



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROPUESTA DE MANUAL PARA INSPECCION DE OBRAS DAÑADAS POR CORROSION DE ARMADURAS

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERA QUIMICA PRESENTAN:

ISABEL ^{C. RISTINA} COMETT AMBRIZ
MAGDALENA PALI RODRIGUEZ



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.



EXAMENOS PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Yolanda Frías Ruiz
VOCAL: Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
SECRETARIO: Prof. Joan Genescá Llongueras
1er. SUPLENTE: Prof. Luis F. Farrera Gamboa
2do. SUPLENTE: Prof. Aurora De Los Angeles Ramos Mejía.

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Corrosión. Facultad de Química,
Edif. "D". Ciudad Universitaria.

ASESOR:

Dr. Joan Genescá Longueras.

SUSTENTANTES:

Isabel Cristina Comett Ambriz

Magdalena Palí Rodríguez

INDICE

	PAGINA
INTRODUCCION	I
CAPITULO I. GENERALIDADES	
1. CONCRETO	2
2. PAREJA ACERO-CONCRETO	7
3. ADHERENCIA DE LAS ESTRUCTURAS METALICAS DE REFUERZO AL CONCRETO	9
4. CORROSION DEL ACERO EMBEBIDO EN EL CONCRETO	11
5. MECANISMO DE LA CORROSION	13
6. PASIVACION	15
7. EL CONCRETO Y LA CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO	21
8. METODOS DE ESTUDIO DE LA CORROSION EN LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO	36
9. METODOS DE PROTECCION CONTRA LA CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO EN EL CONCRETO	39
CAPITULO II. INSPECCION Y DIAGNOSTICO	
PROTECCION ANTICORROSIVA DE LAS ARMADURAS	41
CAPITULO III. ENSAYOS	
A. LA RESISTENCIA MECANICA	50
B. POROSIDAD	58
PERMEABILIDAD	59
DENSIDAD	67
C. CONTENIDO DE CLORUROS	68
D. CARBONATACION	85
E. ATAQUE QUIMICO	96
F. CONTENIDO DE HUMEDAD EN EL CONCRETO	105
G. MEDIDA DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACION	111
H. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL ACERO EN SOLUCION SATURADA DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$	124
I. MONITOREO DEL POTENCIAL ELECTROQUIMICO	139

CAPITULO IV. NORMAS ASTM

C 150 - 89	ESPECIFICACION PARA EL CEMENTO PORTLAND	151
C 265 - 83	SULFATO DE CALCIO HIDRATADO EN EL MORTERO DE CEMENTO PORTLAND	162
C 563 - 84	METODO DE PRUEBA PARA SO ₃ OPTIMO EN CEMENTO PORTLAND	166
C 114 - 88	METODO PARA EL ANALISIS QUIMICO DEL CEMENTO	170
C 188 - 84	METODO DE PRUEBA PARA LA DENSIDAD DEL CEMENTO HIDRATADO	182
C 876 - 87	METODO DE PRUEBA PARA EL POTENCIAL DE MEDIA CELDA DEL CONCRETO CON ACERO DE REFUERZO RECUBIERTO	187

CAPITULO V. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES	201
--------------	-----

CAPITULO VI. APENDICE

TRATAMIENTO QUIMICO DEL ACERO DE REFUERZO CORROIDO DESPUES DE REMOVER EL CONCRETO CONTAMINADO CON CLORURO	206
---	-----

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA	245
--------------	-----

INTRODUCCION

INTRODUCCION

La corrosión forma parte de la vida cotidiana. Desgraciadamente, no sufrimos sus efectos hasta que éstos son visibles.

Un buen observador puede haber notado la presencia de manchas de herrumbre en las estructuras de concreto. Estas estructuras se encuentran reforzadas con varillas de acero para así obtener la resistencia mecánica adecuada en la estructura.

En condiciones normales no debe ocurrir nada que afecte a la estructura, debido a que el concreto es un medio compatible con el acero. Pero el concreto es un material discontinuo con una gran cantidad de poros, con lo que se vuelve un tanto permeable a líquidos y gases, siendo esto de gran importancia para el proceso de corrosión del acero de refuerzo. La herrumbre que se forma disminuye la sección original de la varilla y hace perder la adherencia inicial entre el acero y el concreto. A medida que se va formando herrumbre esta ejerce presión sobre el concreto que la rodea. Las fuerzas son de tal magnitud que provocan grietas que fragilizan el concreto. El proceso continua hasta que la herrumbre aparece sobre la superficie del concreto y se pueden observar las estructuras manchadas.

Debido a que cuando se observa la presencia de herrumbre, es evidente que el proceso de corrosión está muy avanzado, surgió la idea de una propuesta de manual para así poder contar con los conocimientos y pruebas necesarios para la prevención y control de la corrosión desde su inicio.

Desde la perspectiva de la certificación de materiales en que todo control debe estar basado en alguna norma, en este proyecto se toman en cuenta las normas ASTM en las que están apoyadas las pruebas.

En este sentido los objetivos de la presente tesis son:

Dar a conocer los principales conocimientos que se deben tener para comprender este fenómeno teórico práctico y proporcionar las principales pruebas que se realizan en las obras civiles para conocer el grado de corrosión, así como la mención de las normas ASTM en las que se basan dichas pruebas.

CAPITULO I

GENERALIDADES

En este capítulo presentamos los conceptos necesarios para una mejor comprensión del trabajo. La secuencia de dichos conceptos se muestra partiendo de lo más básico a lo más avanzado. De esta manera el lector podrá decidir en dónde empezará la consulta.

1. CONCRETO

También llamado hormigón, es un material sintético producido cuando el cemento se mezcla con agregados finos (arena), agregados gruesos (grava) y agua.

El uso al que se destina el concreto dicta la proporción de los componentes antes mencionados (relación agua/cemento y relación cemento/arena), como también el tipo de cemento y la dosificación de los agregados finos y gruesos.

La calidad requerida del cemento endurecido, la trabajabilidad del cemento fresco y la economía, son factores que usualmente se consideran en el diseño de la mezcla.

Actualmente es práctica común el uso de aditivos químicos para modificar las propiedades del concreto.

Debido a su constitución, el concreto contiene poros, algunos de ellos interconectados entre sí, que son de importancia crítica en el proceso de corrosión, ya que a través de ellos los agentes agresivos externos pueden penetrar por capilaridad o difusión hasta el acero de refuerzo.

CEMENTO.

Es el producto de la calcinación de una mezcla íntima de caliza (CaCO_3) y arcilla (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) en un horno rotatorio a temperatura de semifusión, aproximadamente 1500°C .

El producto de esta calcinación, llamado clinker, se muele con un pequeño porcentaje de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hasta un polvo fino. El cemento de mayor uso es el cemento Portland, aún cuando se fabrican otros tipos de cemento.

TIPOS DE CEMENTO.

Existen muchas clasificaciones para los tipos de cemento de acuerdo con las normas de cada país, pero la ASTM los clasifica de la siguiente manera:

CEMENTO PORTLAND. Existen cinco tipos de cemento Portland, que se diferencian en su composición química, finura, calor de hidratación, tiempo del desarrollo de la resistencia, tiempo de fraguado y contenido de aire (en mortero).

En la siguiente tabla se representan las proporciones típicas de las fases presentes en un cemento Portland:

	I	II	III	IV	V
Silicato tricálcico	51	46	58	26	39
Silicato dicálcico	25	32	16	54	43
Aluminato tricálcico	9	4	8	2	2
Ferrialuminato tetracálcico	8	12	8	12	8
Otras fases	7	6	10	6	8

CEMENTOS COMPUESTOS. Son mezclas íntimas de cemento Portland y puzolana (cemento tipo IP) y cemento Portland y escorias de alto horno (cemento tipo IS).

El cemento puzolánico está constituido de un 15-40% de puzolana en peso total de cemento y el cemento de escoria de alto horno contiene entre el 25 y el 65% en peso de escorias.

EL CEMENTO DE ESCORIA. (Tipo S) es una mezcla íntima de escoria de alto horno uniformemente granulada y cal hidratada. La cantidad de escoria granulada se agrega hasta en un 60% en peso del cemento. Por su característica de producir bajas resistencias se recomienda que el cemento de escoria sea mezclado con cemento Portland para fabricar concreto.

EL CEMENTO NATURAL. Es un producto obtenido de la calcinación de calizas y arcillas finamente divididas a una temperatura menor que la de descarbonatación. Dada la falta de uniformidad en sus propiedades no es recomendado para usarse en estructuras que requieran un control uniforme. El cemento natural es usualmente mezclado con cemento Portland para fabricar concreto.

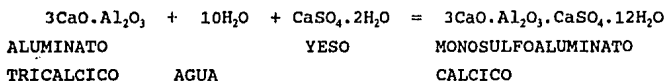
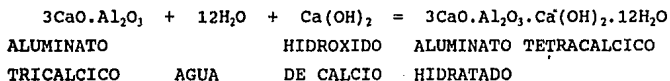
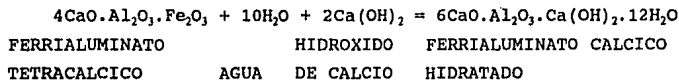
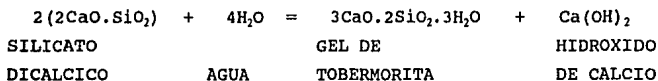
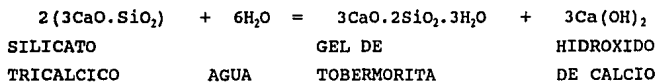
EL CEMENTO DE ALTA ALUMINA. Se originó por la necesidad de resistir el ataque de los sulfatos y es sumamente satisfactorio en este aspecto. Este cemento difiere mucho en composición y en algunas propiedades de los cementos Portland. El cemento de alta alúmina consta de partes iguales de alúmina y cal, de aproximadamente 40% de cada una, con algunos óxidos de hierro y una cantidad ligeramente mayor del 8% de sílice.

LOS CEMENTOS EXPANSIVOS. Son aquellos que aumentan su volumen en sus primeros días de vida, obteniéndose una forma de concreto preesforzado al restringir esta expansión por medio de acero de refuerzo. La expansión es debida a la formación de un sulfoaluminato de calcio hidratado (estringita).

HIDRATACION DEL CEMENTO.

Una de las características más importantes del cemento Portland es la de ser un cemento hidráulico, esto es, que las fases del cemento reaccionan químicamente con el agua dando lugar a productos de hidratación insolubles responsables del fraguado, del endurecimiento y del desarrollo de la resistencia mecánica aún estando sumergido en agua.

Los productos de hidratación incluyen el silicato de calcio hidratado (gel de tobermorita), Ca(OH)_2 , y otras fases hidratadas como se presentan a continuación:



Cabe hacer notar que un producto de la hidratación del cemento es el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual confiere al concreto un medio de alta alcalinidad, necesaria para pasivar las estructuras de acero de refuerzo.

ADITIVOS.

Son compuestos químicos, orgánicos o inorgánicos, que se agregan al concreto inmediatamente, antes o durante el mezclado para modificar las propiedades del concreto fresco o endurecido.

Los aditivos más comunmente empleados son los siguientes:

INCLUSORES DE AIRE. Proveen un sistema controlado y uniformemente distribuido de burbujas de aire dentro del concreto endurecido. (Resina vinsol y subproductos del petróleo modificado).

REDUCTORES DE AGUA. Reducen la cantidad de agua requerida para la fabricación de un concreto trabajable. (Lignosulfonatos de sodio o calcio, sales de ácidos carboxílicos hidroxilados).

RETARDANTES DEL FRAGUADO. Disminuyen el tiempo requerido para el endurecimiento del concreto. (Acido lignosulfónico y ácidos carboxílicos hidroxilados).

ACELERANTES DEL FRAGUADO. Aumentan el tiempo requerido para el endurecimiento del concreto. (Cloruro de calcio, trietanolamina).

MINERALES FINAMENTE DIVIDIDOS. Decreten el costo del cemento, mejoran la trabajabilidad y la resistencia y disminuyen el calor de hidratación. (Puzolanes).

DURABILIDAD DEL CONCRETO.

Si bien el concreto es un material resistente y durable, existen factores físicos y químicos en el medio de servicio que pueden contribuir a su deterioro o falla.

Un concreto de buena calidad experimenta deterioro debido principalmente a los siguientes factores: ciclos de hielo y deshielo, ciclos térmicos y de humedad, deterioro químico, corrosión del acero embebido en el concreto y cargas mecánicas.

CICLOS DE HIELO - DESHIELO. Cambios drásticos de temperatura y humedad resultan en cambios en el volumen del concreto, los cuales pueden fisurarlo.

DETERIORO QUIMICO. Existen una gran cantidad de sustancias orgánicas e inorgánicas que pueden atacar al concreto si existen condiciones favorables de humedad.

Debido a la alcalinidad del cemento Portland hidratado, el concreto reacciona con la mayoría de los medios ácidos.

Otro enemigo común del concreto es el sulfato, que reacciona destructivamente con los hidratos del aluminato tricálcico

($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) en presencia de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formando ettringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaO}\cdot\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), la cual bajo condiciones apropiadas provoca la expansión y fractura del concreto.

La severidad del ataque químico por cualquier solución agresiva gaseosa está fuertemente influenciada por la permeabilidad del concreto, la cual puede variar por un factor de 10^6 entre diferentes concretos.

La permeabilidad del concreto es una función directamente proporcional a la relación agua-cemento (a/c) e inversamente proporcional al tiempo de curado.

2. PAREJA ACERO-CONCRETO

Se aplica el término de concreto armado al material compuesto de concreto y armadura o varilla de acero, asociados de modo que forman un sólido único desde el punto de vista mecánico.

El concreto armado es un material artificial resistente a la flexión, circunstancia que no se da en las piedras naturales; a ésto se debe la excepcional importancia que el concreto armado tiene en la industria de la construcción.

El concreto ofrece una resistencia muy grande a los esfuerzos de compresión y muy escasa a los de tracción; por lo tanto, es inadecuado para formar piezas que han de resistir tracciones o flexiones.

Ahora bien, si en la zona de tracción se colocan varillas de acero, se habrá suplido esta deficiencia y se tendrá una pieza resistente a la flexión.

El rápido progreso de sus aplicaciones se debe en gran medida a la economía obtenida de su empleo, haciéndolo posible su competencia no sólo con las construcciones de piedra y madera, sino también con las de acero.

El concreto armado se puede clasificar según el grado de esfuerzo al acero de refuerzo, de la siguiente manera:

CONCRETO ARMADO.

Material compuesto de concreto y acero asociados de modo que forman un sólido único. Se divide en dos:

A. CONCRETO REFORZADO.

Material formado de concreto y acero de bajo carbono sin previo esfuerzo, que al momento de soportar el peso del concreto y las cargas de la estructura, desarrolla esfuerzos de tensión.

B. CONCRETO PREEFORZADO.

Material formado de concreto y acero de alta resistencia que es intencionalmente tensionado, para compensar los esfuerzos provocados por el peso del concreto y las cargas de la estructura.

El cual a su vez se divide en dos:

B1. CONCRETO PRETENSADO.

Concreto en que el refuerzo de acero es puesto en tensión antes del colado del concreto, permitiendo el relajamiento del acero después del curado del concreto.

B2. CONCRETO POSTENSADO.

Concreto en que el refuerzo de acero es puesto en tensión después del curado del concreto.

ACERO.

El acero es una aleación que contiene fundamentalmente a los elementos, hierro como base y carbono.

El diseño de la composición de cada acero, la cual además de hierro y carbono, usualmente incluye elementos tales como Mn, Si, Cr, Ni, Mo y otros, depende del uso a que esté destinado.

Ahora bien, el tipo de acero usado en la industria de la construcción es el llamado acero estructural.

Las características mecánicas que deben ser controladas cuidadosamente en un acero estructural son las siguientes: alta resistencia a la tensión, ductilidad, tenacidad y soldabilidad.

Estas características se miden por medio de pruebas mecánicas basadas en estas propiedades, que permiten la interpretación numérica comparativa.

3. INFLUENCIA DE LA CONDICION SUPERFICIAL EN LA ADHERENCIA DE LAS ESTRUCTURAS METALICAS DE REFUERZO AL CONCRETO

Se denomina "adherencia" a la acción total de diferentes factores que pueden alterar el enlace entre las armaduras metálicas y el concreto. Estos factores pueden ser: anclajes por codos o ganchos, rozamiento producido por el empleo de anillos metálicos o "zunchos" en los estribos de las varillas, la condición superficial de las mismas, etc.

Para poder realizar una comparación de tipo cuantitativa entre las adherencias de los diferentes sistemas armadura-concreto, se define la cantidad "tensión límite de adherencia" (T) como:

$$T = N/NDL$$

donde: N - esfuerzo de tracción capaz de arrancar una barra metálica de un bloque de concreto.

D - diámetro de la barra metálica embebida en el bloque de concreto.

L - longitud de la barra.

El principal parámetro que influye en la adherencia es la condición superficial de las estructuras metálicas de refuerzo. Este aspecto se ha estudiado desde hace tiempo. Así, autores como Withey y Abrams⁽¹⁾ en la década de los treinta encontraron que la formación de una herrumbre firme en la superficie de las varillas aumentaba la adherencia, sin embargo, la herrumbre suelta o adherida de manera incompleta al sustrato metálico reducirá la adherencia.

Por otra parte, Abrams y Wernisch⁽²⁾ encuentran en la misma década que las superficies pulidas de varillas planas reduce considerablemente la unión acero-concreto.

Estudios más recientes, demuestran que la unión mecánica es menor para una superficie brillante que para una superficie con herrumbre firme o para una superficie con calamina.

En la actualidad, los ingenieros civiles aprueban el empleo de varillas con herrumbre adherida para mejorar la unión de éstas con el concreto. Este hecho, ha causado cierta polémica ya que algunos investigadores consideran que pese a lograrse un mejoramiento en las propiedades mecánicas, se introduce un serio peligro de tipo electroquímico, ya que se favorece con esto la corrosión de la estructura.

Debemos recordar que la unión acero-concreto no depende únicamente de la rugosidad de la superficie. Por ejemplo, cuando una estructura se somete a un esfuerzo de tracción y posteriormente éste disminuye o desaparece, se presenta un pequeño aumento en la sección transversal de las varillas debido a que la longitud de las mismas disminuye, lo cual generará esfuerzos de compresión en dirección radial aumentando la adherencia.

Es por todo lo anterior que, si bien la formación de una capa de herrumbre firme en la superficie metálica suele aumentar la adherencia de la estructura de refuerzo con el concreto, puede ser una medida no del todo adecuada.

4. CORROSION DEL ACERO EMBEBIDO EN EL CONCRETO

Normalmente, la alta alcalinidad del concreto ($\text{pH} > 12.5$), inhibe la corrosión del acero embebido en él, como puede verse en el diagrama de Pourbaix para el hierro.

En la práctica, la corrosión se inicia cuando la alcalinidad del concreto se reduce, por ejemplo a través del CO_2 , o en la presencia de iones Cl^- , aún cuando la alcalinidad se mantenga relativamente alta.

El daño del concreto resulta de un esfuerzo residual debido al incremento de volumen ocupado por el refuerzo al corroerse, ya que los productos de corrosión del acero ocupan un mayor volumen que el

del acero del que provienen, provocando el agrietamiento y fractura del concreto.

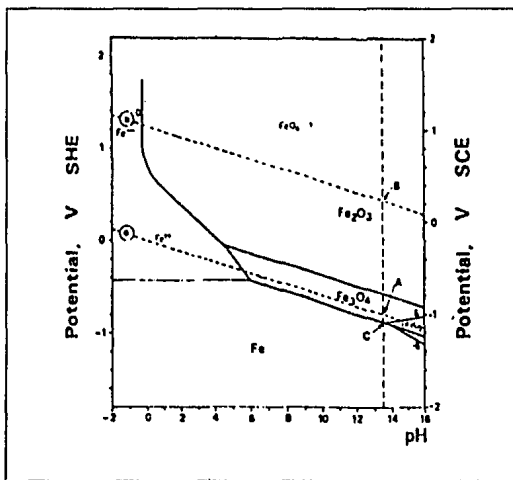


Diagrama de Pourbaix

CORROSION.

Es un fenómeno natural espontáneo, por medio del cual los materiales metálicos se degradan, regresando en su mayoría a su estado de menor energía o de equilibrio estable, como son los compuestos en los que se encontraban originalmente en la naturaleza.

Para el caso de la corrosión de los refuerzos metálicos en estructuras de concreto se propone la siguiente clasificación del deterioro de ambos materiales de acuerdo al mecanismo del mismo:

MATERIAL	DETERIORO	MECANISMO
Concreto	Deterioro químico o físico	Reacciones químicas de intercambio iónico, precipitación, ácido base, complejación, etc. Fracturas y fallas por cambios en temperatura, humedad, hielo o cargas mecánicas.
Refuerzo metálico	Corrosión	Reacciones electroquímicas por formación de pilas de corrosión: ánodo, cátodo, conductor iónico y eléctrico.

TIPOS DE CORROSION.

En las estructuras de concreto armado, donde los refuerzos se encuentran previamente pasivados, el tipo de corrosión que se puede presentar es el localizado, ya sea por picaduras o bajo tensión. Ahora bien, si el pH del concreto disminuye por una neutralización, entonces la capa pasiva del acero desaparece y se manifiesta una corrosión generalizada.

5. MECANISMO DE LA CORROSION

Es importante enfatizar en los componentes necesarios para el desarrollo de una pila de corrosión, ya que sin la participación de estos elementos en conjunto, la corrosión no puede progresar. Por lo tanto, su modificación constituye los puntos claves para poder controlar un proceso de corrosión.

Estos cuatro elementos son:

ANODO. Parte de la superficie del metal donde se lleva a cabo la reacción de oxidación, usualmente esta reacción es la disolución del mismo metal.

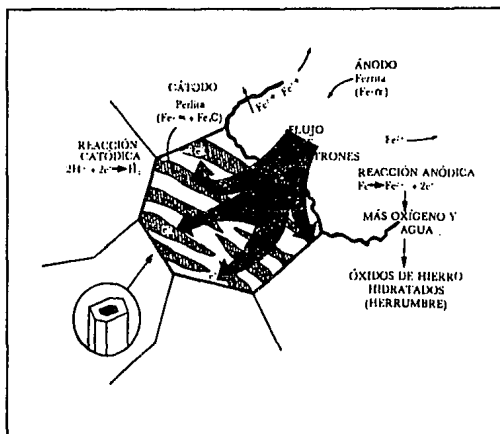
CATODO. Parte de la superficie del metal en la cual ocurre la reacción de reducción, siendo esta generalmente la reducción del H^+ o de O_2 según el medio.

CONDUCTOR ELECTRONICO. Conductor eléctrico a través del cual fluyen los electrones provenientes de la reacción de oxidación hacia los sitios donde se está desarrollando la reacción de reducción. Puede ser un alambre que una ánodos y cátodos físicamente separados o puede ser el mismo metal si se está corroyendo.

CONDUCTOR IONICO. Disolución iónica que transporta cargas eléctricas a través de especies químicas cargadas (iones), cerrándose así el circuito eléctrico de un sistema electroquímico.

El mecanismo de la corrosión es electroquímico, por formación en el metal que se corroe de miles de micropilas o a veces macropilas que alejan a las diversas fases metálicas de su estado de equilibrio.

Wagner y Traud en 1938, desarrollaron la teoría del Potencial Mixto, con la cual explican que un metal se corroe debido a que ocurren por lo menos dos diferentes reacciones electroquímicas: una de oxidación (en el ánodo) y otra de reducción (en el cátodo).



Posteriormente, Evans representó esta teoría por medio de diagramas η vs. $\log i$, donde se manifiestan gráficamente las reacciones que se llevan a cabo durante un proceso de corrosión. Estos diagramas constituyen una base importante para poder interpretar un proceso de corrosión por métodos electroquímicos, además de poder calcular el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), la cual es una de las formas de representar la velocidad de corrosión (V_{corr}) del proceso.

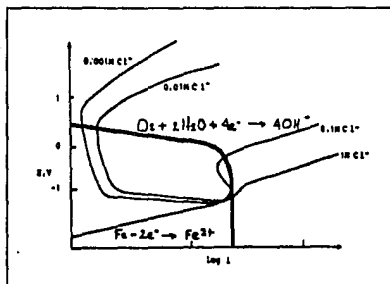


Diagrama de Evans para la corrosión del acero de refuerzo embebido en el concreto

6. PASIVACION

Una superficie metálica se encuentra pasiva cuando permanece sin cambio visible por un periodo indefinido, aún expuesta a un medio bajo condiciones tales en que la reacción del metal con dicho medio suele ocurrir, con el consecuente decremento en la energía libre termodinámica del sistema.

En 1836 M. Faraday sugirió que la pasivación era causada por una capa de óxido invisible formada en la superficie metálica, o por un estado oxidado de la superficie que previene el contacto entre el metal y la solución. La teoría de la capa de óxido, en su forma moderna se debe primordialmente a Evans.

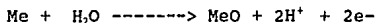
Según Hoar y Schwabe⁽¹⁾, al aumentar el potencial de un metal, la reacción de formación directa del óxido a partir del metal se hace posible desde el punto de vista termodinámico y termina por entrar en competencia con la reacción de disolución del metal.

La pasivación aparece siempre a un potencial determinado, el cual varía con el tipo del metal y medio corrosivo considerado.

Franck y Vetter⁽²⁾, consideran que el potencial de pasivación varía con el pH de las soluciones de acuerdo a:

$$E_{pas} = E_0 - 0.058pH$$

apoyándose en considerar un electrodo de tipo metal-óxido y en una reacción del tipo:



PROPIEDADES DE LAS PELICULAS PASIVANTES.

Las películas pasivantes son metaestables con respecto a la solución en la cual se formaron, y deben su naturaleza pasivante a su extrema lentitud de disolución.

Por otra parte, son mucho más compactas que las películas formadas mediante mecanismos de disolución-precipitación; esto se debe a que se forman forzosa y directamente del metal, mediante una migración en estado sólido.

El comportamiento de una película pasivante depende de sus propiedades químicas, mecánicas y eléctricas.

PROPIEDADES ELECTRICAS.

