	-215.5
27*	-202.9	-263.6	-141.7	-216.1
28	-206.8	-271.8	-65.5	-93.8
29*	-142.2	-255.8	-125.9	-137.8
30*	-175.7	-245.1	-119.1	-158.2
31	-192.9	-261.6	-51.2	-132.1
32	-177.2	-243.9	+17.2	-33.3
34*	-174.6	-241.0	-120.6	-178.6
36*	-176.6	-270.2	-120.3	-144.3
38*	-180.3	-240.9	-88.2	-135.7
40*	-178.3	-265.4	-96.0	-205.5
42	-172.1	-264.9	-27.5	-103.3
44	-179.5	-254.9	-33.1	-110.6
46	-166.6	-244.4	-40.8	+5.1
48	-170.9	-251.9	+29.5	-33.8
50*	-171.0	-247.2	-124.7	-163.9
52	-136.9	-249.0	-205.5	-45.8
54*	-155.3	-140.6	-107.7	-125.8
56*	-136.6	-229.4	-75.9	-144.6
58	-139.9	-231.3	-115.0	-16.8
60	-137.5	-230.6	-118.0	-232.9
62	-139.2	-231.4	+5.6	+20.8
64	-130.2	-228.0	+42.6	+42.2

Nota: \* indica los días que se trabajó con probetas húmedas.