Cuando la conductividad iónica de la película pasivante es baja, la capa permanecerá delgada (del orden de una monocapa) y se esparcirá lateralmente, lo que lleva a la pasivación inicial más rápida.

Cuando la conductividad electrónica es relativamente alta, puede haber otros procesos anódicos en su superficie, como la evolución de oxígeno, pasando electrones a través del metal, por lo que el campo eléctrico no podrá incrementarse como para causar un movimiento considerable de iones a través de ella. Como ejemplo para este caso están el hierro, cromo y níquel.

Por otro lado, cuando la conductividad electrónica es muy baja, no puede haber procesos anódicos en su superficie, y si la corriente se fuerza a través de ella elevando el potencial anódico, ocurre el transporte iónico y el engrosamiento de la película ; por ejemplo, aluminio y talio.

PROPIEDADES QUIMICAS.

Si el material que constituye la película, tiene relativamente alta solubilidad y alta velocidad de disolución, y además si la intercara película-solución se disuelve tan rápido como se forma la intercara metal-película, ocurre el llamado "abrillantamiento". Pese a que el potencial del metal es alto y la relación de densidad de corriente a potencial es cualitativamente la misma que en la pasivación, no podemos hablar propiamente de una pasivación, ya que la alta densidad de corriente corresponde a una rápida disolución.

En algunos casos, una alta polarización anódica puede oxidar la capa pasivante a óxidos superiores los cuales son más solubles. Esto causa lo que se conoce como transpasividad.

Otro tipo de rompimiento, en parte químico, es la formación de poros en la película originalmente formada.

PROPIEDADES MECANICAS.

Las películas pasivantes menos efectivas, comúnmente se rompen durante tratamientos anódicos prolongados, por fractura mecánica.

Las películas delgadas son las que presentan un efecto pasivante más completo, ya que debido a su gran adherencia al sustrato metálico vencen cualquier efecto de compresión.

La pasivación más completa se alcanzará cuando el material que constituye la película tenga:

- Conductividad iónica muy pequeña.
- Alta conductividad electrónica.
- Solubilidad química y velocidad de disolución pequeñas.
- Un amplio rango de potencial en el que sea termodinámicamente estable.
- Buena adherencia al metal y alta resistencia a la compresión.

PERDIDA DE LA PASIVIDAD.

El rompimiento de la pasividad, se lleva a cabo por cualquier factor que remueva parcial o totalmente la capa pasiva, con el consiguiente inicio de la corrosión.

ROMPIMIENTO ELECTROQUIMICO.

Muchos óxidos metálicos pueden ser reducidos catódicamente en varias soluciones, por lo que un tratamiento catódico de las capas pasivantes activa el sustrato metálico.

Generalmente no se requiere de una fem externa para que la activación ocurra, si la capa pasivante presenta suficiente número de "lugares débiles" en los que se puedan desarrollar ánodos locales. Si no existe suficiente oxidante, entonces la capa se vuelve el reactivo catódico en celdas locales, llegando a reducirse completamente.

Cuando la activación del ánodo se presenta, ocurre un decremento repentino en el potencial del sistema, comenzando desde un potencial ligeramente menos noble que el requerido para la pasivación, potencial denominado "potencial de activación".

ROMPIMIENTO QUIMICO.

La disolución química de la capa de óxido pasivante es un proceso termodinámicamente favorable aún en la misma solución en la cual se ha producido la pasivación. Los óxidos de valencia mayor, que son los que forman las mejores capas pasivantes, deben su propiedad protectora en gran medida a la lentitud con la que ocurre su disolución en varias condiciones, más que a su estabilidad termodinámica.

Otro factor que altera la velocidad de disolución de un óxido, lo constituyen los defectos estructurales.

ROMPIMIENTO POR EXCAVACION.

Cuando una superficie pasiva se expone a un medio que puede atacar el sustrato metálico rápidamente, y sin embargo, lentamente

a la capa de óxido protector, puede suceder la excavación en diferentes grietas presentes en la película, sin rompimiento de la misma.

ROMPIMIENTO MECANICO.

Las capas protectoras, están sujetas a daños por doblado, tensionado, impacto, raspado y otras formas de esfuerzos mecánicos. Ya que estas capas están constituidas por material frágil, se quiere que permanezcan adherentes, compactas, no porosas y con ductilidad.

Es por eso que, cuando una película pasiva se emplea para protección metálica, puede emplearse sólo en ciertas condiciones donde sea química o electroquímicamente autorreparable.

PICADO.

Existen dos tipos de picado que siguen al rompimiento de la pasividad de un metal:

a) A bajo potencial, el cual sigue a la autoactivación catódica.

b) A alto potencial, el cual sigue a la acción anódica en presencia de factores que causen la ruptura de la película.

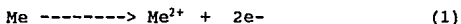
El primer tipo de picado es "cristalográfico", el cual lleva a la combinación de pequeños hoyos, que pueden extenderse a un ataque general, con un efecto de "grabado".

El segundo caso toma la forma de picaduras hemisféricas que están "electroabrillantadas", producidas por la disolución anódica y que en muchos casos pueden extenderse y encadenarse para formar una superficie electroabrillantada.

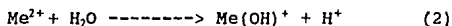
Las picaduras de uno u otro tipo, una vez que ha comenzado el picado, conducen a una corrosión "ocluida".

La rápida producción de iones metálicos dentro de la picadura, conduce a un aumento en la concentración de aniones en ese sitio

(por ejemplo los cloruros), lo cual aumenta la zona de picado a expensas de las zonas pasivas alrededor de las picaduras; aún más la producción de un mayor número de iones disueltos, también conduce a un aumento de la acidez en la picadura. Al corroerse el metal sucede la reacción:

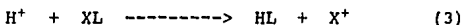


Los iones reaccionan con moléculas de agua del medio y alcanzan el equilibrio termodinámico de acuerdo a:



Donde la hidrólisis del ion metálico puede continuar a otras formas.

Si el medio corrosivo contiene sales de ácidos débiles (poco disociados), los protones producidos en la reacción (2) reaccionarán con la sal del ácido débil dando:



Donde X es el catión, y L es un anión de un ácido débil.

La reacción (3) consumirá así los protones producidos por (2) y no habrá modificación del pH. Sin embargo, si el medio contiene solamente aniones de ácidos fuertes (como el ion cloruro), los aniones no captarán protones y al sumarse las reacciones (1) y (2), se apreciará un proceso que conduce a una acidificación localizada.

El potencial de picado (E_p), es el potencial por encima del cual, el picado se presenta, y es afectado por la composición de la solución. De manera general los potenciales de picado más bajos se presentan en soluciones de cloruros. El E_p está relacionado con la concentración del ion agresivo por una ecuación del tipo:

$$E_p = A - B \log C_x$$

donde A y B son constantes, Cx es la concentración del ion agresivo.

Un material que presente picado activo puede ser repasivado bajando su potencial, sólo si el picado ha ocurrido por rompimiento de la capa pasivante a potenciales altos. El potencial de repasivación siempre es menor que el potencial original de rompimiento.

Existe un daño característico del picado, el cual ocurre cuando un metal está sometido a esfuerzos de tensión o de corte y a la vez está expuesto a un medio agresivo. Así, un pequeño elongamiento o una pequeña torsión del metal agrieta la capa de óxido. El metal en la superficie inferior se empieza a disolver y la repasivación en el fondo de las micro-picaduras se torna más difícil. Asimismo, el efecto de un aumento en el esfuerzo en el fondo de la picadura se vuelve progresivamente mayor y finalmente la repasivación ocurre sólo en los lados menos profundos de la fisura, los cuales se encuentran sometidos a esfuerzos menores. El daño es ahora del tipo de "corrosión bajo tensión" y progresa debido a una rápida disolución.

7. EL CONCRETO Y LA CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO

El cemento está formado por una mezcla de yeso y "clinker", éste último, es producto de la fusión a unos 1500°C, de arcillas y piedras calizas.

En un gran número de casos, la condición de pasividad del acero no puede mantenerse debido a alteraciones en las propiedades del concreto, su pH y su permeabilidad, además de la presencia de algunos agentes agresivos en el medio de servicio, los cuales pueden destruir la capa pasiva generada en la superficie metálica y con esto, hacer progresar la corrosión de la estructura (ejemplo, cloruros y sulfatos).

El pH de la solución intersticial puede disminuir, bien sea por la disolución de sales alcalinas o por una neutralización parcial por reacción con el bióxido de carbono presente en el aire o solubilizado en el agua. Este último proceso se denomina "carbonatación" y es el más frecuente en lo que a disminución de pH concierne. La presencia de grietas que permiten el acceso de CO_2 y capas de concreto muy delgadas, serán favorables para que se presente la carbonatación.

El abatimiento en la permeabilidad del concreto depende, en gran medida, de la relación agua/cemento; pues cuanto mayor sea ésta, la difusión de oxígeno será mayor gracias a la cantidad de poros presentes.

Aunque el concreto presenta la ventaja de tener una alta resistividad eléctrica, que limita el flujo de corrientes de corrosión, existen ciertos factores que pueden propiciar la presencia de diferencias de potencial. Estas pueden ser debidas al metal, generadas por inclusiones, rayaduras o valles en la superficie metálica; o bien debidas al concreto como lo son las generadas por vacíos en la superficie, densidad variable (debida a diferencias de humedad en el concreto) y grietas, que producen por aereación diferencial, que las zonas con menor concentración de oxígeno tengan compartimiento anódico.

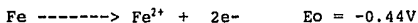
Así pues, en el diseño de una obra debe tenerse el debido cuidado, procurando evitar siempre el acceso de sustancias a través del concreto.

El deterioro de las estructuras de concreto reforzado debido a la corrosión, resulta del hecho de que los productos de corrosión (herrumbre) ocupan un volumen mayor que el del acero, lo cual provoca la generación de esfuerzos considerables sobre el concreto que le circunda, causando su agrietamiento; consecuentemente, la sección transversal del acero se reduce y posteriormente se pierde la unión entre el acero y el concreto.

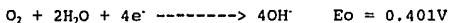
El acero de refuerzo suele sufrir una corrosión de tipo

electroquímico a temperaturas del orden de los 20°C y comprende dos etapas. En la primera etapa, se desarrollan dos reacciones electroquímicas en diferentes zonas del metal:

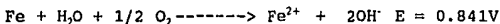
- reacción anódica (polo negativo), en la cual el hierro se oxida a iones ferrosos.



- reacción catódica (polo positivo), en la cual el oxígeno se reduce a iones OH⁻. Esta reacción se debe a la alta basicidad del concreto y a la presencia de oxígeno disuelto.



Reacción total:



En la segunda etapa, el ion Fe²⁺ disuelto, reacciona con otros aniones del agua y se transforma a óxidos de hierro, por un número de reacciones complejas, formando una capa lo suficiente compacta para evitar que continúe el ataque de la superficie metálica.

FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSION DEL REFUERZO DE ACERO EN EL CONCRETO

El objetivo de este apartado es el de comprender como influyen los factores dependientes del acero, del concreto y del medio de servicio en la corrosión del refuerzo de acero.

El tiempo total que transcurre para que la corrosión provoque un daño severo del concreto se representa con el siguiente modelo:

$$t_{\text{total}} = t_{\text{iniciación}} + t_{\text{propagación}}$$

Donde:

- $t_{\text{iniciación}}$ - Es el tiempo necesario para que las condiciones en la interfase acero/concreto sean propicias para el proceso de corrosión.
- $t_{\text{propagación}}$ - Es el tiempo requerido para que el proceso se desarrolle hasta un punto en que la corrosión sea apreciable o que la estructura exija alguna reparación.

Los tiempos de iniciación y propagación dependerán de que existan ciertos factores, que hacen que se desarrolle o acelere el proceso de corrosión; éstos son los llamados factores desencadenantes y acelerantes de la corrosión.

FACTORES DEBENCADENANTES DE LA CORROSION.

Son aquellos capaces de generar sobre el metal zonas con una diferencia de potencial tal que la corriente provocada pueda romper la capa pasiva que normalmente recubre al acero en el concreto.

Se han identificado los siguientes factores:

- Cantidad crítica de O₂ y humedad.
- Dosis suficientes de iones despasivantes, en particular Cl⁻, SO₄²⁻ y S²⁻
- Defectos superficiales del acero.
- Constitución metalográfica del acero.
- Descenso del pH habitual del concreto.
- Pilas de pH o areación diferencial.
- Corrientes parásitas.
- Pilas galvánicas.

FACTORES ACELERANTES DE LA CORROSION.

Son aquellos que no son capaces de romper la capa pasiva del metal, pero que sin embargo influyen sobre la velocidad del proceso de corrosión. Algunos factores acelerantes son:

- Una cantidad mayor de la crítica de O_2 y humedad.
- La presencia de adiciones activas (puzolanas y escorias) que reduzcan la reserva alcalina de los cementos.

Los factores desencadenantes y acelerantes son los necesarios para que se desarrolle el proceso de corrosión, pero además existen los factores intrínsecos de cada una de las partes del sistema ACERO/ CONCRETO/ MEDIO DE SERVICIO, que también contribuyen en el tiempo total del proceso de corrosión.

En conclusión, el proceso de corrosión del refuerzo de acero en las estructuras de concreto, aún en los casos más simples, es extremadamente complicado y está fuertemente influenciado por numerosos factores dependientes del concreto, del refuerzo metálico y del medio de servicio, como se muestra a continuación:

FACTORES DEPENDIENTES DEL CONCRETO.

- Permeabilidad. (Relación agua/cemento, cemento/arena, compactación, curado).
- Porosidad.
- Espesor del recubrimiento.
- Tipo de cemento.
- Agregados.
- Aditivos.
- Puesta en obra.

FACTORES DEPENDIENTES DEL REFUERZO METALICO.

- Naturaleza química del refuerzo (composición).
- Naturaleza física del refuerzo (microestructura).
- Condición superficial del refuerzo (tipo de óxido superficial).

- Solicitaciones mecánicas en el refuerzo (tensión, compresión y torsión).

FACTORES DEPENDIENTES DEL MEDIO DE SERVICIO.

- Humedad relativa.
- Degradación biológica.
- Acción de diversas sustancias como: Cl^- , SO_4^{2-} , O_2 y CO_2
- Corrientes parásitas.

FACTORES DEPENDIENTES DEL CONCRETO.

PERMEABILIDAD. Es la medida de la capacidad de un material poroso para transmitir fluidos a través de sus poros interconectados. Por lo tanto, existe una relación entre la permeabilidad y la porosidad efectiva, más no con la porosidad absoluta.

La permeabilidad es la propiedad física más importante del concreto en cuanto a la corrosión del refuerzo metálico se refiere, porque la acción pasivante del concreto sobre el acero, sólo puede ser mantenida si el concreto proporciona una efectiva y durable protección física contra los agentes agresivos del medio de servicio.

La permeabilidad del concreto depende de varios factores como son la relación agua/cemento, el tamaño y degradación de los agregados, la composición de la mezcla, el método de compactación y el curado.

POROSIDAD. Representa el porcentaje de espacio total disponible para ser ocupado por gases o líquidos.

La porosidad total es proporcional a la relación agua/cemento.

ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO. Se recomienda una cubierta mínima de dos pulgadas de espesor sobre la varilla, ya que en estudios realizados de la difusión de O_2 a través de concreto y mortero, se

observa que a partir de ese espesor, el flujo de O_2 ya no cambia demasiado.

También se ha reportado en la literatura que la velocidad de difusión del O_2 a través del concreto se ve significativamente

afectada por el grado y forma de saturación del concreto con agua, ya que la corrosión del acero se acrecienta en aquellas partes de la estructura expuestas a períodos de secado y mojado; en cambio, aún con Cl^- presentes en la pasta, la velocidad de corrosión del acero es muy pequeña si el concreto está continuamente saturado con agua.

Así, para que el O_2 sea consumido en la reacción catódica del proceso de corrosión, en el caso del concreto sumergido en agua, el O_2 debe primeramente difundirse en la disolución acuosa, mientras que en el concreto parcialmente seco, la difusión del O_2 gaseoso es mucho más rápida.

En la pasta de cemento, la difusión de los cloruros está acompañada de adsorciones físicas y uniones químicas que reducen la concentración del ion cloruro durante la difusión dentro del concreto y por lo tanto la tendencia de la difusión interna se ve reducida.

TIPO DE CEMENTO. La alta alcalinidad producto de la hidratación del cemento Portland, protege al acero embebido en el concreto por la formación de un óxido protector.

Las diferencias en los tipos de cemento son el resultado de la variación en composición química o finura y por lo tanto no todos los tipos de cemento tendrán la misma capacidad de proteger al acero.

Se ha observado que la fase $3CaO \cdot Al_2O_3$ del cemento, reacciona rápidamente con el agua y es la causa del fraguado instantáneo del cemento; por lo que esta reacción debe retardarse, razón por la cual se agrega yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) al clincker durante la fabricación del cemento.

El yeso forma una cubierta de ettringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) alrededor de los granos de aluminato tricálcico, con lo cual se retarda su reactividad. Sin embargo, el CaCl_2 puede formar productos insolubles con los aluminatos en el cemento, siendo el más común la llamada sal de Friedel: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot\text{XH}_2\text{O}$.

La cinética de formación del complejo $\text{Cl}^-3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ es más lenta que la de formación de la ettringita, por lo que el complejo $\text{Cl}^-3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ se forma después de la ettringita, previniendo reacciones futuras de los sulfatos con el $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ restante.

La combinación del $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ con los cloruros es frecuentemente referida como benéfica, ya que reduce la velocidad de penetración de los cloruros en el concreto.

AGREGADOS. Pueden contribuir a la corrosión en virtud de que es posible que contengan en sus poros cloruros o sulfatos y son capaces de absorber considerables cantidades de sal.

La otra forma en que los agregados pueden influir en el proceso de corrosión es a través de la susceptibilidad a la reacción álcali-agregado.

Ciertos tipos de cemento tienen un contenido relativamente alto de álcalis y tienden a reaccionar con los agregados que contienen sílice hidratada para formar álcali-silicatos, complejos que fracturan el concreto, acelerando la penetración de agentes agresivos.

ADITIVOS. La industria de la construcción utiliza frecuentemente aditivos para mejorar las propiedades fisicoquímicas del concreto.

Entre los más utilizados están los inclusores de aire, los reductores de agua, acelerantes del fraguado y los minerales finamente divididos.

Como consecuencia de la inclusión de aire, de la reducción de agua y del aumento de la finura en el concreto, la porosidad y la permeabilidad de éste se ven abatidas.

Por lo tanto, la probabilidad de corrosión del refuerzo metálico, por difusión o capilaridad de los agentes agresivos externos, se ve disminuída.

Por otro lado, como aditivo acelerante del fraguado se utiliza frecuentemente CaCl_2 , que aumenta la probabilidad de la corrosión del refuerzo de acero embebido en el concreto.

Actualmente es motivo de interés el desarrollo de aditivos inhibidores de la corrosión y se han ensayado varios compuestos como el dicromato de potasio, cloruro estanoso, cromatos de zinc y plomo, nitrito de sodio, nitrito de calcio, benzoato de sodio, etil anilina y el mercaptobenzotiazol.

DISEÑO Y PUESTA EN OBRA. A través de un cuidadoso diseño y una buena práctica de construcción, la protección proveída por el concreto al acero de refuerzo puede ser optimizada.

FACTORES DEPENDIENTES DEL REFUERZO METALICO.

COMPOSICION QUIMICA Y MICROESTRUCTURA DEL ACERO. La velocidad de corrosión del acero es independiente del pH en el rango de 4 a 10, ya que ésta es controlada por la difusión del O_2 y que pequeñas variaciones en la composición del acero y en su microestructura no tienen influencia significativa en sus propiedades a la corrosión. Sólo la concentración de oxígeno, la temperatura y la agitación del medio determinan la velocidad de la reacción. Esto quiere decir que en un acero de alto o bajo carbono, aceros similares microaleados, el hierro forjado, colado y el acero trabajado en frío, todos ellos observarán velocidades de corrosión similares en un medio dado.

Por otro lado, en medios ácidos y extremadamente alcalinos en

ausencia de O_2 , la reacción catódica es desprendimiento de H_2 y el sobrepotencial para el desprendimiento de éste si depende del tipo de impurezas y fases presentes en un acero específico.

Si bien el acero estructural es el material más ampliamente usado en asociación con el concreto, es importante mencionar el comportamiento a la corrosión de otros metales que también se usan en la industria de la construcción:

Aceros inoxidables - El acero inoxidable 316 muestra un mejor comportamiento frente a la humedad y a los cloruros que el acero estructural, aunque no hay que perder de vista que éste es susceptible a fallar por picaduras en presencia de cloruros.

La serie 300 de aceros inoxidables son susceptibles a corrosión bajo tensión cuando la temperatura es superior a $60^\circ C$ y existen Cl^- en contacto con el material.

Cobre y sus aleaciones - El cobre no se corroe normalmente en contacto con el concreto como es evidente por su amplio uso como tuberías en las líneas de distribución de agua.

Sin embargo, se ha reportado que pequeñas cantidades de NH_3 y posiblemente NO_2 pueden causar corrosión bajo tensión del cobre. Si el cobre se encuentra unido al acero, se forma un par galvánico provocando la corrosión de este último.

Zinc - El zinc reacciona con materiales alcalinos que se encuentran en el concreto produciendo H_2 .

Aluminio - El aluminio se utiliza ampliamente en las mamposterías. La parte embebida en el concreto se corroe rápidamente fracturando la estructura debido a los productos de corrosión.

TIPO DE ESFUERZO APLICADO. La Portland Cement Association realizó pruebas de corrosión en varios tipos de alambres preesforzados bajo diferentes niveles y tipos de esfuerzo en una solución saturada de $Ca(OH)_2$ con $CaCl_2$, sin encontrar diferencia

alguna en cuanto al tipo y velocidad de corrosión entre los diferentes alambres ensayados, ni en la tendencia a la corrosión de los alambres preesforzados cuando se compararon en tensión, torsión y flexión.

En la actualidad, la corrosión bajo tensión ha tomado gran importancia debido al hecho de que aleaciones de muy alta resistencia han fallado a esfuerzos por debajo de la mitad de su valor crítico de ruptura, debido a este tipo de corrosión.

El fenómeno de corrosión bajo tensión se manifiesta por una falla mecánica (grieta) bajo circunstancias en donde, en la sólo presencia de corrosión o de un esfuerzo, no hubiera ocurrido ninguna falla.

La ocurrencia de una falla localizada por corrosión bajo tensión requiere de un balance crítico entre una conducta activa (en la punta de la grieta) y otra pasiva (paredes de la grieta), lo que significa que su mecanismo es también de tipo electroquímico, por lo tanto la corrosión bajo tensión ocurre en aquellas condiciones de potencial en donde las transiciones activo-pasivo se observan, por lo que no debe confundirse a este tipo de corrosión con la de un metal simplemente sujeto a tensión.

FACTORES DEPENDIENTES DEL MEDIO DE SERVICIO.

HUMEDAD RELATIVA. Al aumentar el contenido de humedad o el grado de saturación en el concreto, disminuye la velocidad de difusión del O_2 en éste, abatiéndose por tal motivo la velocidad de corrosión del refuerzo metálico.

Un alto contenido de humedad reduce también la velocidad de difusión del CO_2 y por lo tanto la velocidad de carbonatación del concreto. Un efecto importante del contenido de humedad del concreto se da sobre la resistividad eléctrica del mismo. Por ejemplo, el secado de un concreto inicialmente saturado con agua

resulta en un aumento de la resistividad eléctrica de aproximadamente $7 \cdot 10^3$ ohm.cm a $6 \cdot 10^6$ ohm.cm. Otros autores reportan valores de resistividad de $1 \cdot 10^4$ y $1.2 \cdot 10^4$ ohm.cm, arriba de los cuales el daño por corrosión es improbable, aún en la presencia de Cl^- , O_2 y humedad.

DEGRADACION BIOLÓGICA. La corrosión puede acelerarse debido a la presencia de organismos microbianos, ya que estos producen especies agresivas como H^+ o SO_4^{2-} , que pueden actuar como catalizadores de algunas reacciones de corrosión.

Quizá la más nociva de las bacterias aeróbicas sea la "Thiobacillus concretivorus" que provoca muchos casos de deterioro del concreto y piedra de construcción, ya que es capaz de oxidar el azufre hasta ácido sulfúrico como parte de su metabolismo.

Otro grupo de bacterias cuyos estragos son más comunes, proliferan en condiciones anaeróbicas y reducen el sulfato a sulfuros o ácido sulfhídrico. La más abundante es la "Desulfovibrio", que es activa a $5 < \text{pH} < 9$.

Existen otros microorganismos que también contribuyen a la corrosión en gran medida, al interferir con el acceso de O_2 , ocasionando pilas de aereación diferencial. Dentro del agua de mar los microorganismos más comunes son los "Persebes y Mejillones" que son los causantes de la formación de costras en los cascos de los barcos.

Para prevenir este tipo de ataque en las estructuras de concreto, existe un cemento Portland antibacteriano, o pueden agregarse durante la fabricación del concreto aditivos desinfectantes o cualquier tipo de cemento.

ACCION DEL ION CLORURO. Es en la capa de óxido superficial formada, donde descansa la pasividad del acero de refuerzo. Sin

embargo, es conocido el efecto de ciertos iones (como los haluros y los sulfatos), que son capaces de destruir localmente dicha película protectora y por tanto provocar el rompimiento de la pasividad del metal, destruyéndolo.

De entre los iones haluros, es el cloruro uno de los de mayor importancia tanto por su abundancia como su alta agresividad para provocar la corrosión del acero de refuerzo, aunque también se ha reportado que el SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , CH_3COO^- , H_2S y S^{2-} pueden causar la corrosión de éste.

Los iones Cl^- pueden introducirse al concreto de varias maneras:

1. Como aditivo del concreto, ya que es uno de los más conocidos acelerantes del fraguado y generalmente es agregado en forma de CaCl_2 hasta un porcentaje del 2% en peso de cemento. Los cloruros también pueden estar presentes en otros tipos de aditivos como los reductores de agua.

2. Como contaminante del agua de amasado, ya que unos tipos de agua pueden contener gran cantidad de cloruros. En algunos lugares se utiliza el agua de mar para amasar el concreto.

3. Con los agregados porosos, ya que estos pueden contener grandes cantidades de cloruros.

4. Los cloruros pueden provenir de las sales de deshielo usadas en los caminos y carreteras, salmueras industriales, brisa marina, agua de mar, niebla o vapores y difundir desde el exterior a través del sistema capilar del concreto.

Existen tres teorías para explicar los efectos del ion cloruro en la corrosión del acero:

TEORIA DE LA CAPA DE OXIDO. Algunos investigadores suponen que la pasividad de un metal se debe a una capa de óxido compacto formada en su superficie. Esta teoría postula que los iones Cl^- penetran la capa de óxido protector sobre el acero a través de

algunos poros o defectos en ella mucho más fácilmente que otros iones de mayor tamaño, como por ejemplo, los iones SO_4^{2-} . Como consecuencia, los iones cloruro pueden dispersar coloidalmente la capa de óxido, haciéndola más fácilmente penetrable.

TEORIA DE LA ADSORCION. Los iones Cl^- son adsorbidos en la superficie metálica en competencia con el O_2 disuelto y los iones OH^- . Los iones Cl^- promueven la hidratación de los iones metálicos, facilitando así la disolución del metal.

TEORIA DEL COMPLEJO TRANSITORIO. Los iones Cl^- compiten con los OH^- por los iones ferrosos Fe^{2+} producidos por la corrosión, formándose un complejo soluble de cloruro de hierro. Este complejo puede difundir lejos del ánodo destruyendo la capa protectora de óxido $\text{Fe}(\text{OH})_2$, y permitiéndole que la corrosión continúe. A cierta distancia del electrodo el complejo se destruye, precipitando $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y el ion Cl^- está ahora libre para transportar más iones ferrosos del ánodo.

Si la corrosión no es controlada, cada vez más iones ferrosos continúan migrando hacia el concreto desde los sitios donde se lleva a cabo la corrosión, y al reaccionar con el O_2 se forman óxidos de hierro superiores, que dan como resultado cuatro veces el volumen del metal disuelto, provocando esfuerzos internos que eventualmente fracturan al concreto.

Algunos investigadores reportan como probable valor umbral, a la relación en actividades molares de $\text{Cl}^- / \text{OH}^- > 0.6$ en la interfase metal-pasta, para destruir la pasividad en el sistema.

La cantidad requerida de Cl^- para iniciar la corrosión es por lo tanto independiente del pH de la pasta en la interfase.

A $\text{pH} < 11.5$ la corrosión puede ocurrir sin la presencia del Cl^- ; mientras que a $\text{pH} > 11.5$ una cantidad de Cl^- medible es requerida para iniciar el proceso de corrosión, incrementándose ésta al aumentar el pH.

En conclusión, no es posible hablar de una concentración de Cl^- universal para el inicio del proceso de corrosión en estructuras de concreto, porque esta concentración es dependiente del pH del concreto y de otros factores desencadenantes y acelerantes de la corrosión como se dijo anteriormente. Además de que los Cl^- pueden estar presentes en el concreto como Cl^- solubles en agua o estar químicamente combinados con las fases del cemento. El Cl^- soluble induce la corrosión mientras que los combinados tiene poco efecto sobre el proceso.

Refiriéndonos específicamente a los iones cloruro que penetran desde el exterior de las estructuras por difusión, podemos decir que este proceso puede describirse en la mayoría de los casos, por la ley de Fick, aún a nivel de las armaduras. Con todo rigor la ley de Fick se aplica a una penetración de materia sin reacción química en un sólido homogéneo. Si consideramos que el ion cloruro reacciona, aunque no de manera completa con el CaA, la ley de Fick sólo podrá emplearse sin tomar en cuenta dicha reacción (esto significa una poca proporción de CaA en el concreto). De igual manera la ley de Fick no se aplica en un concreto de poca porosidad. La difusividad (coeficiente de difusión) aparente, es decir, la obtenida aplicando la ley de Fick, de los cloruros en el concreto es del orden de 10^{-7} a 10^{-10} cm^2/seg .

El gradiente de concentración de iones agresivos, origen de la difusión, se debe a que el concreto está en contacto con un medio acuoso cuyo contenido en dicho ion es mayor que la concentración en el concreto.

EFEECTO DEL ION SULFATO. Los SO_4^{2-} se han reportado como posibles iones despasivantes del acero en el concreto. Se ha mencionado que su principal acción destructiva es sobre la masa de concreto por la formación de la Ettringita, que puede provocar la expansión y fractura del concreto y de este modo cooperar para el progreso de la corrosión del refuerzo metálico en el concreto.

EFEECTO DEL OXIGENO. El papel del O_2 en un proceso de corrosión es de gran importancia porque actúa como desencadenante y como acelerante de la corrosión.

Además es un factor limitante del desarrollo de la corrosión puesto que es la especie consumida en la reacción catódica en el proceso de corrosión del acero en el concreto.

EFEECTO DEL BIOXIDO DE CARBONO (CARBONATACION). Debido a la alcalinidad del cemento Portland hidratado, el concreto puede reaccionar con el CO_2 atmosférico y reducir su pH hasta valores cercanos a 10, donde el acero no se encuentra totalmente pasivado, pudiendo ocurrir la corrosión de éste.

La carbonatación no es un problema si el concreto se encuentra totalmente seco, o bien, saturado completamente con agua. Las máximas velocidades de carbonatación se han observado cuando la humedad relativa es de alrededor del 50%.

CORRIENTES ERRATICAS O PARASITAS. Son aquellas que siguen otros caminos que ofrecen menor resistencia al paso de corriente que el del circuito deseado.

La corrosión por esta causa debe considerarse como una posibilidad en la vecindad de cualquier equipo de corriente directa, como vías electrificadas, plantas de electrodeposición y los sistemas de protección catódica.

8. METODOS DE ESTUDIO DE LA CORROSION EN LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO

Una vez que se han planteado los conceptos generales de la influencia de todos los factores principales que están involucrados en el proceso de corrosión del acero de refuerzo en el concreto, es importante revisar los métodos conocidos para evaluar el grado de

deterioro de las estructuras de concreto armado durante su vida de servicio. Estos métodos son los siguientes:

- Técnicas visuales y de ultrasonido.
- Seguimiento del ion cloruro.
- Medición del potencial electroquímico.
- Método de resistencia eléctrica.
- Método de resistencia de polarización.
- Método mecánico.
- Impedancia faradaica y ruido electroquímico.
- Técnicas visuales y de ultrasonido.

Las técnicas de ultrasonido, especialmente las que se basan en el proceso de reflexión, tienden a la determinación del agrietamiento interno y de los productos de corrosión atrapados bajo la superficie. Es importante recalcar que estas técnicas no son destructivas.

-Seguimiento del ion cloruro.

Esta es una técnica indirecta que consiste en la medición de la concentración del ion Cl^- en el concreto. La técnica ha sido de uso común tanto en el laboratorio como en el campo debido al importante papel que juega el ion Cl^- en la iniciación del proceso de corrosión.

-Medición del potencial electroquímico.

En las estructuras de concreto, la alta resistividad de éste, aunado con el hecho de que la acción de las macroceldas de corrosión involucra una respuesta eléctrica, permite que las mediciones del potencial sobre la superficie del concreto tiendan a la localización de áreas anódicas y catódicas en el acero de refuerzo, pudiéndose construir mapas de potenciales para el acero embebido en el concreto.

Esta técnica es la más usada en el campo por su facilidad de

manejo, pero la medida de un potencial electroquímico no da información cuantitativa sobre la velocidad con que se lleva a cabo el proceso de corrosión.

-Método de resistencia eléctrica.

Este método se basa en la conocida fórmula $R=Pl/A$, que relaciona el cambio de resistencia eléctrica de un elemento sensor a medida que el proceso de corrosión reduce su área en la sección transversal.

Este método se ha usado ampliamente para determinar velocidades de corrosión en distintos medios. La principal ventaja del método de resistencia eléctrica radica en la posibilidad de evaluar los cambios que se presentan en la velocidad de corrosión en función del tiempo y poder usarse en el campo.

-Método de resistencia de polarización.

Actualmente la determinación de las velocidades de corrosión como densidades de corriente ofrece una sensibilidad ilimitada gracias a la gran cantidad de electricidad que se necesita para disolver un equivalente electroquímico.

Los métodos electroquímicos suministran en todo momento información sobre la velocidad de corrosión instantánea dado que son diferenciales, a diferencia de los procedimientos clásicos por pérdida o ganancia de pesos que son integrales y sólo proporcionan una velocidad media del ataque.

También los métodos electroquímicos, gracias a su alta sensibilidad permiten reproducir en numerosos sistemas metal/medio las condiciones reales de servicio sin necesidad de someter las especies a ensayos acelerados de corrosión, que por lo general son muy severos y alejados de las condiciones reales de servicio.

Además estos métodos electroquímicos son excelentes si se quiere obtener la velocidad de corrosión de aquellos materiales que

exhiben elevada resistencia a ésta. Electroquímicamente se puede llegar a una estimación de la velocidad de corrosión aún antes de que ésta se manifieste visualmente.

-Método mecánico.

Este método mide los esfuerzos que se desarrollan en el concreto reforzado como consecuencia de la corrosión del acero de refuerzo.

Se han utilizado probetas de concreto reforzado circundadas por cinturones de titanio y se colocan deformímetros eléctricos sobre los cinturones para establecer el momento exacto de la aparición del esfuerzo y su crecimiento en función del tiempo. Sin embargo, como los esfuerzos tienden a localizarse en el área donde se encuentra la corrosión activa, no siempre es fácil puntualizar esta zona por esta técnica.

-Impedancia Faradaica y ruido electroquímico.

La impedancia de una reacción electródica es sumamente compleja y sus componentes incluyen el proceso de corrosión, además de las resistencias y capacitancias óhmicas debidas a procesos de difusión y adsorción en óxidos y películas pasivas, que contribuyen a la medida de la impedancia. Todos estos procesos son responsables del ruido observado a bajas frecuencias y que dieron lugar al desarrollo de la técnica de ruido electroquímico.

**9. METODOS DE PROTECCION CONTRA LA CORROSION DEL
ACERO DE REFUERZO EN EL CONCRETO**

En el caso particular de las estructuras de concreto armado, los métodos de protección pueden clasificarse de la siguiente manera:

1. Aquellos que actúan sobre el concreto, impidiendo la difusión de O_2 y de los agentes agresivos del exterior a través de los poros del concreto.

Para este fin se han utilizado aditivos reductores de agua, fluidificantes, inclusores de aire, hidrófugos y materiales finamente divididos. También se han aplicado sobre la superficie del concreto membranas impermeables y polímeros.

2. Aquellos que modifican la superficie del refuerzo metálico, aumentando su resistencia a la corrosión. Se han empleado recubrimientos metálicos de zinc y níquel y en algunos casos se ha empleado acero inoxidable como refuerzo. También se usan recubrimientos no metálicos, principalmente resinas epóxicas con buenos resultados.

3. Aquellos que actúan sobre la corrosión misma. Para este fin se emplean inhibidores de la corrosión y sistemas de protección catódica.

La protección catódica es el método más versátil para el control de la corrosión ya que es aplicable a cualquier estructura eléctricamente continua y es casi el único recurso disponible para controlar el problema, una vez que se ha detectado en una estructura en servicio.

Para concluir podemos decir que los cuidados y precauciones empiezan desde la construcción de la estructura, y no, ya que se presentó la corrosión. Tomando esto en cuenta vamos a tener cada vez menos estructuras corroídas.

CAPITULO II

INSPECCION Y DIAGNOSTICO

**PROTECCION ANTICORROSIVA DE LAS ARMADURAS DEL HORMIGON.
CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA PROTECCION ANTICORROSIVA**

Se ha considerado con razón la protección anticorrosiva como un sistema de seguro contra un riesgo: el de la corrosión. La mayor capacidad del hormigón a compactarse, la más alta dosificación del mismo, el mayor espesor de los recubrimientos y cuantas medidas de precaución se adopten, hasta llegar a una verdadera y compleja instalación de protección, puede no servir a ninguna finalidad mecánica ni estructural del proyecto, pero tienen el sentido de una prima de seguro que se abona contra unas posibles contingencias, y el de una medicina de tratamiento preventivo.

Se comprende lo difícil que es dar con carácter absoluto una serie de recomendaciones encaminadas a evitar un problema tan complejo como el de la corrosión de las armaduras del hormigón. Las que se den sólo podrán tener un valor relativo y, de acuerdo con esto se exponen a continuación los medios preventivos más reconocidos como eficaces, los cuales son también los más interesantes, aclarando que el orden de exposición no implique necesariamente el orden de preferencia.

En primer lugar, debe evitarse al máximo el empleo de cloruro de calcio u otras sales o electrólitos análogos, así como el de los productos de adición que los contengan, puesto que en ambos casos hay grandes probabilidades de que tales prácticas provoquen o aceleren la corrosión. Es necesario mencionar que no se ha establecido un contenido o concentración de cloruro de calcio por debajo del cual no se produzca corrosión a plazo más o menos largo. El cloruro de calcio, aún en dosis pequeñas, puede ser un riesgo en potencia.

En segundo lugar hacer un hormigón armado o pretensado cuyas armaduras estén protegidas al máximo, tanto si contiene o no cloruro de calcio.

PROTECCION INDIRECTA.

Para que las armaduras de hormigón estén protegidas al máximo es preciso:

- I) que el hormigón sea uniforme y homogéneo,
- II) que el hormigón sea compacto y durable.

Para esto, a su vez deben cumplirse una serie de condiciones por parte de los materiales, de la dosificación de los mismos, de su puesta en obra, de su curado y de la propia ejecución de la obra o estructura; respecto de los materiales en general:

- III) éstos deben cumplir individualmente con los requisitos necesarios para alejar el peligro de corrosión.

Y para ello ha de verificarse respecto de los conglomerantes:

- IV) que no se mezclen conglomerantes distintos ni se empleen éstos en diferentes partes de una misma obra o estructura;
- V) que el cemento no sea expansivo ni retractivo, a fin de que no pueda dar lugar a fisuras por las que penetren agentes corrosivos. Considérese a estos efectos que las microfisuras que algunos tienen por inofensivas pueden convertirse en macrofisuras, por lo que siempre constituyen un peligro potencial;

VI) que el cemento sea preferentemente portland, porque los que contienen escorias o puzolanas, o ambos materiales, confieren una menor protección contra la corrosión, aún en ausencia de cloruro cálcico, en base a su menor reserva alcalina. Sin embargo, en estructuras enterradas o sumergidas en las que la corrosión de las armaduras puede ser precedida por una destrucción del propio hormigón, e iniciada y activada por ella, los conglomerantes puzolánicos y siderúrgicos pueden ser utilizados con eficacia, por conferir mayor durabilidad que los portland a la parte pétreo del conglomerado;

Respecto de los áridos :

- VII) que los áridos no sean porosos ni quebradizos;
- VIII) que la granulometría de los mismos sea la más adecuada;
- IX) que no sean reactivos con los álcalis del cemento y no den lugar a productos expansivos que ocasionen fisuras que a su vez aceleren la corrosión;
- X) que no contengan sales solubles (arenas de playa sin lavar);

Respecto de las aguas de amasado :

- XI) que las aguas de amasado no contengan sales solubles en cantidades peligrosas (aguas de mar);

Respecto de las adiciones (si se emplean) :

- XII) que no contengan cloruro cálcico, ni otros cloruros o sales que pueden ser de naturaleza corrosiva o favorecedora de la corrosión;

Respecto de las armaduras :

- XIII) que las armaduras sean de un acero uniforme y de la misma calidad;
- XIV) que, en relación con lo precedente, se tenga en cuenta a todos los efectos la clase de acero en relación con la clase de hormigón;
- XV) que las armaduras tengan la mayor sección posible y nunca un diámetro menor al normal a cada caso;
- XVI) que la superficie de la armaduras sea tal que permita la máxima adherencia al hormigón (corrugados, etc.), pero sin que ello facilite la formación de huecos entre el hormigón y la armadura;
- XVII) que el herrumbado inicial de la superficie de las armaduras, ya que no se pueda eliminar en su totalidad, sea al menos regular y homogéneo. Si no lo es, debe procederse a una limpieza;
- XVIII) que la superficie de las armaduras esté exenta de sales producto de la corrosión, si han estado expuestas a la intemperie en ambientes agresivos (marítimos, por ejemplo), procediéndose a una limpieza en caso contrario;
- XIX) que la cantidad de armaduras sea la adecuada, sin que las haya en un exceso inútil. Para ello se deberá reducir al mínimo posible el número de kilogramos de armadura por metro cúbico de hormigón y dentro de ello, reducir la superficie del acero al máximo;
- XX) que las armaduras tengan los recubrimientos máximos posibles en cualquier parte de la obra, y más aún en las partes más expuestas. El recubrimiento es función de la permeabilidad, pero es preferible un recubrimiento impermeable a un recubrimiento grueso, es decir, que espesor de recubrimiento e impermeabilidad (o calidad del hormigón) son magnitudes conjugadas: Si a calidad

constante varía el espesor del recubrimiento es como si a espesor de recubrimiento constante variase la impermeabilidad o la calidad del hormigón;

Respecto a la dosificación :

XXI) que la dosificación de cemento sea elevada. No parece influir ésto en el momento de inicio de la corrosión pero, una vez iniciada ésta, se produce con tanto menor velocidad cuanto mayor es la dosificación, por ser mucho menor el coeficiente de permeabilidad del hormigón. La mayor "reserva alcalina" de un hormigón con dosificación elevada de cemento puede tener efecto favorable;

XXII) que la relación agua/cemento no sea ni muy alta ni demasiado baja, debiendo evitarse los morteros secos o muy aguados y los hormigones secos. La mayor consistencia es la plástica. Una vez iniciada la corrosión, ésta se produce con tanto mayor velocidad cuanto mayor es la relación agua/cemento, por ser mucho mayor el coeficiente de permeabilidad del hormigón. Además, una mayor cantidad de agua no combinada actúa como vehículo electroquímico y facilita los procesos corrosivos;

Respecto de la puesta en obra :

XXIII) que la puesta en obra cumpla en lo mejor posible y lo más regular y completamente su cometido;

Respecto de la ejecución en general :

XXIV) que la ejecución sea lo más cuidadosa posible en todos sus detalles;

Respecto del curado :

XXV) que el curado del hormigón sea óptimo, debiendo evitarse al máximo las desecaciones superficiales del material en las primeras etapas;

XXVI) que, en la medida de lo posible, se eviten las variaciones ambientales de condiciones y, en particular, las alternancias de humedad, sequedad y salinidad del medio ambiente (mareas, ciclos de calentamiento, enfriamiento y aireación, etc.). Como ésto no es en general fácil ni a veces posible, cuando a pesar de todo haya que poner en ambientes agresivos hormigones con armaduras muy superficiales, es imprescindible impermeabilizar las caras externas del hormigón;

XXVII) que se tenga en cuenta la influencia aceleradora de la temperatura en los procesos de corrosión;

Respecto de las acciones electrolíticas :

XXVIII) que se evite al máximo la posibilidad de formación de macroelementos galvánicos por contacto eléctrico de las armaduras con metales diferentes y contacto electrolítico a través del hormigón. La formación de uno de estos macroelementos da lugar a una corrosión mucho más perniciosa por más intensa y localizada, que muchos microelementos muy repartidos;

XXIX) que se tomen las medidas oportunas para impedir la acción electrolítica por corrientes vagabundas. Tanto en este caso como en el anterior, si en el hormigón existen sales alcalinas (por estar expuesto a condiciones marítimas, por ejemplo) se produce en las zonas catódicas hidróxido de sodio que daña al hormigón y destruye la adherencia de éste a las armaduras; esto aparte de las acciones expansivas ya conocidas. Es lo que ocurre en la electrólisis del hormigón con corriente continua, antes de producirse otros efectos mayores por desprendimiento de gases a altas densidades de corriente. Con corriente alterna los efectos no son tan acusados. La corrosión anódica con polarización externa es mucho mayor que la corrosión espontánea, tanto si existen cloruros como si no.

Los aspectos expuestos difícilmente pueden ordenarse por importancia, porque no son independientes, sino que a veces, son hasta contradictorios, al menos en apariencia. Así, por ejemplo, el grosor del recubrimiento tiene menos importancia con consistencias plásticas del hormigón, o cuando el hormigón es bueno; el grosor del recubrimiento mínimo depende también de la cantidad de cloruro de calcio añadida al hormigón y del ambiente, etc.

Por otra parte si bien es verdad que una dosificación alta de cemento reduce el coeficiente de permeabilidad del hormigón, también es cierto que los hormigones muy altamente dosificados de cemento son más susceptibles a la fisuración por tracción y que, sometidos a esfuerzos de tracción, las fisuras pueden acentuarse y contribuir a acelerar o provocar la corrosión. Además un hormigón muy rico en cemento pero con un contenido mayor de

cloruro de calcio puede experimentar mayor corrosión en sus armaduras que otro menos rico, pero también con menos cloruro de calcio. Es decir, no siempre se contrarestan los efectos y por ello existen límites para la influencia ventajosa o perjudicial, de los aspectos considerados. Por ejemplo, parece ser también que la corrosión debida al cloruro de calcio de algunos productos de adición para el hormigón de acción aireante o fluidificante, es de escasa importancia.

CAPÍTULO III

ENSAYOS

A. RESISTENCIA MECANICA

Comúnmente se considera que la resistencia del concreto es su más valiosa propiedad, aunque, en muchos casos prácticos, existen otras características, como la durabilidad o la impermeabilidad, que pueden ser aún más importantes. Sin embargo, la resistencia suele dar una imagen general de la calidad del concreto, puesto que está directamente relacionada con la estructura de la pasta de cemento fraguado.

RELACION AGUA/CEMENTO.

Dentro de la práctica de la ingeniería, se supone que la resistencia de un concreto de determinada edad, que haya sido curado a una temperatura prescrita, depende, antes que nada, de dos factores : de la relación agua/cemento y del grado de compactación. En un principio se considerará al concreto totalmente compactado, y más adelante se tomará en cuenta la relación de las cavidades de aire con la resistencia del concreto. En la práctica, ésto significa que el concreto endurecido contiene más o menos el 1% de cavidades de aire.

Cuando un concreto está totalmente compactado, se dice que es inversamente proporcional a la relación agua/cemento; esta proporción fue precedida por una "ley" que estableció Duff Abrams en 1919. El descubrió que la resistencia es igual a:

$$f_c = \frac{K_1}{K_2^{w/c}}$$

Donde w/c representa la relación agua/cemento de la mezcla (tomada originalmente por volumen) y K_1 y K_2 son constantes empíricas.

Cabe recordar que la relación agua/cemento determina la porosidad de la pasta de cemento endurecida en cualquiera de sus etapas de hidratación. Por lo tanto, la relación agua/cemento, tanto como el grado de compactación, afectan el volumen de cavidades del concreto.

La relación entre la resistencia y el volumen total de cavidades de aire no es una propiedad exclusiva del concreto, también se encuentra en otros materiales quebradizos en los que el agua deja poros tras de sí.

Es probable que la resistencia del concreto esté influida por el volumen total de cavidades que contenga. Sin embargo, la forma de los poros es también un factor.

En ocasiones se han criticado las reglas que rigen la relación agua/cemento diciendo que no tienen suficientes fundamentos. No obstante, en la práctica la relación agua/cemento es el factor único más grande de la resistencia del concreto totalmente compactado. Quizás la mejor aseveración al respecto es la de Gilkey⁽¹⁾:

"Para determinado cemento y agregados aceptables, los siguientes factores afectan la resistencia que puede lograrse con una mezcla de agregados, cemento y agua (en las mismas condiciones de mezclado, curado y probado) trabajable y adecuadamente colada:

- a) Relación entre el cemento y el agua de mezclado.
- b) Relación entre el cemento y los agregados.
- c) Granulometría, textura superficial, forma, resistencia y rigidez de las partículas del agregado.
- d) Tamaño máximo del agregado. "

El patrón de resistencia de un concreto hecho con cemento de

alta alúmina es en cierto modo diferente del de un concreto elaborado con cemento Portland, en cuanto a que la resistencia

aumenta con la relación cemento/agua a una velocidad progresivamente decreciente.

AGUA EFECTIVA EN LA MEZCLA.

Se considera como efectiva el agua que ocupa los espacios fuera de las partículas del agregado, cuando se estabiliza el volumen bruto del concreto, o sea, aproximadamente en el momento del fraguado. Por eso se llama relación agua/cemento efectiva o neta .

Por lo general el agua del concreto consiste en la que se añade a la mezcla y la que retienen los agregados al entrar a la mezcladora. Parte de esta última la absorben los poros del agregado, mientras que la otra se queda como agua libre en la superficie de los mismos, y no se diferencia en nada del agua que se añade directamente a la mezcladora. Por el contrario, cuando el agregado no está saturado y, por lo tanto, algunos de sus poros están llenos de aire, parte del agua que se añadió será absorbida por el agregado durante la primera media hora después de mezclar. En estas circunstancias es difícil establecer un límite entre el agua libre y el agua absorbida.

Por regla general el agregado en la obra está mojado, y solamente se considera agua efectiva en la mezcla aquella que excede de la que se requiere para que éste llegue a la condición de saturado y superficialmente seco. Es frecuente lograr dicha condición en el laboratorio; por lo tanto, es importante tener cuidado al transferir los datos del laboratorio a las proporciones de una mezcla que haya de usarse en la obra, así como toda referencia a la relación agua/cemento deberá especificar claramente si se considera el agua total o la efectiva.

NATURALEZA DE LA RESISTENCIA DEL CONCRETO.

La influencia que ejercen las cavidades en la resistencia del concreto es de suma importancia, por lo que debería ser posible relacionar estos factores con el mecanismo de falla. Para este propósito, el concreto se considera un material frágil, aunque presente una pequeña cantidad de acción plástica, ya que la fracturación bajo cargas estáticas ocurre a una deformación moderadamente baja. Como límite de comportamiento frágil se han sugerido deformaciones de 0.001 a 0.005 a la falla.

Resistencia en tensión.

La resistencia real (técnica) de la pasta de cemento, o de cualquier material quebradizo similar, como la piedra, es mucho más baja que la resistencia teórica calculada con base en la cohesión molecular y considerada a partir de la energía superficial de un sólido que se supone perfectamente homogéneo y sin fallas. Se ha calculado que la resistencia teórica es de hasta $1.05 \times 10 \text{ Kg/cm}^2$ (10.5 GPa).

Esta discrepancia puede explicarse por la presencia de los defectos postulados por Griffith⁽⁷⁾. Dichos defectos conducen a las altas concentraciones de esfuerzos en el material sometido a carga, ya que se alcanzan altos esfuerzos en volúmenes muy pequeños del espécimen, lo que causa fracturas microscópicas, mientras que el promedio del esfuerzo (nominal) de todo el espécimen es comparativamente bajo. Los defectos varían en tamaño y solo unos cuantos de los mas grandes son los que causan la falla; así pues, la resistencia de un espécimen es un problema de probabilidad y estadística, y el tamaño del mismo afecta el esfuerzo nominal probable en el que se observa la falla.

Se sabe que la pasta de cemento contiene numerosas

discontinuidades (poros, fisuras, cavidades), pero aún no se conoce el mecanismo por el cual éstas afectan la resistencia. Las cavidades en sí no actúan necesariamente como defectos, aunque el daño puede ocurrir en las grietas individuales relacionadas con los huecos, o bien por contracción o mala adherencia. En el concreto no segregado, las cavidades se distribuyen de manera aleatoria, condición necesaria para la aplicación de la hipótesis de Griffith. Aunque no se sabe cuál es el mecanismo exacto de ruptura del concreto, es muy posible que éste se relacione con la adherencia dentro de la pasta de cemento y entre la pasta y el agregado.

Influencia del agregado grueso sobre la resistencia.

El agrietamiento vertical en una muestra sometida a compresión uniaxial se inicia bajo una carga entre el 50 y el 75% de la carga final. Esto se ha determinado a partir de mediciones de la velocidad del sonido transmitido a través del concreto, y también por medio de técnicas de velocidad de un impulso ultrasónico. El esfuerzo bajo el cual se forman las grietas depende ampliamente de las propiedades del agregado grueso: la grava lisa conduce al agrietamiento a menores esfuerzos que la roca triturada áspera y angular, probablemente porque la adherencia mecánica se ve influenciada por las propiedades de la superficie, y, en cierto grado, por la forma del agregado grueso.

La influencia del tipo de agregado grueso sobre la resistencia del concreto varía en magnitud, y depende de la relación agua/cemento de la mezcla. Para relaciones agua/cemento inferiores a 0.4, el uso de agregado triturado ha producido resistencias superiores en más de 38% a las de la grava. Con un incremento en la relación agua/cemento, la influencia del agregado disminuye, probablemente porque la resistencia de la pasta por sí sola se vuelve importante, y a una relación agua/cemento de 0.65 no se ha observado alguna diferencia en las resistencias de los concretos hechos con roca triturada y grava.

Efecto de la edad sobre la resistencia del concreto.

La relación entre la relación agua/cemento y la resistencia del concreto se aplica únicamente a un tipo de cemento y a una sola edad.

En la mayoría de los casos, las pruebas se hacen a la edad de 28 días, cuando la resistencia del concreto es considerablemente menor que su resistencia a largo plazo.

Las mezclas con una relación agua/cemento baja aumentan en resistencia, expresada como porcentaje de la resistencia a largo plazo, más rápidamente que mezclas con una relación agua/cemento mayor. Esto se debe a que, en el caso anterior, los granos de cemento están más cerca unos de otros y se establece más rápidamente un sistema continuo de gel.

Cuando no se tienen datos específicos de los materiales usados, se puede suponer que la resistencia a los 28 días será 1.5 veces mayor que la resistencia a los 7 días. Las pruebas han mostrado que, para concretos hechos con cemento Portland ordinario, la relación de resistencia de 28 y 7 días cae generalmente entre 1.3 y 1.7, pero la mayoría de los resultados están arriba de 1.5.

Adherencia entre el concreto y el acero de refuerzo.

El concreto en la mayoría de los casos se usa con acero de refuerzo, debido a esto la resistencia de la adherencia entre los dos materiales es de suma importancia. La adherencia se produce principalmente por la fricción y adhesión entre el concreto y el acero, y puede resultar afectada por la contracción del concreto en relación con la del acero. La adherencia tiene que ver, sin embargo, no solamente con las propiedades mecánicas del acero y su posición en el elemento de concreto.

El galvanizado y otros tratamientos de protección por lo general reducen la resistencia adhesiva, probablemente debido a que en el acero tratado no existe tan buena adherencia como en una

superficie oxidada.

Un aumento en la temperatura reduce la resistencia adhesiva del concreto: de 200 a 300°C puede haber una pérdida de la mitad de la resistencia adhesiva correspondiente a una temperatura ambiente.

Curado del concreto.

A fin de obtener un buen concreto, la colocación de la mezcla apropiada debe ir seguida de un curado en un ambiente adecuado durante las etapas tempranas de endurecimiento. Curado es el nombre que se da a los procesos para promover la hidratación del cemento, y consiste en controlar la temperatura y los movimientos de humedad hacia adentro y afuera del concreto.

Más específicamente, el objeto del curado es mantener el concreto saturado, o tan saturado como sea posible, hasta que el espacio de la pasta fresca de cemento que originalmente estaba lleno de agua, se llene al tamaño deseado con los productos de la hidratación del cemento.

La necesidad de curado procede de que la hidratación del cemento solamente puede tener lugar en capilares llenos de agua. Por esta razón, debe prevenirse la pérdida de agua capilar por evaporación. Más aún, el agua que se pierde internamente por desecación propia debe ser reemplazada con agua del exterior, es decir, debe hacerse posible el ingreso de agua en el concreto.

Influencia de la temperatura sobre la resistencia del concreto.

Se sabe que una elevación en la temperatura de curado acelera las reacciones químicas de la hidratación, y esto afecta benéficamente la resistencia temprana del concreto, sin efectos contrarios en la resistencia posterior. Sin embargo, una temperatura más alta durante la colocación y el fraguado, aunque incrementa la resistencia a muy temprana edad, puede afectar

adversamente la resistencia a partir de aproximadamente los 7 días. La explicación es que una rápida hidratación inicial parece formar productos de una estructura física más pobre, probablemente más porosa, por lo que una proporción mayor de poros se mantendrá siempre sin llenar.

La calidad del agua de mezclado.

La calidad del agua tiene también importancia: las impurezas del agua pueden interferir con el fraguado del cemento, afectar adversamente la resistencia del concreto o causar manchas en su superficie, y provocar, además, la corrosión del acero de refuerzo.

En muchas especificaciones, la calidad del agua está cubierta por una cláusula que dice que el agua debe ser potable.

B. POROSIDAD

El concreto puede ser irregularmente poroso y permeable, y presentar zonas con distinta accesibilidad para la humedad y los agentes agresivos electrolíticos eventuales. La porosidad y la permeabilidad dependen, principalmente, de los siguientes factores:

- I) de la naturaleza y granulometría de la arena;
- II) de la dosificación de cemento (relación cemento/arena);
- III) de la cantidad de agua de amasado y de la relación agua/cemento;
- IV) del sistema de puesta en obra (picado, apisonado, vibrado, proyectado, centrifugado, etc.);
- V) de las condiciones de curado; etc.

Aún siendo uniformemente poroso, el concreto puede tener partes enterradas o sumergidas, difícilmente accesibles al aire, y partes exteriores más fácilmente accesibles al mismo (pilotes). Si está totalmente enterrado (conductos, tuberías), la parte inferior y más profunda es siempre más difícilmente accesible al aire que la parte superior. El terreno en que se encuentre el concreto puede ser más o menos permeable al aire, según su condición arcillosa o arenosa. Sumergido o enterrado, y aún siendo de porosidad uniforme, el hormigón puede tener armaduras más o menos superficiales, es decir, revestidas por un recubrimiento de material pétreo, de espesor mayor o menor. En todos estos casos pueden crearse elementos o pilas de aireación diferencial.

La porosidad del agregado, su permeabilidad y su absorción tienen influencia en las propiedades del agregado, como la adherencia con el cemento, la resistencia del concreto al

congelamiento y el deshielo, la estabilidad química y la resistencia a la abrasión.

Los poros del agregado varían mucho en tamaño, y los más grandes pueden ser vistos al microscopio o a simple vista, pero aún los poros más pequeños del agregado son generalmente mayores que los poros del gel de la pasta de cemento. Los poros más pequeños que $4\mu\text{m}$ son de especial interés, y se cree que afectan la durabilidad de los agregados sujetos a congelamiento y deshielo progresivos.

Algunos de los poros del agregado están totalmente dentro de la partícula; otros se abren a sus superficie. La pasta de cemento, por su viscosidad, no puede penetrar muy profundamente más que en los poros más grandes, de modo que el volumen bruto de la partícula se considera sólido a fin de calcular el contenido de agregado en un concreto. Puesto que el agregado representa unas tres cuartas partes del volumen del concreto, resulta claro que la porosidad del agregado contribuye a la porosidad total del concreto.

PERMEABILIDAD

Es indispensable que el concreto resista, sin deteriorarse con el tiempo, las condiciones para las cuales se ha proyectado. Cuando esto ocurre se afirma que el concreto es durable.

La falta de durabilidad puede deberse al medio al que está expuesto el concreto, o a causas internas del concreto mismo. Las causas externas pueden ser físicas, químicas o mecánicas, pueden ser originadas por condiciones atmosféricas, temperaturas extremas, abrasión, acción electrolítica, ataques por líquidos y gases de origen natural o industrial. El grado de deterioro producido por estos agentes dependerá principalmente de la calidad del concreto, aunque en condiciones extremas cualquier concreto mal protegido se daña.

Las causas internas son la reacción álcali-agregado, cambios de volumen debidos a diferencias entre las propiedades térmicas del agregado y de la pasta de cemento y, sobre todo, la permeabilidad del concreto. Este factor determina en gran medida la vulnerabilidad del concreto ante los agentes externos y, por ello, un concreto durable deberá ser relativamente impermeable.

La penetración de materiales en solución puede afectar adversamente la durabilidad del concreto, como por ejemplo cuando esas soluciones lixivian Ca(OH)_2 , o cuando se efectúan ataques de líquidos agresivos. Esta penetración depende de la permeabilidad del concreto, y está determinada por la facilidad relativa con que el concreto puede saturarse de agua, por lo tanto, la permeabilidad se asocia mucho con la vulnerabilidad del concreto a la congelación. Además en el caso del concreto reforzado, el acceso de la humedad y del aire tiene como resultado la corrosión del acero de refuerzo, que a su vez causa un aumento en el volumen del acero, lo cual puede dar origen a grietas y descascaramientos del concreto.

La permeabilidad del concreto también es importante en relación a lo hermético de las estructuras que retienen líquidos y de algunas otras, asimismo el problema de la presión hidrostática en el interior de las presas.

Puede observarse que el paso del agua a través del concreto de espesor determinado puede ser causado por una fuente de agua, el humedecimiento diferencial en los dos lados del concreto, o por efectos osmóticos.

Tanto la pasta de cemento como el agregado contienen poros. Además, el concreto contiene huecos causados por una compactación incompleta o por sangrado. En el concreto, dichos huecos pueden ocupar una fracción comprendida entre 1 y 10 por ciento del volumen total, donde el segundo porcentaje corresponde a un concreto con grandes cavidades y de baja resistencia.

El volumen del espacio de los poros en el concreto se mide, en contraste con la permeabilidad, por absorción, los dos valores no se relacionan necesariamente. Usualmente la absorción se determina al secar una muestra hasta obtener un peso constante, sumergirla en agua y determinar el aumento de peso como porcentaje del peso seco. Se utilizan diversos procedimientos, y los resultados obtenidos varían mucho, como se muestra en la tabla 1. Un motivo de esta variación en los valores de absorción es que el secar a temperatura ordinaria puede ser ineficaz para eliminar toda el agua combinada. Por lo tanto, la absorción no puede emplearse como medida de la calidad del concreto. La mayoría de los concretos buenos tienen una absorción mucho menor del 10 por ciento.

Condiciones de secado	Condiciones de inmersión	Absorción (en porciento) para la mezcla de concreto.					
		A	B	C	D	E	F
100°C	Agua por 30 minutos.	4.7	3.2	8.9	12.3		
100°C	Agua por 24 horas.	7.4	6.9	9.1	12.9		
100°C	Agua por 48 horas.	7.5	7.0	9.2	13.1		
100°C	Agua por 48 horas más 5 horas de ebullición.	8.1	7.3	14.1	18.2		
65°C	5 horas de ebullición.	6.4	6.4	13.2	17.2		
105°C hasta peso cte.	1 hora 24 horas 7 días					3.0	7.4
						3.4	7.7
						3.5	7.8
20°C por 30 días en vacío s/cal.	1 hora 24 horas 7 días					1.9	5.9
						2.2	6.3
						2.3	6.4

Tabla 1. Valores de la absorción del concreto determinados de diversas formas.

La permeabilidad del concreto no es simplemente función de su porosidad, sino que depende también del tamaño, la distribución y la continuidad de los poros. Así, aunque el gel del cemento tiene una porosidad de 28%, su permeabilidad es solamente del orden de 7×10^{-16} s. Esto se debe a la textura extraordinariamente fina de la pasta de cemento endurecida, los poros y las partículas sólidas son muy pequeñas y numerosas, mientras que en las rocas, los poros, aunque pocos en número, son mucho más grandes y conducen a una alta permeabilidad. Por la misma razón, el agua puede fluir más fácilmente a través de los poros capilares que a través de los pequeños poros de gel, en conjunto, la pasta de cemento es de 20 a 100 veces más permeable que el gel solo. De esto se deduce que la permeabilidad de la pasta de cemento está regida por la porosidad capilar de la pasta. La relación entre estas dos cantidades aparece en la Fig. 1. En la tabla 2 se registra la relación agua/cemento de pastas de igual permeabilidad que algunas rocas comunes.

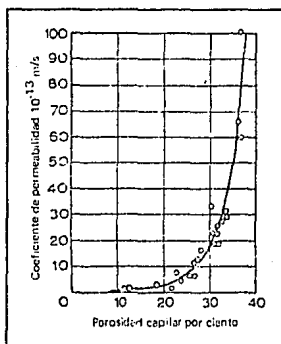


Fig. 1. Relación entre la permeabilidad y la porosidad capilar de la pasta de cemento.

Tipo de roca	Coefficiente de permeabilidad. m/s	Relación agua/cemento de pasta madura con la misma permeab.
Trapa densa	2.47×10^{-14}	0.38
Diorita de cuarzo	8.24×10^{-14}	0.42
Mármol	2.39×10^{-13}	0.48
Mármol	5.77×10^{-12}	0.66
Granito	5.35×10^{-11}	0.70
Arenisca	1.23×10^{-10}	0.71
Granito	1.56×10^{-10}	0.71

Tabla 2. Comparación entre las permeabilidades de rocas y pastas de cemento.

La permeabilidad de la pasta de cemento varía con el desarrollo de la hidratación. En una pasta fresca, el flujo de agua se regula por el tamaño, la forma y la concentración de los granos originales del cemento. Con el avance de la hidratación, la permeabilidad decrece rápidamente, ya que el volumen total del gel (incluidos los poros en el gel) es aproximadamente 2-1 veces mayor que el volumen del cemento no hidratado, de modo que el gel gradualmente llena parte del espacio que originalmente estaba lleno de agua. En una pasta madura la permeabilidad depende del tamaño, la forma y la concentración de las partículas del gel, y del hecho de que los huecos capilares sean o no discontinuos. En la tabla 3, se dan los valores del coeficiente de permeabilidad a diferentes edades, para una pasta de cemento con una relación agua/cemento de 0.7.

Edad en días	Coefficiente de permeabilidad K. m/s
Fresco	2×10^{-6}
5	4×10^{-10}
6	1×10^{-10}
8	4×10^{-11}
13	5×10^{-12}
24	1×10^{-12}
Última	6×10^{-13} (calculado)

Tabla 3. Reducción de la permeabilidad de la pasta de cemento (relación agua/cemento = 0.7) con el desarrollo de la hidratación.

En pastas hidratadas al mismo grado, la permeabilidad es menor al aumentar el contenido de cemento en la pasta, es decir, al disminuir la relación agua/cemento. La figura 2 contiene valores obtenidos para pastas en las cuales el 93% del cemento se ha hidratado. La pendiente de la recta es considerablemente menor para pastas con relaciones agua/cemento menores que 0.6, es decir, pastas donde los capilares se han empezado a segmentar.

La permeabilidad del concreto se ve afectada también por las propiedades del cemento. Para una misma relación agua/cemento, el cemento grueso tiende a producir una pasta de más porosidad que un cemento más fino. La composición del cemento afecta la permeabilidad en cuanto a su influencia sobre la rapidez de hidratación pero el grado final de porosidad y permeabilidad no se afecta. En términos generales, es posible decir que, a mayor resistencia de la pasta, la permeabilidad será mejor, este resultado es previsible, ya que la resistencia está en función del volumen relativo del gel en el espacio disponible.

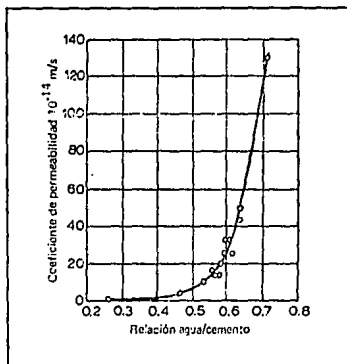


Fig. 2. Relación entre la permeabilidad y la relación agua/cemento para pastas de cemento maduras. (93% de cemento hidratado).

MEDICION DE LA PERMEABILIDAD AL AGUA.

La permeabilidad del concreto puede determinarse en el laboratorio mediante una prueba sencilla, pero los resultados son sobre todo comparativos. Las caras laterales de la muestra se sellan, y se aplica agua a presión solamente por la parte superior. A menudo se usa agua saturada con aire a presión atmosférica, pues esto corresponde a la situación de los casos prácticos. Suele utilizarse aire comprimido para aplicar la presión, pero debe tenerse cuidado para que el aire no sea absorbido por el agua, de no ser así, una parte del aire podría liberarse al reducirse la presión dentro de la muestra, lo cual disminuiría el gasto del flujo. Cuando se logra un régimen estable (y esto puede no suceder antes de 10 días desde la

iniciación de la prueba), se mide la cantidad de agua que fluye en un tiempo determinado a través de un espesor dado de concreto, y la permeabilidad se expresa como coeficiente de permeabilidad, K, dado por la ecuación de Darcy,

$$\frac{dq}{dt} \frac{1}{A} = K \frac{\Delta h}{L}$$

donde dq/dt es el gasto del flujo de agua en m^3/s , A es el área de la sección transversal de la muestra en m^2 , Δh es la caída de la carga hidráulica a través de la muestra en m y K se expresa en m/s.

La prueba de permeabilidad puede efectuarse en corazones, a fin de estudiar los efectos de la variación sobre las proporciones de la mezcla, la colocación y las técnicas de curado. La prueba puede proporcionar también una estimación de la durabilidad del concreto sometido a la acción corrosiva por filtración de agua.

DENSIDAD

Puesto que el agregado generalmente contiene poros, tanto permeables como impermeables, el significado del término densidad tiene que ser cuidadosamente definido, y de hecho hay varios tipos de densidad.

La densidad absoluta se refiere al volumen del material sólido que excluye todos los poros y puede, por lo tanto, definirse como la relación del peso del cuerpo sólido, referido al vacío, al peso de un volumen igual de agua destilada libre de gas, ambos valores tomados a una temperatura determinada.

Si el volumen del cuerpo sólido se mide incluyendo los poros impermeables, pero no los capilares, la densidad correspondiente lleva el calificativo de aparente. La densidad aparente es, entonces, la relación del peso del agregado secado en un horno a 100-110°C durante 24 horas al peso de agua que ocupa el mismo volumen con todos los poros impermeables.

La densidad aparente del agregado depende de la densidad del mineral de que se compone el agregado, y también de la cantidad de huecos. La mayoría de los agregados naturales tienen una densidad entre 2.6 y 2.7.

C. CONTENIDO DE CLORUROS

El concreto puede contener en su masa sales, y concretamente cloruros (sódico o cálcico), como consecuencia de utilizar estas sales para eliminar el hielo (cloruro sódico o cálcico) en el caso de pistas; como consecuencia de adiciones hechas al concreto en fresco para acelerar su fraguado y endurecimiento o para mejorar su resistencia a las heladas (cloruro cálcico), o como resultado de emplear arenas de playa no lavadas (cloruros alcalinos y cloruro magnésico). En tales casos estas sales, por una desigual distribución atribuible a causas diversas, pueden dar lugar a pilas de concentración. Al mismo tiempo aumentan la conductividad del concreto y contribuye con ello a producir o a acelerar la corrosión.

El cloruro cálcico forma parte de la mayoría de los aditivos (aireantes, fluidificantes, etc.), que se añaden al hormigón, los cuales de por sí suelen retrasar el fraguado; el cloruro cálcico contrarresta esta acción retardadora.

Como ya se indicó, los aniones salinos, y en particular el anión cloro de los cloruros cálcico o sódico, pueden actuar en la zona catódica protegida, desplazando el potencial hacia valores activos y convirtiéndola en anódica, susceptible de corrosión.

En presencia de cloruro sódico o de cloruro cálcico la reacción catódica que supone un aumento del pH, va acompañada de un alejamiento de los aniones Cl^- que se desplazan hacia la región anódica; por el contrario, en la zona catódica se acumulan cationes sodio Na^+ o calcio Ca^+ . Así, pues, los productos de corrosión serán en la zona anódica cloruro ferroso y en la catódica hidróxido sódico (o de calcio), ambos solubles, ninguno de los cuales puede, en consecuencia, impedir ni retardar el proceso anódico ni el catódico, ni proteger al hierro de la corrosión.

Por difusión a través del electrólito los iones ferrosos Fe^{2+} y los iones hidroxilo OH^- pueden reaccionar lejos de las

respectivas zonas anódica y cátodica, dando lugar a la formación de hidróxido ferrosos Fe(OH)_2 , el cual, por la acción del oxígeno del aire, puede transformarse en hidróxido férrico Fe(OH)_3 , en óxido férrico hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o bien en un oxihidróxido de hierro también hidratado $\text{FeO(OH)} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

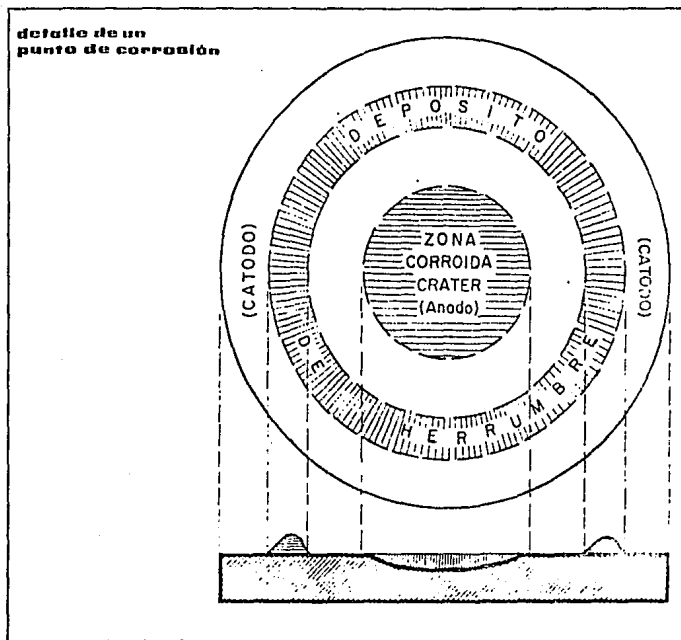
Estos productos, o sus mezclas en diversas proporciones según las circunstancias, constituyen la llamada "herrumbre" que es insoluble. Pero, por formarse y depositarse lejos de las zonas anódica y catódica, tampoco pueden evitar ni atenuar los respectivos procesos ni, por consiguiente, impedir la corrosión.

Las reacciones descritas están puestas de manifiesto en el gráfico de la figura 1 que representa el mecanismo de la acción corrosiva de una gota de disolución salina (cloruro) sobre una lámina de hierro. A este gráfico corresponde el de la figura 2 que representa la acción corrosiva de una gota de agua sobre la misma lámina. En este caso la acción corrosiva se debe a una aireación diferencial entre la zona periférica y la parte central de la gota, mientras que en el caso de la figura 1 se suma el efecto salino, por lo que la corrosión es mucho mayor.

Con mayor o menor intensidad en cada caso, en el lugar ocupado por cada gota se tiene el resultado que muestra el esquema de la figura 3, con un cráter de corrosión y un depósito anular de herrumbre.

Aún suponiendo que la herrumbre se formase directamente sobre la zona anódica o sobre la catódica, tampoco podría impedir ninguno de los dos procesos ni, por lo tanto, la corrosión. La causa estriba en que los productos que forman la herrumbre son muy voluminosos y porosos, ya que su volumen es mayor que la suma de los volúmenes de las sustancias a partir de las cuales resultan, por lo cual su formación tiene lugar con carácter expansivo y no pueden constituir un recubrimiento impenetrable para los iones. Por lo contrario, éstos se difunden a través de la herrumbre con gran facilidad, por lo que el proceso corrosivo continúa.

Es fácil apreciar en concretos armados expuestos a atmósferas marítimas severas, o en concretos que han sido mezclados con una disolución de cloruro cálcico, que afloran manchas de herrumbre a la superficie de los mismos. Esta herrumbre sale a través de microfisuras que después se hacen perceptibles, las cuales son ocasionadas por la fuerza expansiva del óxido hidratado formado y coinciden en posición, bien sea con las propias armaduras, o bien con los estribos de éstas. Las fisuras pueden continuar agrandándose hasta provocar la rotura del concreto y dejar las armaduras al descubierto. A veces no se observan manchas exteriores de herrumbre, pero los efectos son idénticos.



Las consideraciones mencionadas se ven refrenadas por multitud de hechos experimentales comprobados, entre los cuales cabe destacar los siguientes:

- I) La mayor parte del cloruro cálcico añadido al hormigón usualmente (2 por ciento de un cloruro cálcico comercial de 70 por ciento de riqueza en sal anhidra, es decir, un 1.4 por ciento de sal anhidra) queda combinado en forma de complejo en el cemento hidratado, si bien en la disolución queda aún una parte sin combinar;
- II) la cantidad de cloruro cálcico que queda libre es tanto mayor (a constancia de todo lo demás) cuanto mayor es la cantidad inicialmente añadida;
- III) a igualdad de todo lo demás, con cementos resistentes a sulfatos (de contenido bajo de aluminato tricálcico) la concentración de cloruro cálcico libre es mayor que con cementos portland (de contenido mayor de aluminato tricálcico). Por razones de dilución los cementos siderúrgicos y puzolánicos contienen inicialmente menos aluminato tricálcico que los portland y por ello contribuyen a dar una concentración inicial de cloruro cálcico mayor;
- IV) la cantidad de cloruro cálcico libre es tanto mayor cuanto menores son los contenidos de óxido aluminico y óxido férrico en conjunto del cemento;
- V) la cantidad de cloruro cálcico libre es tanto mayor cuanto menor es la relación óxido aluminico/óxido férrico;
- VI) la cantidad de cloruro cálcico libre es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de yeso del cemento;

- VII) la cantidad de cloruro cálcico libre es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de álcalis libres de cemento;
- VIII) la cantidad de cloruro cálcico libre es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura, ya que en tales condiciones son más estables los aluminatos hidratados exentos de cloruro cálcico;
- IX) la concentración de cloruro cálcico libre es tanto mayor cuanto menor es la relación agua/cemento;
- X) cuanto mayor es la cantidad o concentración de cloruro cálcico libre, tanto mayor es la corrosión producida.

DIFUSIÓN DEL CLORURO EN LOS POROS DEL CONCRETO^(b)

La difusión del ion cloruro en los poros del concreto es uno de los dos factores más importantes que causan la corrosión en las barras de acero de refuerzo.

El modelo físico se hace con una solución analítica y se verifica comparando las predicciones teóricas con los datos experimentales obtenidos anteriormente (ver referencias).

COEFICIENTE DE DIFUSION DE CLORUROS EN CONCRETO

Hay un número de factores que afectan al coeficiente de difusión de cloruros en los poros del concreto. La porosidad del concreto es uno de los más importantes.

Después de que el concreto es vaciado (también conocido como hidratación), el proceso de curado comienza inmediatamente. Durante este período de curado, se forman los poros de diferentes tamaños. El número y tamaño de los poros influye fuertemente en la difusión del cloruro. Por consiguiente, el coeficiente de difusión del cloruro es generalmente función del tiempo.

La figura 1 muestra las relaciones funcionales del coeficiente de difusión del cloruro. La curva A representa el coeficiente de difusión del cloruro en un concreto hecho de cemento Portland ordinario (OPC) con una relación de agua-cemento de 0.4, mientras que la curva B es en un concreto hecho de cemento Portland mezclado con 26% de ceniza pulverizado con la misma relación agua-cemento.

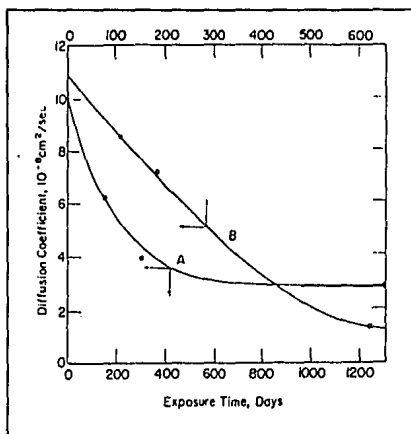


Fig. 1. Coeficiente de difusión del cloruro dependiente del tiempo para dos concretos. Curva A: concreto con cemento Portland ordinario. Curva B: concreto con cemento Portland ordinario mezclado con cenizas.

Las dos curvas pueden ser representadas, respectivamente de la siguiente manera:

Curva A:

$$D(t) = [10.54 - 0.0168t - (1.181 \cdot 10^{-3})t^2 + (2.418 \cdot 10^{-5})t^3] \cdot 10^{-6} \quad (1a)$$

Para cemento Portland ordinario.

Curva B:

$$D(t) = [2.81 + 7.0 \exp(-0.005t)] \cdot 10^{-6} \quad (1b)$$

Para cemento Portland ordinario con ceniza.

Donde D es el coeficiente de difusión del cloruro (cm^2/s) y t el tiempo (días).

El efecto de la relación agua cemento en el coeficiente de difusión del cloruro es bien conocido. La figura 2 nos muestra al coeficiente de difusión del cloruro como una función de la relación agua-cemento para concretos a dos diferentes tiempos.

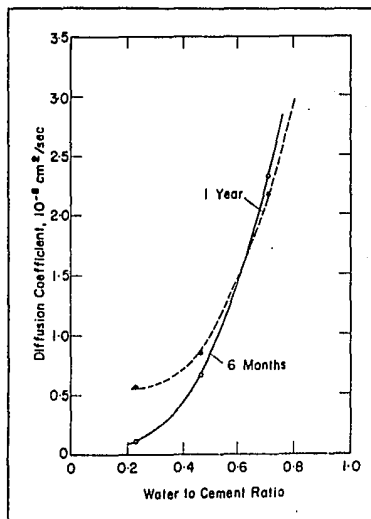


Fig. 2. Coeficiente de difusión del cloruro como una función de la relación agua/cemento.

La representación polinomial del coeficiente de difusión del cloruro está dada por:

Para seis meses:

$$D(w) = (0.587 - 4.168w + 9.288w^2) * 10^{-8} \quad (2a)$$

Para 1 año:

$$D(w) = (1.249 - 5.051w + 8.941w^2) * 10^{-8} \quad (2b)$$

Donde w es la relación agua-cemento.

La ecuación 1a a través de la ecuación 2b se utiliza en este artículo para simular la difusión del cloruro en un modelo físico.

CONCENTRACION DE CLORURO EN LA SUPERFICIE

Otro aspecto importante en el cual la difusión del cloruro difiere de muchos otros procesos ordinarios de difusión, es que la difusión del cloruro en el concreto tiene una concentración en la superficie dependiente del tiempo.

Cuando el concreto es vaciado, su concentración de cloruro es muy baja. A medida que el concreto es expuesto a ambientes marinos, la concentración en la superficie se incrementa. La figura 3 nos muestra dos concentraciones en la superficie dependientes del tiempo. El máximo de la curva A es para concreto expuesto a un rociado de ambiente marino de laboratorio, mientras que la curva B es para concreto expuesto a un rociado de agua del océano. Las dos curvas muestran básicamente el mismo comportamiento y pueden ser representadas por:

Curva A:

$$C_s(t) = 2.4[1 - \exp(-0.01t)] \quad (3)$$

Curva B:

$$C_s(t) = 2.4[1 - \exp(-0.0037t)] \quad (4)$$

Donde $C_s(t)$ es la concentración de cloruro en la superficie (porcentaje de masa de concreto) y t el tiempo de exposición (días).

Es interesante hacer notar que ambas curvas se aproximan en la misma asíntota (estado estable) en una concentración de cloruro de 2.4%.

Nótese que de la ecuación 1 a través de la 4, el coeficiente de difusión y la concentración de cloruro pueden ser representados con las siguientes ecuaciones generales:

$$D(t) = D_0 f(t) \quad (5)$$

$$C_s(t) = C_0 [1 - \exp(-at)] \quad (6)$$

Donde D_0 y C_0 son una constante del coeficiente de difusión y la asíntota de la concentración de cloruro en la superficie respectivamente, y $f(t)$ es una función del tiempo conocida.

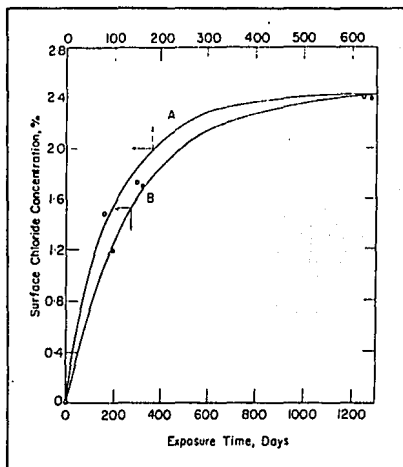


Fig. 3. Concentración de cloruro en la superficie dependiente del tiempo, expuesta a dos condiciones. Curva A: concreto expuesto a un rociado de ambiente marino de laboratorio. Curva B: concreto expuesto a un rociado de agua del océano

MODELO DE DIFUSION DEL CLORURO

La difusión del cloruro en los poros del concreto en una dimensión está representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D(t) \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \dots \dots \dots (7)$$

Donde C es la concentración de cloruro; D(t) es el coeficiente de difusión dependiente del tiempo y está dado por la ecuación (5); t es el tiempo y X la coordenada espacial. Las condiciones iniciales y las condiciones a la frontera son:

$$t = 0 \quad C = 0 \quad (8)$$

$$X = 0 \quad C = C_s(t) \quad (9)$$

$$X = L \quad \delta C / \delta X = 0 \quad (10)$$

Donde la concentración de cloruro en la superficie $C_s(t)$ está dada por la ecuación (6).

La solución analítica de la ecuación (7) no puede obtenerse directamente. Así que definimos una nueva variable independiente del tiempo como:

$$Tf'_0 = f(t)dt \quad (11)$$

La ecuación (7) puede ser escrita:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_0 \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \dots \dots \dots (12)$$

Donde el coeficiente de difusión dependiente del tiempo es suprimido.

Ahora las condiciones iniciales y a la frontera son:

$$T = 0 \quad C = 0 \quad (13)$$

$$X = 0 \quad C = C_0[1 - \exp(-a'T)] \quad (14)$$

$$X = L \quad \delta C / \delta X \approx 0 \quad (15)$$

El parámetro a' en la ecuación (14) se obtiene de:

$$a' = at / T \quad (16)$$

donde T está dada por la ecuación (11).

La solución de la ecuación (12) con sus condiciones es:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \exp(-a'T) \frac{\cos[(L-X)\sqrt{a'/D_0}]}{\cos\{L\sqrt{a'/D_0}\}} - \frac{16a'L^2}{\pi} \sum_{(n,n=0)} \frac{(-1)^n \exp\left[\frac{-D_0(2n-1)^2\pi^2 T}{4L^2}\right]}{(2n+1)[4a'L^2 - D_0\pi^2(2n+1)^2]} \cos\left[\frac{(2n+1)\pi(L-X)}{2L}\right] \dots (17)$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Como ya se mencionó, la solución analítica permite una fácil determinación de la concentración de cloruro como una función del tiempo de exposición t , y la distancia de la superficie. Se debe hacer notar que la ecuación (17) se aplica solamente al tipo exponencial.

Para verificar el modelo presentado en este artículo se realizaron varias simulaciones donde fue utilizada la ecuación (17).

La figura 4 nos muestra perfiles de concentración de cloruro a diferentes tiempos para concreto con cemento Portland. Los datos experimentales de Mangat y Gurusamy⁽³⁾ para una exposición de 304 días también se reportan en la figura 4. Es evidente que las predicciones del modelo están de acuerdo con los resultados observados.

Una comparación similar se demuestra en la figura 5 para cemento Portland mezclado con cenizas. El acuerdo entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales es muy bueno también para este caso.

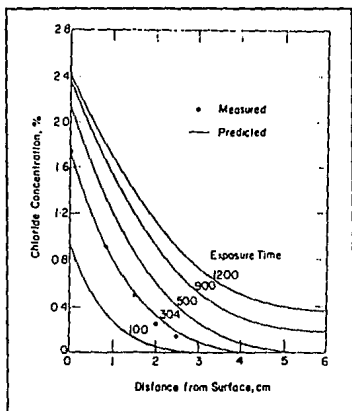


Fig. 4. Perfiles de concentración de cloruro para concreto de cemento Portland.

La comparación de las predicciones del modelo con los resultados experimentales de Midgley e Illston⁽⁴⁾ se muestran en la figura 6. Ellos observaron que la difusión del cloruro tiende a afectar el tamaño de los pequeños poros en el concreto. El cambio en el tamaño del poro podría ocasionar variación en el coeficiente de difusión del cloruro. Sin embargo, estos autores sólo consideran un coeficiente de difusión promedio para el proceso de difusión completo.

Pero los resultados entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales de Midgley e Illston claramente indican que el coeficiente de difusión promedio es correcto para diversos casos.

También se observó que la concentración de cloruro es significativamente alta a una relación de agua-cemento alta. Esto es debido principalmente a que, poros grandes en el concreto la relación agua-cemento es grande.

Una aplicación práctica muy importante de la solución analítica de la ecuación (17) es la predicción del tiempo de exposición para la concentración de cloruro para alcanzar la corrosión de las varillas de acero de refuerzo (al principio). Como ya se mencionó, Hope e Ip⁽³⁾ han demostrado que la corrosión de las varillas de refuerzo empieza entre 0.2 y 0.4% de concentración de cloruro.

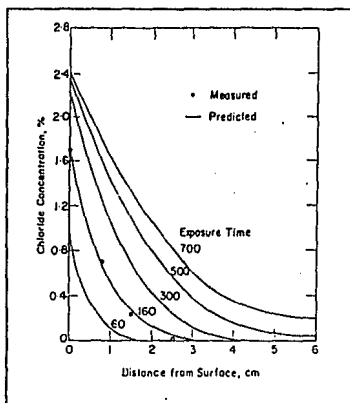


Fig. 5. Perfiles de concentración de cloruro para concreto con cemento Portland mezclado con cenizas.

Utilizando 0.2% como medida conservativa, la figura 3 muestra que la corrosión del acero empieza aproximadamente a 820 días después que el concreto reforzado de cemento Portland ha sido vaciado. Esto está basado sobre un cemento de gran espesor.

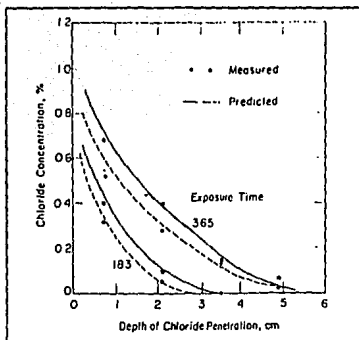


Fig. 6. Perfiles de concentración de cloruro para concreto con cemento Portland: (o) relación agua/cemento de 0.47, (●) relación agua cemento de 0.23.

Para el caso de cemento Portland y 26% de cenizas, el principio de la corrosión se alcanza alrededor de los 635 días después de que el concreto se vacía, como se muestra en la fig. 5.

Una relación entre el tiempo de exposición y el comienzo de la corrosión en el centro de una losa de concreto se demuestra claramente en la figura 7. El tiempo de exposición para alcanzar la corrosión se puede obtener fácilmente. Podemos elaborar gráficas similares para losas de concreto con diferentes relaciones agua-cemento, y diferentes espesores. Esto significa poder determinar fácilmente la relación entre el comienzo de la corrosión y el tiempo de exposición. De hecho, esto lo podemos observar en las figuras 4, 5 y 7; el tiempo de exposición más largo para alcanzar la corrosión es para el concreto con cemento Portland. Esto parece contrario a lo que otros investigadores han encontrado, que la adición de cenizas al cemento reduce la permeabilidad del concreto. A lo mejor, esto se debe a los tipos de cemento y cenizas utilizados o a la manera en que se preparan las pruebas. No obstante los resultados obtenidos, la manera que sugerimos para obtener el tiempo de exposición para alcanzar la corrosión es muy válida.

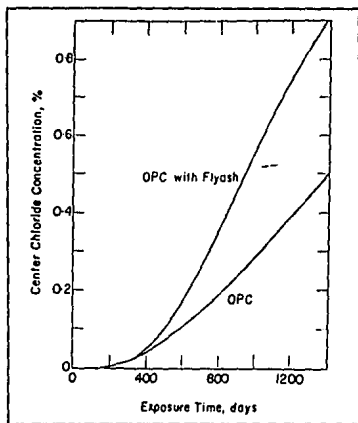


Fig. 7. Concentración de cloruro en el centro de la losa vs. tiempo de exposición para dos concretos.

En este estudio se presenta un modelo de difusión del cloruro en los poros del concreto. Este modelo se caracteriza por un coeficiente de difusión dependiente del tiempo y una concentración de cloruro en la superficie. La solución analítica se obtiene al resolver la ecuación diferencial. El modelo físico se verificó al tener un acuerdo entre las predicciones del modelo y los datos experimentales. La implicación potencial del modelo de difusión para predecir el tiempo de exposición cuando la corrosión comienza en las varillas de refuerzo es alcanzada, discutida e ilustrada.

D. CARBONATACION

El cemento Portland está sujeto a reacciones químicas producidas por el bióxido de carbono de la atmósfera. Esta carbonatación aumenta la contracción del concreto al secarse, y por consiguiente, la propensión del concreto a agrietarse. La carbonatación también reduce la alcalinidad del concreto, reduciendo su eficiencia como un medio protector. En un concreto de buena calidad, que haya sido adecuadamente compactado y curado, la carbonatación no penetra con profundidad. Sólo en el concreto permeable o poroso, o cuando el refuerzo está relativamente cerca de la superficie, la corrosión originada por este motivo puede convertirse en un serio problema.

EXPANSION.

La pasta de cemento o el concreto curados continuamente en agua, a partir del colado, muestran un aumento neto de volumen y peso. Esta expansión se debe a la absorción de agua por parte del gel de cemento: las moléculas de agua actúan contra las fuerzas de cohesión y tratan de obligar a las partículas de gel a separarse más, dando como resultado una presión por expansión. Además de esto, el ingreso de agua disminuye la tensión superficial del gel y se produce una expansión adicional pequeña.

CONTRACCION POR SECADO.

La remoción del agua del concreto almacenado en aire no saturado es causa de la contracción por secado. Parte de dicho proceso es irreversible y se debe distinguir del movimiento reversible de humedad causado por alternar el almacenamiento en condiciones húmedas y secas.

MECANISMO DE CONTRACCION.

El cambio volumétrico del concreto en proceso de secado no es igual al volumen del agua perdido. La pérdida de agua libre, que es la primera en ocurrir, causa muy poca o ninguna contracción.

Conforme continúa el secado, se pierde el agua adsorbida y el cambio de volumen en la pasta de cemento no restringida en esa etapa es, aproximadamente, igual a la pérdida de una capa de agua con espesor de una molécula de la superficie de todas las partículas de gel.

FACTORES QUE AFECTAN LA CONTRACCION.

Los agregados son los que ejercen la influencia más importante, puesto que restringen la cantidad de contracción que puede ocurrir realmente.

El tamaño y la granulometría de los agregados no influyen por sí mismos en la magnitud de la contracción, pero los agregados de un tamaño mayor permiten utilizar mezclas más pobres y, por ello, presentan menor contracción.

Actualmente se cree que la composición química del cemento no afecta la contracción, excepto en el caso de cementos deficientes en yeso en los que se aprecia un considerable aumento de contracción, ya que el marco inicial que se establece en el fraguado determina la estructura subsecuente de la pasta hidratada y, de esta manera, influye también en la resistencia y en la fluencia.

La contracción del concreto elaborado con cemento de alta alúmina es de la misma magnitud, pero ocurre más rápido que cuando se usa cemento Portland normal.

Se ha descubierto que la inclusión de aire no ejerce ningún efecto sobre la contracción.

Cuando se añade cloruro de calcio, se aumenta la contracción en cantidades variables, generalmente entre el 10 y el 50%, probablemente debido a que se produce un gel más fino y quizás porque hay una mayor carbonatación de los especímenes más maduros que contienen cloruro de calcio.

Tratándose de agentes fluidificantes que permiten reducir el contenido de agua de la mezcla, el efecto resultante ejercido sobre la contracción es insignificante.

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE CURADO Y ALMACENAMIENTO.

La contracción ocurre durante largos períodos; se ha llegado a observar cierto movimiento hasta 28 años después (Fig. 1), pero parte de la contracción a largo plazo se puede deber a la carbonatación.

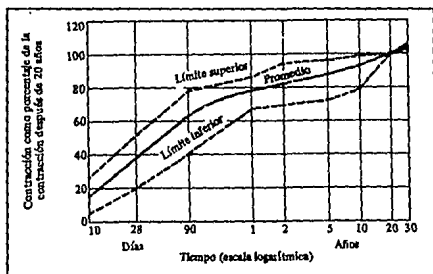


Fig. 1. Zona de fluctuación de las curvas de contracción-tiempo para diferentes concretos almacenados a humedades relativas del 50 y del 70%.

En lo que se refiere a la pasta de cemento pura, mientras mayor sea la cantidad de cemento hidratado, menor será el número de granos de cemento no hidratados que restrinjan la contracción; por ello el curado prolongado da como resultado mayor contracción, pero la pasta se vuelve más resistente con la edad y puede obtener más fricción dentro de su tendencia a contraerse sin agrietarse por ello. Sin embargo, si llega a haber agrietamiento, en torno a las partículas de agregado, por ejemplo, aparentemente disminuye la contracción medida en un espécimen de concreto. El concreto bien

curado se contrae con más rapidez y, por lo tanto, es menor la liberación de esfuerzos de contracción causados por la fluencia.

En gran parte, la magnitud de la contracción es independiente de la velocidad de secado, excepto cuando se transfiere el concreto directamente del agua a un ambiente de muy baja humedad, cosa que puede producir fractura. Sin embargo, ni el viento ni la convección forzada tienen ningún efecto sobre la velocidad de secado del concreto endurecido (excepto durante las etapas muy tempranas), debido a que la conductividad de la humedad del concreto es tan baja que sólo puede haber una velocidad muy pequeña de evaporación, que no se puede aumentar por el movimiento del aire.

CONTRACCION DIFERENCIAL.

En la superficie, hay pérdida de humedad y se establece un gradiente de humedad en el miembro de concreto que, así, se encuentra sujeto a contracción diferencial. La contracción se compensa con las deformaciones causadas por los esfuerzos internos de tensión cerca de la superficie y de compresión en el núcleo. Cuando el concreto se seca, ocurre cierto pandeo debido a la asimetría del proceso. La contracción aumenta gradualmente a partir de la superficie hacia el interior del concreto, pero lo hace muy lentamente.

AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR LA CONTRACCION.

Como se mencionó al hablar de la contracción diferencial, la importancia de dicho proceso en las estructuras se relaciona mucho con el agrietamiento. Hablando en términos estrictos, nos preocupa la tendencia al agrietamiento porque la presencia o ausencia de ella no depende tan sólo de la contracción potencial sino también de la extensibilidad del concreto, de su resistencia y del grado de restricciones contra la deformación que pueda inducir la formación de grietas. La restricción en forma de varillas de refuerzo o de gradiente de esfuerzo, aumenta la extensibilidad, pues permite que el concreto se deforme más de lo que corresponde a un esfuerzo máximo.

La figura 2 muestra el patrón esquemático del desarrollo de grietas, cuando se liberan esfuerzos por medio de la fluencia. El agrietamiento se puede evitar sólo si el esfuerzo inducido por la deformación libre por contracción, reducido por la fluencia, es siempre menor que la resistencia a la tensión del concreto.

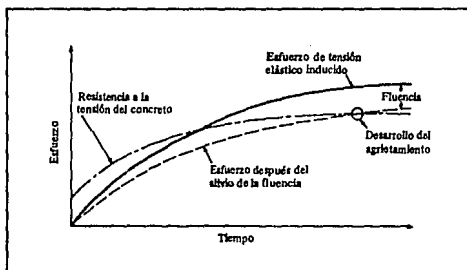


Fig. 2. Configuración esquemática de la evolución del agrietamiento cuando se libera por fluencia el esfuerzo de tensión debido a la contracción restringida.

El tiempo ejerce un efecto doble: aumenta la resistencia, reduciendo así el peligro de agrietamiento y, por otra parte, aumenta el módulo de elasticidad, por lo que los esfuerzos inducidos por determinada contracción se vuelven mayores.

Uno de los factores más importantes en lo que se refiere a la formación de grietas es la relación agua/cemento de la mezcla, porque su aumento tiende a acrecentar la contracción y, al mismo tiempo, reduce la resistencia del concreto. Si se aumenta la cantidad de cemento también se hace mayor la contracción y, consecuentemente, la tendencia al agrietamiento, pero el efecto sobre la resistencia es positivo. Esto se aplica a la contracción por secado. Aunque la carbonatación produce contracción, también reduce los movimientos subsecuentes de la humedad y, por lo tanto,

es conveniente desde el punto de vista de la tendencia al agrietamiento.

La temperatura que impera en el momento del colado determina las dimensiones del concreto en el momento en que deja de sufrir deformación plástica (es decir, sin pérdida de continuidad). El descenso subsecuente en la temperatura conducirá a una contracción potencial. Por eso cuando se cuela el concreto en clima cálido hay mayor tendencia al agrietamiento. Los gradientes de temperatura o humedad son causa de graves restricciones internas, y por ello representan una alta tendencia a la formación de grietas.

CARBONATACION Y CONTRACCION POR CARBONATACION

Además de la contracción que se produce por secado, el concreto presenta contracción por carbonatación, y muchos de los datos experimentales relacionados con la contracción por secado toman en cuenta los efectos de la carbonatación. Sin embargo, la naturaleza de la contracción por secado y la de la contracción por carbonatación son muy diferentes.

El CO_2 que se encuentra presente en la atmósfera reacciona, en presencia de humedad, con los minerales del cemento hidratado (el agente es, en realidad, el ácido carbónico). La acción del CO_2 ocurre aún en pequeñas concentraciones como las que se encuentran en el aire de las áreas rurales, en las que el contenido de bióxido de carbono es del orden del 0.03% por volumen; en un laboratorio sin ventilación el contenido puede aumentar hasta ser de más de 0.1%, en las grandes ciudades el promedio es del 0.3% y, excepcionalmente, hasta de un 1%. La velocidad de carbonatación aumenta al incrementarse la concentración de CO_2 , especialmente cuando se emplean relaciones agua/cemento altas.

El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se carbonata en CaCO_3 , pero otros componentes del cemento también se descomponen y forman sílice hidratada, alúmina y óxido férrico. Esa descomposición tan completa de los compuestos de calcio del cemento hidratado es químicamente posible, aunque

haya baja presión de CO_2 en una atmósfera normal, pero la carbonatación penetra bajo la superficie expuesta del concreto sólo en forma extremadamente lenta.

La velocidad de carbonatación depende del contenido de humedad del concreto y de la humedad relativa del medio ambiente. Las dimensiones del espécimen son también un factor importante, ya que la humedad liberada por la reacción del CO_2 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se debe difundir para conservar el equilibrio hídrico entre la parte interior del elemento y la atmósfera. Si la difusión es muy lenta, la presión del vapor que está dentro del concreto aumenta hasta llegar a la saturación y se detiene casi totalmente la difusión de CO_2 hacia la pasta de cemento.

En términos generales, la profundidad de carbonatación es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo; se duplica entre el año y los cuatro años, para volverse a duplicar en un término que oscila entre los cuatro y los diez años y, probablemente, se dobla nuevamente después de 50 años. No obstante, el humedecimiento periódico del concreto, como el que proporciona la lluvia, hace mucho más lento el progreso de la carbonatación.

La profundidad de la carbonatación aumenta al incrementarse la relación agua/cemento; por ejemplo, con una relación agua cemento de 0.4, la profundidad es sólo la mitad de la que se observaría a 0.6; con una relación agua/cemento de 0.8, la profundidad es aproximadamente un 50% mayor que la de 0.6.

El tipo de cemento afecta la profundidad. Cuando se usan cementos resistentes a los sulfatos, la profundidad es un 50% más, y con cemento Portland de escoria de alto horno resulta hasta de un 200% más que en el caso del cemento Portland normal. Cuando se utiliza ceniza volante o cemento de fraguado regulado también se aumenta la carbonatación. El concreto ligero es más susceptible a la carbonatación, si es más permeable que el concreto normal.

Se puede determinar fácilmente la extensión de la carbonatación si se trata con fenoftaleína una superficie de concreto recién rota, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libre se tiñe de rosado, mientras

la región carbonatada permanece sin color; conforme va progresando la carbonatación de una superficie recientemente expuesta, el color rosado va desapareciendo. La demarcación entre las partes carbonatadas y las que no lo están resulta afectada por los huecos y las partículas de agregado que contiene el concreto; por lo tanto, no es directa.

La carbonatación del concreto da como resultado un aumento en la resistencia y una reducción en la permeabilidad, probablemente porque la carbonatación libera agua que ayuda al proceso de hidratación y el CaCO_3 reduce la cantidad de huecos en la pasta de cemento. Esto se aplica únicamente a los concretos hechos con cemento Portland. Cuando se trata de cementos sobresulfatados, la carbonatación causa una pérdida de resistencia, pero, debido a que esto se atribuye sólo a la "piel" del concreto, dicha pérdida no es importante estructuralmente.

Existe un factor relacionado con la carbonatación que debemos mencionar: la protección del acero de refuerzo contra la corrosión debida a las condiciones alcalinas de la pasta de cemento hidratado se neutraliza por la carbonatación, y el pH disminuye de 12 a 8 aproximadamente. Por lo tanto, si el recubrimiento del refuerzo se carbonatara, habría corrosión del acero al ingresar la humedad junto con el oxígeno.

Puesto que la carbonatación influye en la porosidad y la distribución de los diversos tamaños de poro (causando una disminución del volumen de éstos, especialmente de los más pequeños) de la "piel" del concreto, la penetración de la pintura variará. Como consecuencia, la carbonatación afectará la adherencia y el color de la pintura. Debido a que esto último depende de la humedad relativa del aire y de la edad del concreto, es fácil ver aparecer diferencias inmediatas en el color y en la calidad de la pintura.

Un uso interesante de la medición de la profundidad de la carbonatación es al calcular el tiempo que transcurre hasta que aparece una grieta.

La carbonatación va acompañada de un aumento de peso de concreto y de contracción. Cuando el concreto se seca y sufre carbonatación simultáneamente, el aumento de peso causado por la acción de los carbonatos puede, en ciertas etapas, dar la idea equivocada de que el proceso de secado ha llegado a su nivel de peso constante, o sea, al equilibrio (Figura 3).

Es probable que la contracción por carbonatación se origine por la disolución de cristales de Ca(OH)_2 , mientras bajo un esfuerzo de compresión (impuesto por la contracción por secado) y debido al depósito de CaCO_3 en los espacios libres de esfuerzo, la compresibilidad de la pasta de cemento aumenta temporalmente.

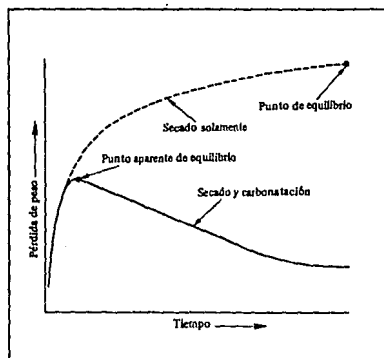


Fig. 3. Pérdida de peso del concreto debida al secado y a la carbonatación.

La carbonatación de los hidratos presentes en el gel no contribuye a la contracción y la reacción no involucra solución o reprecipitación. En la (figura 4) se muestra la contracción por secado de especímenes de mortero secados al aire sin CO_2 y con diferentes humedades relativas, así como la contracción posterior a carbonataciones subsecuentes. En ambientes de humedad intermedia la carbonatación aumenta la contracción, pero no al 100 ni al 25%. En este último caso no hay agua suficiente en los poros como para

que el CO_2 forme ácido carbónico en la pasta de cemento. Por otra parte, cuando los poros están llenos de agua, la difusión de CO_2 ,

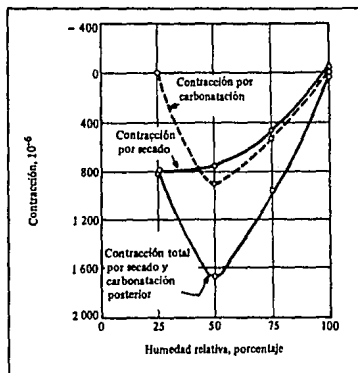


Fig. 4. Contracción del mortero por secado y por carbonatación.

hacia la pasta de cemento es muy lenta; también es posible que la difusión de los iones de calcio de la pasta produzcan precipitación de CaCO_3 , con el consecuente taponamiento de los poros de la superficie.

La secuencia del secado y de la carbonatación afecta mucho la contracción total, y ésta es menor cuando el secado se produce sin carbonatación que cuando va seguido por ella, (Figura 5), ya que en el primero de los casos gran parte de la carbonatación se presenta a humedades relativas superiores al 50%. En dichas condiciones, la contracción causada por carbonatación se reduce (Figura 4). En el concreto curado con vapor a alta presión, la contracción causada por carbonatación es insignificante.

Cuando el concreto se somete a secado y humedecimiento alternados en aire que contenga CO_2 , la contracción debida a la carbonatación (durante el ciclo de secado) es cada vez más patente. La contracción total en cualquier etapa es mayor que si el concreto

se hubiese secado en un ambiente libre de CO_2 , de tal manera que la carbonatación aumenta la magnitud de la contracción irreversible y puede contribuir a la cuarteadura del concreto expuesto.

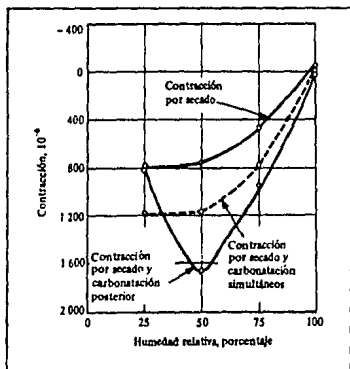


Fig. 5. Influencia del secado y la carbonatación sucesivos en la contracción.

No obstante, la carbonatación del concreto antes de exponerlo a mojado y secado alternados reduce los movimientos por humedad, a veces casi hasta la mitad. Una aplicación práctica de esto consiste en precarbonatar los productos prefabricados exponiéndolos inmediatamente después de descimbrarlos a gases de combustión. En este caso se obtiene un concreto con pocos movimientos por humedad, pero es necesario controlar cuidadosamente las condiciones de humedad durante la carbonatación.

E. ATAQUE QUIMICO EN EL CONCRETO

En la práctica, solamente una pequeña porción del concreto queda expuesta a ataques químicos graves. Esto es afortunado, pues la resistencia del concreto a ataques por agentes químicos es generalmente menor que a cualquier otra forma de ataque.

Las formas más comunes de la agresión química son la lixiviación del cemento, la acción del agua de mar, de los sulfatos y la de aguas naturales ligeramente ácidas. En términos generales, la resistencia del concreto varía con el tipo de cemento que se use; se ha sugerido que la resistencia aumenta en el siguiente orden:

1. Cemento Portland ordinario y de endurecimiento rápido.
2. Cemento Portland de escoria de alto horno o cemento Portland de bajo calor.
3. Cemento Portland resistente a los sulfatos o cemento puzolánico.
4. Cemento sobresulfatado.
5. Cemento aluminoso.

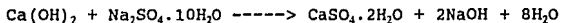
Sin embargo, en algunos casos parece que el peso específico y la permeabilidad del concreto influyen en su durabilidad en tal medida que opacan la influencia del tipo de cemento.

ATAQUE DE LOS SULFATOS

Las sales en estado sólido no atacan al concreto, pero cuando se encuentran en solución pueden reaccionar con la pasta de cemento endurecido. Algunas arcillas contienen, por ejemplo, álcalis y sulfatos de calcio y de magnesio, y las aguas freáticas con este tipo de arcilla son una solución de sulfatos. Por lo tanto, puede haber un ataque al cemento, al reaccionar el sulfato con el Ca(OH)_2 , y con el hidrato de aluminato de calcio.

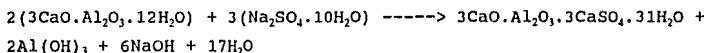
Los productos de las reacciones, el yeso y el sulfoaluminato de calcio, tienen un volumen considerablemente mayor que los compuestos que reemplazan, de modo que las reacciones con los sulfatos conducen a la expansión y a la ruptura del concreto.

La reacción del sulfato de sodio con el Ca(OH)_2 puede escribirse como sigue:

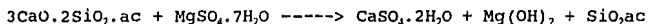


En agua corriente, el Ca(OH)_2 puede lixiviarse totalmente, pero si el NaOH se acumula, se llega al equilibrio y solamente una parte de SO_3 se deposita como yeso.

La reacción con el aluminato de calcio hidratado se puede expresar como sigue:



El sulfato de calcio ataca únicamente al hidrato de aluminato de calcio, formando sulfoaluminato de calcio ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$). Por otra parte, el sulfato de magnesio ataca tanto al hidrato de silicato de calcio como al Ca(OH)_2 y al aluminato de calcio hidratado. La reacción es:



Como la solubilidad del Mg(OH)_2 es muy baja, esta reacción se desarrolla totalmente, de modo que en ciertas condiciones el ataque por sulfato de magnesio es más severo que con otros sulfatos.

La rapidez de ataque del sulfato aumenta al elevarse la concentración de la solución, pero más allá de una concentración alrededor del 0.5% de MgSO_4 , o de 1% de Na_2SO_4 , la rapidez con que aumenta la intensidad del ataque es menor. Una solución saturada de MgSO_4 causa graves deterioros en el concreto, aunque con una relación agua-cemento baja esto tiene lugar solamente después de 2 a 3 años. La concentración de los sulfatos se expresa como el número de partes en peso de SO_3 por millón (ppm); el valor de 1000ppm se considera moderadamente severo y el de 2000ppm muy severo, especialmente si el compuesto principal es MgSO_4 . Los

valores análogos de sulfatos solubles en el suelo son de 0.2 y 0.5%.

Además de la concentración de sulfatos, el grado de ataque al concreto, depende también de la velocidad con que el sulfato removido por la reacción con el cemento puede ser reemplazado. Por lo tanto, para estimar el peligro del ataque de sulfatos debe conocerse el movimiento del agua freática.

Cuando el concreto está expuesto a la presión de agua sulfatada por un lado, la rapidez de ataque será máxima. Asimismo, la saturación seguida del secado, produce deterioro rápido. Por otra parte, cuando el concreto se encuentra totalmente bajo tierra, sin cauce alguno de agua freática, las condiciones son mucho menos severas.

El concreto atacado por sulfatos tiene un aspecto blanquecino y característico. El daño puede iniciarse en los bordes y los ángulos, y va seguido por agrietamientos y descascaramiento progresivos que reducen el concreto a un estado frágil e incluso blando.

La vulnerabilidad del concreto a sulfatos puede reducirse con el empleo de cemento bajo en C_3A .

La resistencia al ataque de los sulfatos mejora también mediante la adición o sustitución parcial del cemento con puzolanas. Tiene el efecto de remover el $Ca(OH)_2$, libre e inactivan las fases portadoras de aluminio, pero es necesario que transcurra suficiente tiempo para que la actividad puzolánica se desarrolle antes de que el concreto quede expuesto a los sulfatos.

El curado con vapor a alta presión mejora la resistencia del concreto al ataque de sulfatos. Esto se aplica a concretos elaborados con cemento Portland resistente a los sulfatos y con cemento ordinario, ya que el mejoramiento se debe al cambio del C_3AH_6 a una fase menos activa, y también a la eliminación de $Ca(OH)_2$, mediante la reacción con sílice. Por otro lado, la adición de cloruro de calcio a la mezcla reduce la resistencia al ataque de los sulfatos, sin importar el tipo de cemento que se emplee.

PRUEBAS DE RESISTENCIA A LOS SULFATOS.

La resistencia del concreto al ataque de sulfatos puede determinarse en el laboratorio, mediante la inmersión de muestras en una solución de sulfato de sodio o de magnesio, o bien en una mezcla de los dos. Al humedecer y secar sucesivamente se acelera el daño, debido a la cristalización de las sales en los poros del concreto. Los efectos de exposición pueden estimarse por la pérdida de resistencia de la muestra, por los cambios en su módulo de elasticidad dinámico, su expansión, su pérdida de peso o incluso mediante una inspección visual.

En la figura 1 se muestra la variación en el módulo dinámico de un mortero de proporción 1:3, sumergido (después de 78 días de curado húmedo), en una solución de 5% de diversos sulfatos.

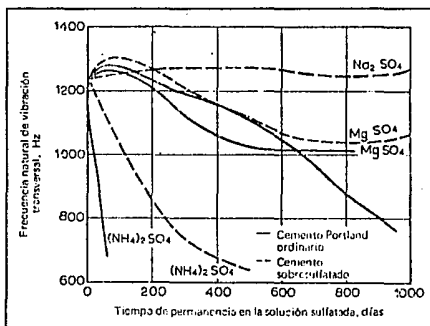


Fig. 1. Efecto de la inmersión en una solución sulfatada al 5%, sobre el módulo de la elasticidad dinámico de morteros de proporción 1:3, elaborados con cementos Portland ordinario y sobresulfatado.

Los resultados de la prueba de resistencia de barras de mortero con proporción 1:3 sumergidas en una solución molar 0.15

Na_2SO_4 se muestran en la figura 2. El aumento inicial en resistencia probablemente se debe al llenado de los huecos por cristales que elevan el peso específico del concreto. Pero al obstaculizarse la tendencia al crecimiento y la expansión de los cristales, los esfuerzos internos resultantes destruyen el concreto.

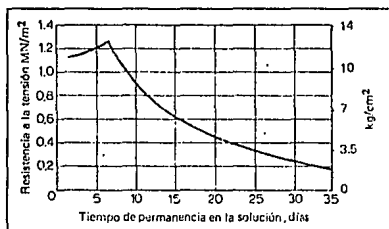


Fig. 2. Resistencia de briquetas de mortero de proporción 1:3 almacenadas en una solución molar de 0.15 de Na_2SO_4 .

En general, una falla de las pruebas de morteros en el laboratorio, recide en su lentitud y mayor sensibilidad a la resistencia química del cemento que a la estructura física de la pasta, porque la influencia de la pasta general del concreto no se refleja en la resistencia de una muestra pequeña de mortero en condiciones experimentales severas.

ATAQUE DEL AGUA DE MAR

El agua de mar contiene sulfatos, y ataca al concreto en forma semejante a la descrita anteriormente. Además de la acción química, la cristalización de las sales en los poros del concreto puede destruirlo, debido a la presión ejercida por los cristales de las sales. En vista de que la cristalización tiene lugar en el momento de la evaporación del agua, esta forma de ataque se produce en concretos sobre nivel del mar. Sin embargo, ya que la solución salina asciende por el concreto por acción capilar, la impermeabilidad es, la característica más importante del concreto.

El concreto situado entre la marea alta y baja está sometido

a ciclos alternados de humedecimiento y secado, y recibe ataques severos mientras que en el concreto sumergido el ataque es menor. El avance real del ataque por el agua de mar varía y es retardado por el bloqueo de los poros del cemento mediante la acumulación de hidróxido de magnesio.

En algunos casos, la acción de agua de mar sobre el concreto va acompañada por la acción destructiva de la congelación, el impacto de las olas y la abrasión, y todo esto tiende a agravar el deterioro del concreto.

Si bien la acción de los sulfatos del agua de mar es semejante a la del agua freática sulfatada, en el primer caso el ataque no va acompañado por la expansión del concreto que se observa en el laboratorio. La ausencia de expansión se debe principalmente a la presencia de gran cantidad de cloruros en el agua de mar, que inhiben la expansión, el yeso y el sulfoaluminato de calcio son más solubles en una solución de cloruros que en el agua y por lo tanto son lixiviados por el agua de mar.

En el caso de concreto reforzado, la absorción de sales establece áreas anódicas y catódicas; debido a la acción electrolítica resultante, se acumulan en el acero productos corrosivos y en consecuencia sobreviene una ruptura del concreto alrededor del refuerzo; es decir, los efectos del agua de mar son más severos en el concreto reforzado que en concreto simple. Por eso es necesario dar suficiente recubrimiento al refuerzo 50mm, de preferencia 75mm y emplear un concreto compacto e impermeable. Se recomiendan contenidos de cemento de 350 Kg/m³ para la parte superior al nivel de marea baja y de 300 Kg/m³ para la inferior, o una relación agua-cemento de 0.04 a 0.45, se estima que la relación agua-cemento es el factor vital pues el contenido de cemento reviste importancia tan sólo en la medida en que un valor alto puede lograr una compactación completa en mezclas con relaciones agua-cemento bajas.

ATAQUE DE LOS ACIDOS

En condiciones húmedas, el SO_2 , CO_2 y algunos otros gases ácidos presentes en la atmósfera atacan al concreto disolviendo y removiendo una parte del cemento fraguado, después de lo cual queda una masa suave y semisólida. Debe recordarse que ningún cemento Portland resiste los ácidos.

El concreto sufre también ataque con aguas con CO_2 disuelto como el agua cenagosa.

Se han desarrollado varias pruebas físicas y químicas para determinar la resistencia del concreto a los ácidos pero no hay ningún método estandar. Es esencial que las pruebas se desarrollen en condiciones reales, no como ocurre cuando se emplea un ácido concentrado en el cual se disuelven todos los cementos y no es posible determinar su calidad relativa. Por esta razón, es necesario interpretar con cautela los resultados de las pruebas aceleradas.

Si se deja secar el concreto antes de que quede expuesto se eleva su resistencia al ataque químico, ya que se forma una capa de carbonato de calcio (debida a la acción de CO_2 sobre la cal), que bloquea los poros y reduce la permeabilidad en la parte superficial. De esto se deduce que el concreto prefabricado es generalmente menos vulnerable al ataque que el concreto colocado *in situ*. En la figura 3 se muestran los efectos del curado.

El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puede fijarse también mediante el tratamiento en una solución de vidrio soluble (silicato de sodio). Se forman silicatos de calcio que llenan los poros y, además, mejora lijeraamente la resistencia del concreto a los ácidos, probablemente debido a la formación de gel coloidal silicofluórico. El tratamiento superficial con alquitrán de hulla, las pinturas ahuladas o bituminosas, las resinas epóxicas, el silicofluoruro de magnesio y otros agentes se han empleado con éxito. El grado de protección de los diferentes tratamientos varía, pero en todos los casos es esencial que la capa protectora producida por el tratamiento permanezca sin ser dañada por agentes mecánicos.

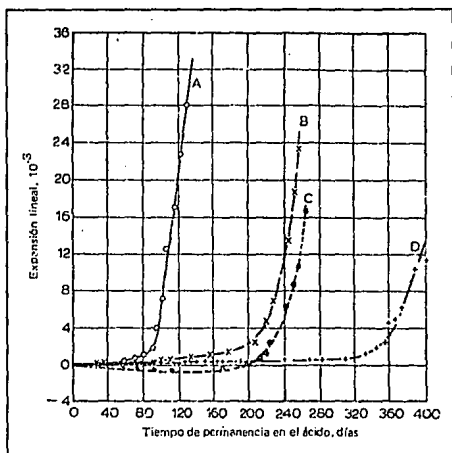


Fig. 3. Influencia de las condiciones de curado en la expansión del mortero sumergido en ácido sulfúrico al 1%.

A, en agua a 21°C durante 78 días, con vapor a 95°C durante 4 horas y posteriormente 78 días en condiciones ambientales de laboratorio; C, al aire a 21°C y 80% de humedad relativa durante 78 días; D, con vapor a 1MN/m² (10.5 Kg/cm²) durante 4 horas y posteriormente 78 días en condiciones ambientales de laboratorio.

EFLORESCENCIAS

La lixiviación de compuestos de calcio, mencionada anteriormente, conduce en algunas circunstancias a la formación de depósitos salinos en la superficie del concreto, conocidas como eflorescencias. Esto sucede, por ejemplo, cuando el agua se filtra a través del concreto mal compactado, o por grietas, o a lo largo de juntas mal construidas y también cuando la evaporación tiene lugar en la superficie del concreto. El carbonato de calcio formado

por la reacción del Ca(OH)_2 con el CO_2 , queda después en forma de un depósito blanco. Se encuentran también depósitos de sulfato de calcio.

Las eforescencias pueden deberse también al empleo de agregados de arena de playa sin lavar. La capa salina en la superficie de las partículas de agregado, en su oportunidad, puede formar un depósito blanco en la superficie del concreto. El yeso y los álcalis en el agregado producen un efecto semejante.

Además de la lixiviación, la eflorescencia tiene importancia solamente con respecto a la apariencia del concreto.

F. CONTENIDO DE HUMEDAD EN EL CONCRETO

Cuando todos los poros en el agregado están llenos de agua, se dice que está saturado y superficialmente seco. Si el agregado en estas condiciones se deja libremente al aire, por ejemplo, en el laboratorio, algo del agua contenida en los poros se evaporará, y el agregado estará menos que saturado, o sea, secado al aire. Un secado prolongado en un horno reducirá la humedad contenida del agregado hasta cero, en cuyo caso tendríamos un agregado completamente seco. Estas diferentes etapas se muestran en la figura 1, y algunos valores típicos de absorción aparecen en la tabla 1.

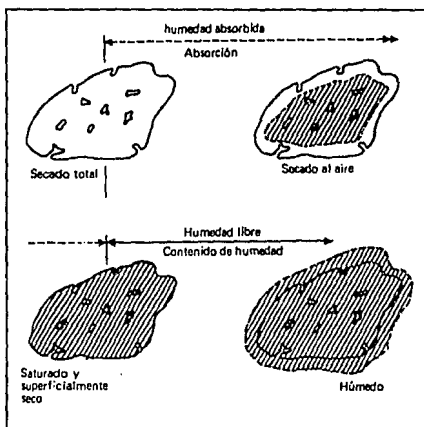


Fig. 1. Representación diagramática de la humedad en el agregado.

Tabla 1. Valores típicos de absorción de diversos agregados.

Tipo y tamaño del agregado.	Forma	Contenido de humedad en agregado secado al aire, en porcentaje del peso seco. (%)	Absorción (contenido de humedad en agregado saturado y superficialmente seco, como porcentaje del peso seco). (%)
Grava de río del Valle del Támesis de 19.0-9.5mm.	Irregular	0.47	2.07
Grava de río del Valle del Támesis de 9.5-4.8mm.	Irregular	0.84	3.44
Arena de río del Valle del Támesis: 4.8-2.4mm 2.4-1.2mm 1.2mm-600µm 600-300µm 300-150µm 150-75µm	Irregular " " " " "	0.50 0.30 0.30 0.40 0.50 0.60	3.15 2.90 1.70 1.10 1.25 1.60
Arena de la zona 2 del río del Valle del Támesis de 4.8mm-150µm.	Irregular	0.80	1.80
Grava de río para ensayos de 19-9.5mm.	Irregular	1.13	3.30
Grava de río para ensayos de 9.4-4.8mm	Irregular	0.53	4.53
Grava de Bridport de 19.0-9.5mm.	Redondeado	0.40	0.93
Grava de Bridport de 9.5-4.8mm.	Redondeado	0.50	1.17

Tabla 1. Continuación.

Granito de Mountsorrel de 19.0-9.5mm	Angulosa	0.30	0.57
Granito de Mountsorrel de 9.5-4.8mm	Angulosa	0.45	0.80
Caliza triturada de 19.0-9.5mm	Angulosa	0.15	0.50
Caliza triturada de 9.5-4.8mm	Angulosa	0.20	0.73
Arena estándar de Leighton Buzzard de 850-600 μ m	Redonda	0.05	0.20

La absorción de agua del agregado se determina midiendo el incremento en peso de una muestra secada al horno después de sumergirla en agua durante 24 horas (el agua superficial deberá ser removida). La relación del incremento en peso al peso de la muestra seca, expresada como porcentaje, se llama absorción.

Algunos valores típicos de absorción de diferentes agregados se dan en la tabla 1, basados en los datos de Newman. El contenido de humedad en la condición de secado al aire se ha tabulado también.

Se puede notar que la grava generalmente tiene una mayor absorción que la roca triturada de mismo carácter petrológico, puesto que el intemperismo produce una capa exterior más porosa y absorbente en las partículas de grava.

Aunque no hay una relación clara entre la resistencia del concreto y la absorción de agua del agregado utilizado, los poros de la superficie de la partícula sí afectan la adherencia entre el agregado y la pasta de cemento, y en consecuencia pueden ejercer influencia sobre la resistencia del concreto.

Se mencionó en relación a la densidad que, en concreto fresco el volumen ocupado por el agregado es el volumen de las partículas incluidos los poros. Si no hay movimiento de agua hacia el agregado, los poros deben estar llenos de agua, es decir, el agregado está en condiciones de saturación. Por otra parte, cualquier cantidad de agua en la superficie del agregado contribuye al agua de mezcla y ocupa un volumen que excede el de las partículas del agregado. El estado básico del agregado es entonces saturado y superficialmente seco.

El agregado expuesto a la lluvia recoge una considerable cantidad de humedad en la superficie de las partículas y, con la excepción de la superficie de la pila, mantiene la humedad durante largos periodos.

La humedad superficial se expresa como porcentaje del peso del agregado saturado y superficialmente seco y se llama, contenido de humedad.

Puesto que la absorción representa el agua contenida en el agregado en una condición de saturación y superficialmente seco, y la humedad contenida es la cantidad de exceso con respecto a dicho estado, el agua total contenida en un agregado húmedo es igual a la suma de la absorción y del contenido de humedad.

Como el contenido de humedad cambia con el estado del tiempo y cambia también de una parte de la pila a otra, el valor del contenido de humedad tiene que determinarse frecuentemente, y para ello se han desarrollado varios métodos. El más antiguo de ellos consiste simplemente en encontrar la pérdida de peso de una muestra de agregado que se ha secado mediante una fuente de calor. Se debe tener cuidado para evitar el sobresecado: la arena debe estar en condición de flujo libre, sin calentarse más. Este estado puede determinarse por tacto o formando, mediante un molde, un cono de arena; al quitar el molde, el material debe venir libremente. Si la arena ha adquirido un tono café, se tiene

un signo muy seguro de sobresecado. Este método de determinar el contenido de humedad del agregado que se llama informalmente "método del sartén", es simple puede usarse en campo y resulta muy confiable.

En el laboratorio, el contenido de humedad del agregado puede determinarse por medio de un picnómetro. La densidad aparente del agregado, ρ , en condición de saturación y superficialmente seca debe ser conocida. Entonces, si B es el peso del picnómetro lleno de agua, C el peso de la muestra húmeda y A el peso del picnómetro con la muestra cubierta, la humedad contenida en el agregado será:

$$\left[\frac{C}{A-B} \left(\frac{\rho-1}{\rho} \right) - 1 \right] \times 100$$

La prueba es lenta y requiere gran cuidado en la ejecución (por ejemplo, todo el aire deberá ser expulsado de la muestra), pero puede dar resultados exactos.

El contenido de humedad del agregado también puede encontrarse usando una romana para medir humedad: el agregado húmedo se añade a una vasija que contiene una cantidad fija de agua y se suspende a un extremo de la romana, hasta que se equilibra. Así medimos la cantidad de agua que tiene que ser sustituida por agregado húmedo a un peso y volumen total constantes. En esta condición, puede demostrarse que la cantidad de agua desplazada es proporcional al contenido de humedad del agregado. Se tiene que obtener una curva de calibración para cada agregado usado. El contenido de humedad puede determinarse con una exactitud de 0.5 por ciento.

Se puede ver que existe una gran variedad de pruebas, pero por más exacta que sea una prueba, su resultado será significativo sólo si se ha usado una muestra representativa. Más

aún, si el contenido de humedad varía en partes adyacentes de una pila, el ajuste de las proporciones de la mezcla se vuelve laborioso. Puesto que la variación en el contenido de humedad ocurre principalmente en dirección vertical, desde el fondo empapado de una pila a una superficie casi seca, se necesita seleccionar con cuidado las capas de la pila: los medios para reducir al mínimo las variaciones en humedad, incluyen almacenar en capas horizontales, y tener por lo menos dos pilas, permitir el drenado de cada pila antes de usarse y no usar el agregado del fondo (300mm). Todo esto permitirá mantener una variación de la humedad en un mínimo. El agregado grueso retiene mucho menos agua que la arena y tiene un contenido de humedad menos variable y, en general, causa menos dificultades.

G. MEDIDA DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACION

El disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de gran importancia, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas.

Los métodos analíticos directos con las medidas de pérdida de peso, o bien los análisis de la solución por técnicas espectroscópicas, requieren de tiempos relativamente largos. Además, estos métodos directos están en general restringidos a sistemas en los cuales no se forman capas adherentes de productos de corrosión.

Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente.

Las ventajas de los métodos electroquímicos residen en el relativamente corto tiempo de medida, alta fiabilidad y la posibilidad que ofrecen de controlar la corrosión de una manera continua. Por otra parte, la principal desventaja está en la necesaria perturbación del sistema de corrosión, mediante una polarización externa impuesta, la cual puede conducir a cambios inevitables en propiedades específicas del sistema como son: la estructura superficial y la rugosidad, la adsorción y la absorción de hidrógeno, la formación de capas superficiales, los procesos de sorción de inhibidores, reacciones redox superpuestas, etc. Además, todos los métodos electroquímicos son procedimientos de ajuste, los cuales presuponen un mayor o menor conocimiento de los mecanismos y cinética de las reacciones que tienen lugar en el sistema objeto de estudio.

Mientras las técnicas de corriente continua se han utilizado ampliamente en las mediciones de velocidad de corrosión, especialmente por lo que se refiere al método de la Resistencia de

Polarización, las técnicas de Impedancia Faradaica con corriente alterna han sido aplicadas sólo muy recientemente para este mismo propósito.

Los trabajos de Epelboin et al ⁽⁶⁾ han estimulado el interes por las técnicas de impedancia para la determinación de la velocidad de corrosión por medida de la Resistencia de Polarización.

La Resistencia de Polarización, R_p , se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión E_{corr} . (figura 1).

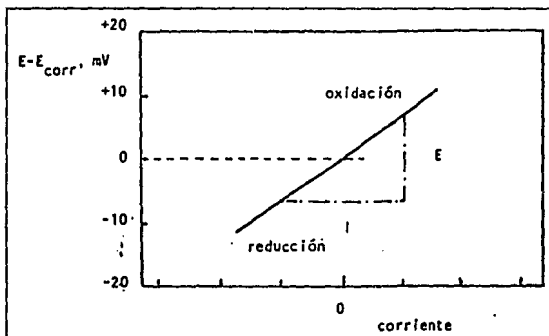


Fig. 1. Determinación experimental de la resistencia de polarización. $R_p = \Delta E / \Delta I$.

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la j_{corr} está relacionada con R_p por la ecuación de Stern y Geary: ^(7,8,9)

$$j_{corr} = b_a b_c / 2.303(b_a + b_c) (1/R_p) = B/R_p$$

donde b_c y b_a son las pendientes de Tafel de las reacciones catódica y anódica. Si el proceso catódico está controlado por difusión, la ecuación anterior se reduce a:

$$j_{corr} = b_c / 2.303 (1/R_p)$$

Para una determinación cuantitativa de la i_{corr} de acuerdo a las ecuaciones anteriores, R_p y B , deben ser determinadas simultáneamente, tal como ha sido discutido por Mansfeld⁽¹⁰⁾, el cual utiliza un programa de computación (CORFIT) para ajustar los datos experimentales. Así mismo, debe hacerse notar que las medidas de R_p experimentales contienen contribuciones de resistencias óhmicas tales como las de la capa de electrolito entre el capilar de Luggin y el electrodo de trabajo, capas superficiales, hilos eléctricos etc. El error debido a la no compensación de estas resistencias puede ser considerable, con la consiguiente evaluación de velocidades de corrosión por defecto. En cambio, las modificaciones radicales del sistema en corrosión debidas a una excesiva polarización están normalmente ausentes en las medidas de la R_p . De aquí que la mayoría de instrumentos comerciales estén basados en la determinación de la R_p para determinar la velocidad de corrosión.

Sin embargo, la evaluación de la j_{corr} a partir de la R_p de acuerdo con las ecuaciones presentadas, presupone que el sistema en corrosión está caracterizado por una reacción sencilla, lo cual incluye los fenómenos dependientes del tiempo y del potencial así como los procesos superpuestos.

Algunos factores que pueden influir en las medidas de la R_p son:

-En medio ácido, la adsorción de hidrógeno atómico en la superficie del metal en corrosión y la absorción de H_2 en el seno del mismo, pueden dar lugar a efectos de histéresis en las curvas de polarización, afectando entonces los valores medidos en la R_p .

-Las medidas de la R_p están también influenciadas por la adsorción de los productos intermedios de la reacción formados en el proceso de disolución anódica. El grado de cubrimiento de éstos es dependiente de diferentes parámetros específicos del sistema como son: potencial, pH, estructura superficial, tiempo de polarización, etc.

-En presencia de inhibidores, se puede obtener un comportamiento de polarización irreversible del sistema en corrosión, debido a los procesos redox y de sorción.

VALIDEZ Y UTILIDAD DE LAS MEDIDAS DE LA R_p

Si se determina la relación entre la velocidad de corrosión y la R_p de la forma:

$$j_{\text{corr}} = B/R_p$$

donde $R_p = (dE/dj)_{j=0}$

este método es tanto más útil en cuanto las condiciones bajo las cuales el factor B permanece constante son más diversas.

Con el fin de establecer los casos en los cuales los métodos de medida de la R_p son válidos y útiles para la determinación de las velocidades instantáneas de corrosión, es necesario precisar los siguientes parámetros:

- Naturaleza del metal o aleación.
- Estado de la superficie metálica.
- Composición de la solución.
- pH
- Potencial del electrodo de trabajo a corriente nula.
- Aireación de la solución o gases disueltos.
- Temperatura.
- Circulación o estancamiento.

Los casos en los cuales el método es más útil son aquellos para los cuales un mismo valor de B permanece válido para una gran variedad de valores de un máximo de estos parámetros.

Se añaden a continuación las principales conclusiones de las Jornadas de Estudio "Métodos Electroquímicos de Ensayo y de Control de la Corrosión" organizadas y realizadas en el Centro Belga de Corrosión (CEBELCOR).

"Aún cuando la validez de la determinación de la velocidad instantánea de corrosión por medida de la R_p no es universal, este método presenta innumerables ventajas prácticas, de las cuales las principales son:

a) La posibilidad de conocer la velocidad de corrosión en el momento mismo en el cual se realiza la medida.

b) La rapidez en las medidas, su gran sensibilidad, posibilidad de registro y por tanto de seguir la evolución de la velocidad instantánea de corrosión en función de las condiciones de marcha del sistema, con la posibilidad de automatizarlo."

A continuación se presenta un método experimental para la medida de la Resistencia de Polarización. ⁽⁴⁾

Desde la década de los cincuenta, varios autores reportan haber encontrado cierta relación entre la pendiente $\Delta E/\Delta I$ de una curva de polarización en el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión.

En 1951, Bonhoeffer y Jena definieron esta pendiente como "resistencia de polarización", pero no fue sino hasta 1957 cuando Stern y Geary demostraron que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada a potenciales poco alejados del potencial de corrosión y se definió la resistencia de polarización así:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI_T} \right)_{p_{corr}}$$

¿Pero de qué manera está relacionada la R_p con la I_{corr} ?

$$I_{corr} = \frac{b_{1a} * b_{2c}}{2.3 (b_{1a} + b_{2c})} * \frac{1}{R_p}$$

Esta ecuación se puede representar en forma gráfica, (véase la figura 2).

MATERIALES

* Electrodo:

- Trabajo: acero 1020 montado sobre resina epoxi de colado frío con una superficie de 0.64cm^2 .
- Auxiliar: electrodo de malla de Pt.
- Referencia: electrodo de calomelanos saturado de KCl.

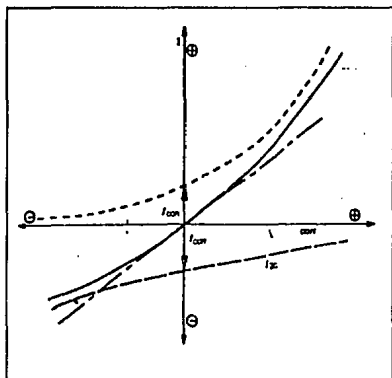


Fig. 2. Relación de la R_p con la I_{corr} .

* Celda: celda de corrosión con cinco bocas (puede sustituirse por un vaso de precipitados de 1 litro con horadaciones en el tapón de hule). Véase ilustración.

- Punta de Luggin: para acercar lo más posible el electrodo de referencia al de trabajo y disminuir la IR.

* Disoluciones:

- HNO_3 0.1M

- H_2SO_4 0.05M

EQUIPO

- Potenciostato y generador de barrido Tacussel Modelo GSTP3

- Graficador X-Y marca Sefram TRP-SOL.

VARIABLES QUE SE DEBEN CONTROLAR

E del electrodo de trabajo	vs	E del electrodo de trabajo de referencia
-------------------------------	----	--

I que circula a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Parámetro experimental: superficie del electrodo de trabajo = 0.64cm^2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

- Preparación de materiales

Electrodo de trabajo: la superficie de este electrodo estuvo siempre previamente lijada con papel lija No. 600.

Soluciones: las soluciones fueron deareadas usando N_2 .

- Obtención de curvas I-E

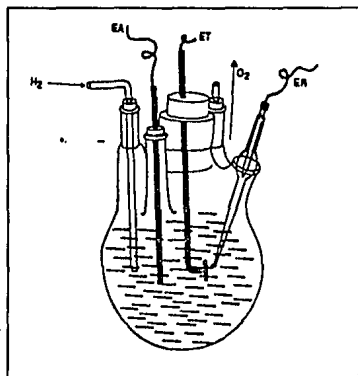
Para H_2SO_4 0.05M: Condiciones:

$I=5\text{mA}$

$v=1\text{mV/s}$

$X=10\text{mV/cm}$

$Y=400\text{mV/cm}$



Se preparó la celda y se deareó con N_2 . Antes de sumergir el electrodo de trabajo, se polarizó a -566 mV vs. ECS y se corrió inmediatamente el ensayo, obteniéndose una curva I-E. Véase fig. 3.

Para HNO_3 , 0.1 M:

Condiciones:

$I=5$ mA

$v=0.1$ mV/s

$X=10$ mV/cm

$Y=10$ mV/cm

También se preparó la celda y se deareó con N_2 . Antes de sumergir el electrodo se polarizó a -530 mV vs. ECS y se corrió inmediatamente el ensayo, con lo que se obtuvo otra curva I-E. Véase fig. 4.

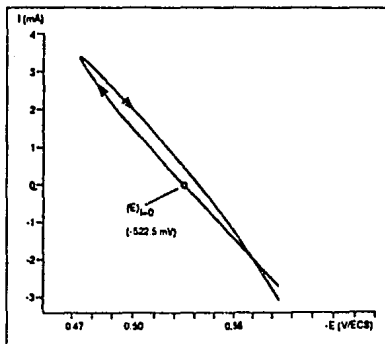


Fig. 3. Corriente vs. potencial en H_2SO_4 bajo atmósfera inerte (N_2)

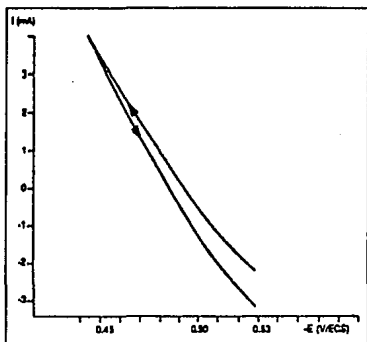


Fig. 4. Corriente vs. potencial en HNO_3 bajo atmósfera inerte (N_2).

RESULTADOS

Los resultados de E e I de varios puntos se graficaron en diagramas E vs I para valores de E sin corrección y con corrección de la IR para obtener la Rp de cada sistema ensayado. Figs. 5 y 6.

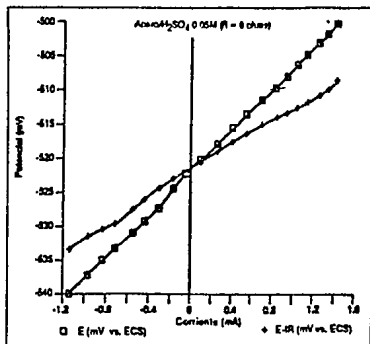


Fig. 5. Resistencia de polarización (acero 1020 en HNO_3 0.1M)

Las figuras 3 y 4 muestran las curvas I-E obtenidas directamente en el graficador. Se puede observar que se grafica I vs $-E$, ya que usando las conexiones en la forma usual de que al aumentar el potencial la pluma se mueve a la derecha, los valores tan negativos de potenciales aplicados se salían del graficador y no era posible ampliar las escalas. Para esto se optó por cambiar las conexiones del E y se observa que al aumentar el potencial, la plumilla se mueve a la izquierda. Así finalmente se logró ampliar la escala de E y registrar la curva.

La recta de $I=0$ se construyó cortocircuitando las entradas Y del graficador, para obtener el valor cero de corriente.

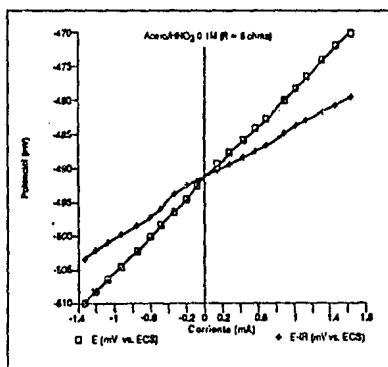


Fig. 6. Resistencia de polarización (acero 1020 en HNO_3 , 0.1M)

Las figuras 5 y 6 muestran los diagramas E vs I con polarizaciones de $20\text{mV} > \text{corr} > -20\text{mV}$, donde se observa claramente que el efecto de compensar IR se refleja en una disminución del valor de R_p . De estas gráficas se calcularon los valores de R_p para cada sistema y fueron los siguientes:

Para H_2SO_4 0.05M:

- $R_p = 15.15$ (Sin compensar IR)

- $R_p = 8.71$ (Compensando IR)

Para HNO_3 0.1M:

- $R_p = 12.88$ (Sin compensar IR)

- $R_p = 7.58$ (Compensando IR)

E (mV vs. ECS)	I (mA)	IR (mV)	E-IR (mV vs. ECS)
-500	1.50	9.00	-509.00
-502	1.40	8.40	-510.00
-504	1.28	7.68	-511.68
-506	1.14	6.84	-512.84
-508	1.00	6.00	-514.00
-510	0.86	5.28	-515.28
-512	0.74	4.44	-516.44
-514	0.62	3.72	-517.72
-516	0.48	2.88	-518.88
-518	0.36	2.16	-520.16
-520	0.20	1.20	-521.20
-522	0.08	0.48	-522.48
-524	-0.04	-0.24	-523.76
-526	-0.20	-1.20	-524.80
-528	-0.32	-1.92	-526.08
-530	-0.44	-2.64	-527.36
-532	-0.58	-3.36	-528.64
-534	-0.72	-4.32	-530.84
-536	-0.86	-5.16	-530.84
-538	-1.00	-6.00	-532.00
-540	-1.14	-6.84	-533.18

Datos de la curva de polarización (acero/ H_2SO_4 0.05M)

E (mV vs. ECS)	I (mA)	IR (mV)	E-IR (mV vs. ECS)
-510	-1.34	-8.04	-501.96
-508	-1.20	-7.20	-500.60
-506	-1.06	-6.36	-499.64
-504	-0.92	-5.52	-498.48
-502	-0.76	-4.56	-497.44
-500	-0.64	-3.84	-496.16
-498	-0.50	-3.00	-495.00
-496	-0.34	-2.04	-493.96
-494	-0.20	-1.20	-492.80
-492	-0.08	-0.08	-491.52
-490	0.12	0.72	-490.72
-488	0.26	1.56	-489.56
-486	0.40	2.40	-488.40
-484	0.56	3.36	-487.36
-482	0.68	4.08	-486.08
-480	0.84	5.04	-485.04
-478	1.00	6.00	-484.00
-476	1.16	6.96	-482.96
-474	1.32	7.92	-481.92
-472	1.48	8.88	-480.88
-470	1.64	9.84	-479.84

Datos de la curva de polarización (acero/ HNO_3 0.1M)

Este método permite calcular la V_{corr} de un sistema metal/electrolito fácilmente, sin necesidad de polarizar demasiado el electrodo de trabajo, por lo que se considera un método no destructivo y es posible usarlo para seguir la V_{corr} en función del tiempo.

Es importante recalcar que el valor de R_p debe tomarse en el ρ_{cor} y no suponer que la relación de E e I es lineal en la velocidad de éste (como suponen los aparatos de campo que determinan la V_{cor} por este método).

H. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL ACERO EN SOLUCION SATURADA DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CONTENIENDO IONES Cl^- , SO_4^{2-} Y CO_3^{2-} (4)

El efecto de los iones de cloruro, sulfato y carbonato en el comportamiento del acero en un ambiente de concreto simulado, ha sido estudiado usando técnicas de corriente alterna (AC) y corriente directa (CD). La placa de acero al carbón adquiere una capa pasiva en soluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin contaminar. La adición de iones cloruro, sulfato y carbonato conduce a una modificación de la capa pasiva original, y el descenso del pH de la solución conduce a la caída de la capa pasiva y a un incremento en la velocidad de corrosión.

El deterioro del concreto, resultado de la corrosión del refuerzo es uno de los problemas principales en la región del Golfo Arabe. En presencia de humedad, oxígeno y productos de hidratación alcalinos solubles en agua, las varillas en concreto adquieren una capa pasiva que conduce la corrosión a velocidades muy bajas.

Puesto que el pH del concreto no carbonatado, es mayor que 12.5, la pasividad se debe a la formación de una película de óxido de hierro hidratado. La intrusión de iones cloruro disminuye el pH en el concreto por hidrólisis del producto de corrosión del cloruro de hierro.

En el umbral de cierta concentración de ion cloruro, la capa pasiva sobre el acero de refuerzo empieza a caerse como resultado del ajuste inducido de cloruro del acero, conduciendo eventualmente a una corrosión general. En adición a las sales de cloro, las de sulfato y carbonato han sido también identificadas como contaminantes presentes en estructuras de concreto reforzados en esta parte del mundo. Algunos estudios indican que los iones carbonato y sulfato podrían causar también corrosión del acero reforzante en el concreto. La formación preferencial de hidratos de sulfo-aluminatos de calcio puede liberar iones cloruro en la mezcla de concreto. La carbonatación puede causar también la

descomposición de cloruros aluminatos de calcio. El objetivo de este estudio fue para determinar la contribución de los efectos de las sales de cloro, sulfato y carbonato en el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo en un ambiente de concreto simulado, usando técnicas de polarización lineal e impedancia de corriente alterna.

A continuación se presenta un método experimental con el objeto de comprender mejor este tipo de comportamiento electroquímico.

EXPERIMENTACION.

Las especies cilíndricas de acero al carbón 1020 de 1.27 cm. de longitud y 0.635 cm. de diámetro se utilizaron en las pruebas electroquímicas. Las especies se lijaron y se desengrasaron con acetona enjuagando con agua destilada y secando con aire. La solución de hidróxido de calcio saturada se preparó con agua destilada y reactivos grado químico. Los iones cloruro y sulfato se obtuvieron de soluciones grado reactivo. Los iones carbonato se obtuvieron al burbujear CO_2 a través de la solución de Ca(OH)_2 saturada. Todos los potenciales se midieron con respecto a un electrodo de referencia de calomel (SEC).

RESULTADOS.

EFFECTOS DE Ca(OH)_2 .

Los resultados de las pruebas del acero al carbón en la solución de Ca(OH)_2 se muestran en la figura 1.

Un circuito equivalente constituido de una capacitancia de doble capa en paralelo con una resistencia a la transferencia de carga los cuales están en paralelo con la resistencia de la solución, es utilizado para modelar la respuesta de frecuencia del acero al carbón inmersa en la solución de Ca(OH)_2 . Los elementos del circuito equivalente consisten en la resistencia electrolítica, R_s ; la capacitancia de la película, C_c ; la resistencia de carga, R_t .

La resistencia a la transferencia de carga o en este caso resistencia a la polarización, aumenta de 52,920 ohms para un tiempo cero de inmersión a 520,000 ohms después de una inmersión de 24 Hrs. La velocidad de corrosión disminuye con un orden de magnitud después de 24 Hrs de inmersión indicando el desarrollo gradual de la película pasivante.

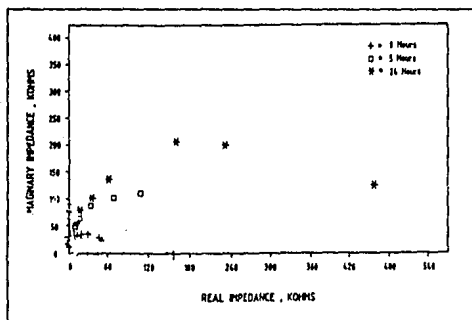


Fig. 1. Frecuencia de respuesta para acero al carbón en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a tres tiempos de inmersión a 22°C . Gráfica de Nyquist.

EFFECTO DE LOS IONES CLORURO.

La respuesta del acero 1020 en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada en presencia de los iones cloruro se muestra en la figura 2. Para concentraciones de NaCl , el acero al carbón gradualmente se cubrió con una capa de Fe_2O_3 gama y algo de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. En las etapas iniciales esta cubierta está manchada pero crece con el tiempo hasta que la mayoría de la superficie es cubierta. Es posible que después de prolongadas horas de inmersión la respuesta de frecuencia podría mostrar características de difusión controlada. El efecto de la temperatura disminuye la resistencia a la transferencia de carga por un factor de aproximadamente 10 de 22 a 55°C .

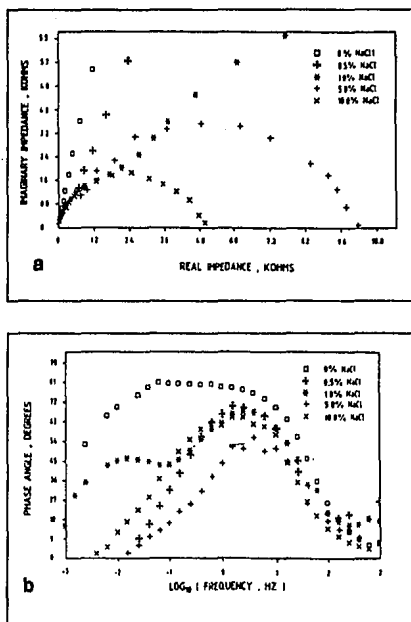


Fig. 2. Frecuencia de respuesta para acero 1020 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conteniendo varias concentraciones de cloruro de sodio.

a) Gráfica de Nyquist. b) Gráfica de Bode.

El incremento en el valor de la resistencia de la transferencia de carga es esperado entre 1 y 6%, las gráficas de Nyquist desviadas de los semicírculos perfectos son generalmente caracterizadas por dos circuitos capacitivos. Al final del espectro de impedancia de alta frecuencia, las curvas tienen una pendiente cercana a +1; que indica una reacción de difusión

controlada. Las correspondientes gráficas de Bode muestran dos picos en el máximo ángulo de fase y, consecuentemente, dos constantes características de las reacciones. Esta figura puede así, ser usada para ilustrar la respuesta de frecuencia proporcionada por acero 1020 en soluciones saturadas de Ca(OH)₂, con concentraciones de NaCl entre 1 y 6%. Los elementos del circuito son compensados por una resistencia electrolítica, R_s, una capacitancia de la película pasiva, C_c, una resistencia del poro debida a la penetración del electrolito en áreas donde se ha roto la película pasiva, R_p; y una impedancia de Warburg representando la difusión controlada de la reacción química. La impedancia de Warburg está representada por una resistencia a la transferencia de carga, R_t; y una capacitancia de doble capa, C_{dl}. Los elementos del circuito están dados en la tabla 1.

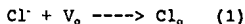
NaCl (%)	E _{corr} (mV _{SCE})	R _s (Ω)	R _p (Ω)	R _t (Ω)	C _c (μF)	C _{dl} (μF)
0.0	-240	50	105X10 ³	105X10 ³	-	151
0.5	-272	50	22X10 ³	100X10 ³	316	490
1.0	-476	50	2.3X10 ³	15.5X10 ³	27.6	636
3.0	-494	50	-	12X10 ³	-	403.3
4.0	-536	50	-	10.5X10 ³	-	380
5.0	-549	50	-	10.2X10 ³	-	307.7
6.0	-554	50	-	6.2X10 ³	-	301
10.0	-600	50	-	3X10 ³	-	230

Tabla 1. Efecto de la adición de cloro sobre la frecuencia de respuesta del acero 1020 en Ca(OH)₂, a 22°C.

Para concentraciones de NaCl por debajo de 1% y por encima de 6%, la gráfica de Nyquist de la figura 2 son semicírculos similares a aquellos proporcionados por el acero 1020 en solución no contaminada de Ca(OH)₂, saturada, (fig.1).

Parece que no hay componente difusional en la secuencia de la reacción. Las gráficas de Bode, como se muestra en la figura 2b muestran un máximo simple en el ángulo de fase y así una constante de tiempo caracteriza las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la interfase metal-electrolito. Los elementos del circuito obtenidos también están dados en la tabla 1. Por debajo de 1% de NaCl, la película pasiva sobre el acero está probablemente aún intacta, puesto que el potencial de corrosión de 270 mV_{SCE} está en el rango pasivo.

Para que ocurra la ruptura de la película, muchos procesos se llevan a cabo en la interfase película-solución y en la interfase película-metal. Siguiendo el modelo defecto-punto, está previsto que la ruptura de la pasividad es causada por difusión de cationes vacantes de la interfase película-solución a la interfase metal-película. La absorción de iones cloruro hacia las vacantes de oxígeno en la interfase película-solución eleva esta difusión. Si la velocidad de difusión del catión excede aquella a la cual los cationes vacantes están siendo consumidos en la interfase metal-película, entonces los iones vacantes en exceso condensan para formar un condensado de iones vacantes. Una vez que excede un tamaño crítico, la película llega a ser inestable y sufre colapso local. Esto es además postulado que los iones cloruro se incorporan al interior de la película ocupando lugares de iones vacantes como sigue:



Esto conduce a una disminución en la concentración del anión vacante y un acompañamiento de incremento en la concentración del catión vacante. Esto puede ser visto a partir de los experimentos presentes como son el del incremento de concentración de cloruro de 1 a 10%, la reacción va de la difusión controlada a transferencia de carga controlada.

Para niveles de cloruro por debajo de 1%, las reacciones que ocurren sobre el acero 1020 en solución saturada de Ca(OH)₂, son

inicialmente de transferencia de carga controlada y la película pasiva es estable. Cuando la concentración de cloruro aumenta de 1% a aproximadamente 6%, las reacciones interfaciales llegan a ser de difusión controlada y el ataque del cloruro empieza a romper la película pasiva. A niveles de cloruro por arriba del 6%, ocurre el rompimiento completo de la película pasiva, aumenta la velocidad de corrosión y la transferencia de carga gobierna nuevamente las reacciones electroquímicas. En un estudio reciente sobre corrosión de varillas de refuerzo en concreto, Matsuoka et al⁽¹¹⁾, concluyeron que el proceso de corrosión en concreto estuvo caracterizado por tres etapas: un régimen estable pasivo, seguido por el rompimiento de la película pasiva por ataque de cloro y finalmente, la corrosión de la varilla.

La influencia de los iones cloruro sobre el comportamiento de la polarización potenciodinámica del acero 1020 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se muestra en la figura 3.

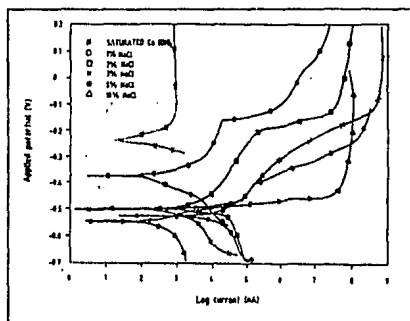


Fig. 3. Polarización potenciodinámica del acero 1020 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mostrando la influencia de adiciones de NaCl.

A bajas concentraciones de cloruro, las curvas exhiben una región pasiva que desaparece al aumentar el potencial en la dirección noble. El potencial de rompimiento de la película pasiva varía en dirección activa al incrementarse la concentración de

cloruro a semejante grado que, a concentraciones más altas (10%) desaparece completamente la región pasiva. El potencial libre de corrosión, E_{corr} , disminuye con el incremento de concentración de cloruro de sodio. Para soluciones libre de cloruro, E_{corr} es mayor que $-240 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, el cual está en el rango pasivo. Sin embargo, los potenciales de acero en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con adiciones de cloruro de sodio de 1 a 10% fueron de -380 a $-550 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Estos potenciales más activos indican una gran tendencia a la corrosión. Similarmente, la resistencia a la polarización, R_p ; disminuye con el aumento de concentración de NaCl como se muestra en la figura 4. La línea de R_p para la técnica DC es similar a aquella de R_t para la técnica AC. Ambas indican que la tendencia del acero 1020 a corroerse en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aumenta con el incremento de la concentración de NaCl . En un estudio reciente sobre los umbrales límites de la corrosión por cloruro, Hope e $\text{Ip}^{(12)}$ concluyeron que las velocidades de corrosión de las varillas de acero embebidas en concreto aumentan con un incremento en el contenido de cloruro agregado. En suma, la resistencia de polarización, la cual es proporcional al inverso de la velocidad instantánea de corrosión, disminuye con un incremento en el tiempo de exposición. El proceso de corrosión puede ser cinéticamente autocatalítico.

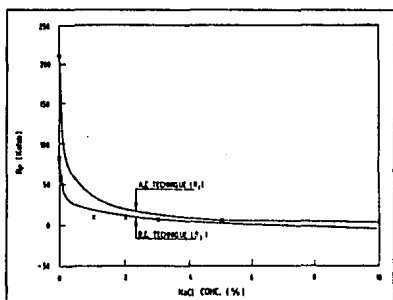


Fig. 4. Influencia de la concentración de NaCl sobre R_p para acero 1020 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

EFFECTO DE Na_2SO_4

El efecto del aumento de adiciones de Na_2SO_4 sobre la frecuencia de respuesta de acero al carbón en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 22°C se muestra en la figura 5.

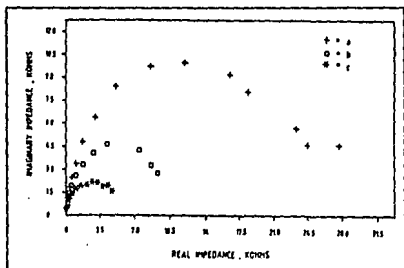


Fig. 5. Gráfica de Nyquist para acero al carbón 1020 en:

- $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat}} + 0.3\% \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat}} + 0.6\% \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat}} + 1.0\% \text{Na}_2\text{SO}_4$

Las gráficas de Nyquist exhiben semicírculos casi perfectos. Como consecuencia a 22°C y a diferencia de los iones cloruro, sólo una constante de tiempo caracteriza cada reacción. Esta indica que la transferencia de carga controla el comportamiento electroquímico. La resistencia a la transferencia de carga disminuye de 26 Kohms a 0.1% de Na_2SO_4 , a 64 Kohms a 1% de Na_2SO_4 . Parece que el efecto total del ion sulfato es diferente a la del ion cloruro. En el caso del ion sulfato, la secuencia de la reacción no cambia de transferencia de carga a control de difusión. En presencia de iones sulfato, la película de oxi-hidróxido es posiblemente reemplazada con una película menos protectora. A concentraciones de 1%, la resistencia de transferencia de carga para Na_2SO_4 es de 5000ohms comparada con 15000ohms para NaCl . La modificación de la película original por los iones sulfato probablemente se debe a la formación de sulfato de hierro, la cual es menos protectora que la película pasiva de óxido de hierro. Puede así, suponerse que la corrosión de la varilla no sólo depende del medio en contacto con la película,

también depende de la modificación de la película por sí misma. Así, en presencia de iones sulfato y a 22°C la corrosión activa resulta de la modificación de la película pasiva protectora sobre el acero al carbón en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y su reemplazo por una película menos protectora de sulfato de hierro.

El efecto de los iones sulfato sobre el comportamiento en la polarización potenciodinámica de acero 1020 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a 22°C se muestra en la figura 6.

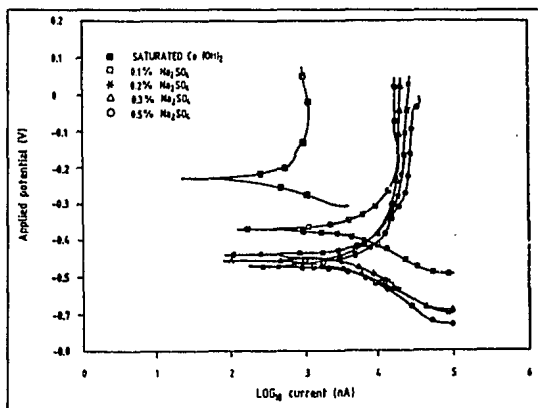


Fig. 6. Polarización potenciodinámica del acero 1020 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mostrando la influencia de adiciones de Na_2SO_4 .

El potencial de corrosión disminuye con un incremento en la concentración de sulfato. Los potenciales más activos -350 a -470 mV_{SCE} para concentraciones de sulfato de sodio de 0.1% a 0.5% implica una gran tendencia de las varillas a corroerse en mezclas de concreto contaminado con sulfato, que en mezclas libres de sulfato. Similarmente la resistencia de transferencia de carga también disminuye con el incremento de la concentración de sulfatos, como se muestra en la figura 7. Esto implica que grandes

cantidades de Na_2SO_4 incrementan la velocidad de corrosión del acero 1020 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En adición, se observó que la resistencia a la polarización disminuye con el aumento del tiempo de exposición.

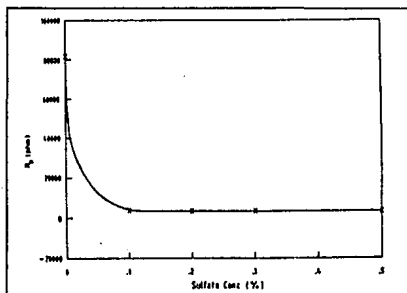


Fig. 7. Influencia de la adición de sulfato sobre R_p para acero 1020 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

EFFECTO DEL CO_2

La respuesta de frecuencia de acero al carbón 1020 en solución saturada en presencia de CO_2 gas y 22°C , está dada en la figura 8.

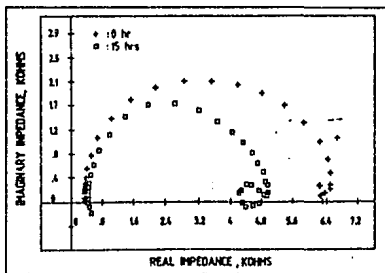
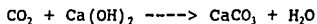


Fig. 8. Frecuencia de respuesta para acero al carbón en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 22°C en presencia de CO_2 . Gráfica de Nyquist.

La gráfica de Nyquist muestra un pequeño circuito capacitivo de baja frecuencia, probablemente el resultado de relajaciones

envuelve intermediarios de películas superficiales absorbidas sobre el acero. A 50°C y 70°C, las gráficas de Nyquist exhiben dos circuitos, como se muestra en la figura 9 para una inmersión de 15h a 70°C. La carbonatación reduce la alcalinidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por neutralización parcial tal como se representa por la relación:



El pH disminuye, incrementando así la velocidad de corrosión del acero. En todas las pruebas, después de burbujear CO_2 a través de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por 24 horas, el pH disminuye de aproximadamente 12.4 a 11.8. La superficie del espécimen de acero cambió de un color metálico brillante a un color gris.

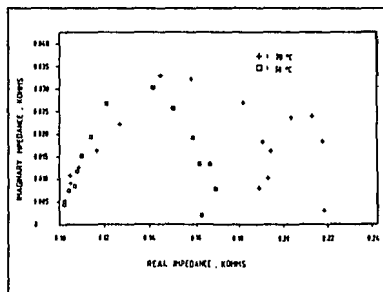


Fig. 9. Frecuencia de respuesta para acero al carbón a 50°C y 70°C en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de CO_2 después de una inmersión de 15 horas

Es generalmente aceptado que el CO_2 reduce la alcalinidad del medio, Sin embargo, poco se menciona de la modificación de la superficie de la película que exista sobre el acero. Para el trabajo corriente parece que la película de oxi-hidróxido sobre el acero se convierte en una película de carbonato de hierro. Todas las gráficas de Nyquist para el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con CO_2 muestra el cambio gradual de la secuencia de la reacción de control de transferencia de carga a control de difusión (Figuras 8 y 9). Este puede considerarse por la formación de la película de carbonato de hierro, la cual es conocida por ser porosa y no protectora de la película oxi-hidróxido. Puede inferirse que el efecto del CO_2 en el

rompimiento de la película pasiva es causado no sólo por la carbonatación de la solución sola, sino también por la modificación de la película pasiva por sí misma.

EFFECTO COMBINADO DEL CO_2 Y Na_2SO_4

La respuesta de frecuencia para el acero al carbón en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conteniendo 0.2% de Na_2SO_4 y CO_2 gas a 22°C se muestran en la figura 10.

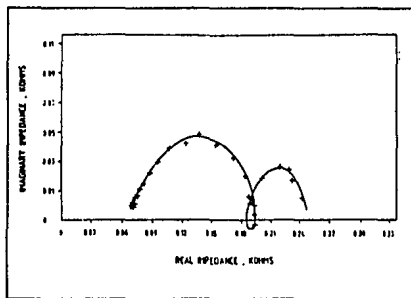


Fig. 10. Gráfica de Nyquist para acero al carbón a 22°C en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ conteniendo 0.2% de Na_2SO_4 en presencia de CO_2 .

La gráfica de Nyquist (fig. 10) tiene dos semicírculos. La correspondiente gráfica de Bode para la misma muestra exhibe dos picos y, en consecuencia, dos constantes de tiempo caracterizan las reacciones electroquímicas y químicas que se llevan a cabo. Como aumenta la concentración de Na_2SO_4 , el segundo semicírculo en la gráfica de Nyquist llega al más pequeño hasta que desaparece a aproximadamente 1% de Na_2SO_4 (Figura 11). El circuito es probablemente el resultado de relajaciones que envuelven cubiertas superficiales adsorbidas sobre el acero debido a la formación de complejos porosos del hierro/carbonato de calcio. El efecto del CO_2 sobre el comportamiento electroquímico así parece disminuir con un incremento en la concentración de Na_2SO_4 . En suma, los potenciales de corrosión libres fueron en la región activa, i.e., menos de $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ indicando una alta tendencia a la corrosión.

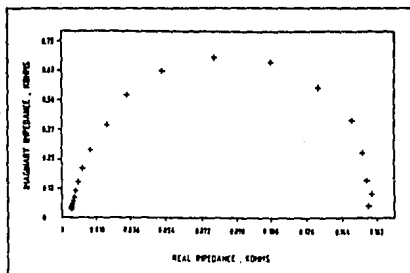


Fig. 11. Gráfica de Nyquist para acero al carbón a 22°C en solución saturada de hidróxido de calcio conteniendo 1% de Na_2SO_4 y en presencia de CO_2 .

LAS TRANSFORMACIONES KRAMERS-KRONIG (K-K)

Las transformadas de K-K^(13,14) han sido aplicadas en el problema de validación de la exactitud de los valores de impedancia AC. Macdonald et al⁽¹⁵⁾ mostrarón que la polarización cuando se compara a aquella calculada experimentalmente de las gráficas de Nyquist y/o Bode, es capaz de probar la validez de los datos de la impedancia electroquímica.

$$R_D = |Z(j\omega)|_{\omega=0} - |Z(j\omega)|_{\omega=\infty}$$

donde ω es la frecuencia y $j = \sqrt{-1}$. Los algoritmos de las transformaciones K-K, desarrollados por Macdonald y Urquidí-Macdonald⁽¹⁴⁾ fueron usados para probar la validez de los datos de impedancia obtenidos en este estudio. El ajuste entre datos experimentales y las transformaciones real a imaginaria e imaginaria a real es bueno. (Figura 12). Esto indica que los datos obtenidos en este estudio son exactos.

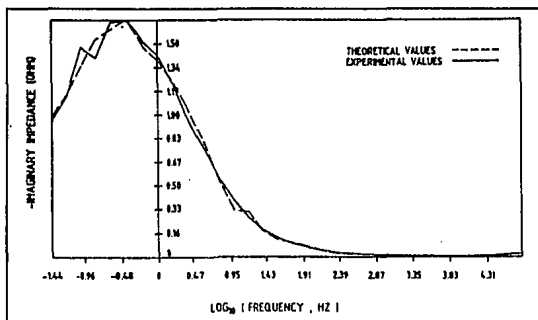


Fig. 12. Gráfica de impedancia imaginaria vs. \log_{10} para acero al carbón en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 3% NaCl a 22°C .

En soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el acero al carbón adquiere una película pasivante que inhibe la corrosión.

La presencia de iones cloruro en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, inicia el rompimiento de la capa pasivante. A bajos niveles de cloruros y durante el rompimiento de la pasividad la reacción es difusión controlada. Con el aumento de la concentración de cloruros los componentes difusionales desaparecen y las reacciones interfaciales llegan a ser controladas por transferencia de carga.

La tendencia a corroerse del acero al carbón en soluciones saturadas de hidróxido de calcio aumenta con el aumento de la concentración de cloruro de sodio.

Aumentar cantidades de Na_2SO_4 aumenta la velocidad de corrosión del acero al carbón en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La carbonatación de soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ conduce a un aumento en la velocidad de corrosión del acero al carbón. Los iones carbonato modifican la película pasiva sobre el acero en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Las transformaciones de K-K pueden ser utilizadas de manera confiable en la validación de los datos de la impedancia.

**I. MONITOREO DEL POTENCIAL ELECTROQUIMICO DE CORROSION Y
RECUBRIMIENTO
DE PROTECCION DEL ACERO SUAVE DE REFUERZO EN EL CONCRETO⁽¹⁾**

Se han observado daños como rompimiento, descascaramiento y algunas veces colapso de construcciones y puentes. También se ha tenido un incremento del deterioramiento de estructuras de concreto marino reforzado. Esta investigación ha sido llevada a cabo monitoreando el potencial de corrosión de un acero suave, localmente producida en el concreto reforzado; con el objetivo de tener una mejor idea de este mecanismo de corrosión. El estudio también toma en cuenta al acero de refuerzo recubierto con pintura y a los bloques de concreto externos como una medida de protección para estructuras de acero reforzado, particularmente en áreas tropicales.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

PREPARACION DE LOS BLOQUES DE CONCRETO.

Los bloques de concreto se elaboraron con cemento Portland, grava, arena y agua, cada uno con una barra de acero de refuerzo empotrada en él. Cada bloque tenía 160 mm de longitud, 100 mm de ancho y 100 mm de espesor. Los bloques de concreto tenían señalado fraguar y endurecer 3 días antes de ser usados en los experimentos. Algunos bloques de concreto fueron vaciados con algunas cantidades de NaCl. La suma de sales adicionadas fue disuelta en agua deionizada, con la cual la mezcla de concreto fué elaborada para asegurar la introducción uniforme de los iones cloruro en los bloques.

Otras 4 categorías diferentes de bloque de concreto fueron vaciadas :

1. Sin contenido de NaCl,
2. Sin contenido de NaCl y con barras pintadas y empotradas en ellos,

3. Sin contenido de NaCl y los bloques pintados externamente,
y

4. Sin contenido de NaCl pero con barras de acero pintadas y empotradas, y los bloques pintados externamente.

En cada caso de pintura de recubrimiento se utilizó ICI⁽¹⁶⁾ epóxido rico en zinc y se aplicaron 3 capas de ésta.

La relación cemento:arena:grava (C:A:G) de 1:2:4 fué la misma para todos los bloques de concreto utilizados en este trabajo. El acero fué DIN (Deutsches Institut fur Normung, Berlin, W.G.) ST-60-Mn de Oshongbo Steel Rolling Mill⁽¹⁷⁾, con la composición química de 0.3% de C, 0.25% de Si, 1.5% de Mn, 0.04% de P, 0.64% de S, 0.25% de Cu, 0.1% de Cr, 0.11% de Ni y el resto Fe. Cada uno tenía las mismas dimensiones, con una longitud de 160 mm y un diámetro de 14mm. Se utilizó un afilador abrasivo para remover cualquier óxido adherido y manchas de óxido en los especímenes de acero, antes de ser empotrados en los bloques de concreto durante el vaciado. Cada varilla de acero fué simétricamente colocada a lo ancho del bloque, en el cual fué empotrada. Sólo cerca de 140 mm de cada barra de acero fueron empotrados en cada bloque. Los 20 mm restantes (utilizados para la conexión eléctrica) sobresalían al final del concreto (Fig.1).

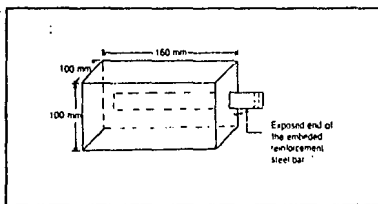


Fig. 1. Bloque de muestra (no a escala).

MEDIO DE PRUEBA.

Los medios de prueba utilizados en esta investigación fueron NaHCO_3 , 0.2 M, NaCl 1M, agua de mar y agua de llave.

MEDICIONES DE POTENCIAL.

El montaje experimental para las mediciones de potencial es como se muestra en la Fig. 2.

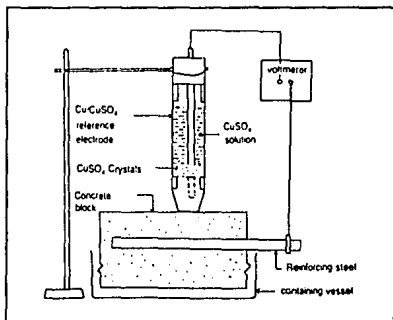


Fig. 2. Diagrama de montaje.

El experimento fué realizado en cada bloque de concreto parcialmente sumergido en su respectivo medio de prueba. Las lecturas fueron tomadas en cada bloque. Una constante de distancia de 1 cm, desde la barra de acero, fué tomada desde la superficie media para asegurar que la solución no estuviera en contacto con la parte expuesta de la barra de acero. La parte expuesta de acero fué recubierta con pintura, excepto por un hoyo que se taladró al final para la conexión eléctrica.

Las lecturas fueron obtenidas por bloque en forma separada, para cada una de las categorías previamente mencionadas, en turnos, en recipiente conteniendo la solución de prueba preparada. Un electrodo de sulfato de cobre se sujetó firmemente

al bloque de concreto y el circuito de conexión eléctrica se completó como se muestra en la Fig. 2. Las lecturas se tomaron en 3 puntos diferentes de cada bloque. Las lecturas iniciales de voltaje fueron tomadas para cada bloque y las siguientes fueron tomadas en intervalos regulares de 5 días. El electrodo de sulfato de cobre se colocó en el bloque de manera que estuviera directamente sobre la barra de acero empotrada. Todos los experimentos se realizaron bajo potenciales libres de corrosión a temperatura ambiente.

RESULTADOS.

ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO CON NaCl PREMEZCLADO.

EFFECTOS DEL MEDIO AMBIENTE.

La Fig. 3 muestra las curvas del potencial de corrosión contra el tiempo de exposición (días) para los bloques de concreto con acero de refuerzo, con contenido de NaCl, parcialmente sumergidos en agua de mar, solución de NaHCO_3 0.2 M, solución de NaCl 1 M y agua de la llave. En las curvas, con una tendencia de incremento aunque con fluctuación, se han podido observar potenciales negativos durante el período experimental. Esta es una indicación de corrosión activa. El incremento de potenciales negativos con el tiempo, puede haber sido causado por la disolución anódica de la superficie sumergida del acero. El efecto, entonces, pudo haber ocasionado la corrosión localizada en forma de picadura y/o corrosión general. Como se muestra en la Fig. 3, el fenómeno de corrosión activa observada pudo haber sido causada por los iones cloruro del NaCl contenido. Además de otros iones tales como, sulfato, carbonato y bromuro del agua de mar e iones carbonato de la solución de NaHCO_3 , fueron capaces de romper la capa pasiva protectora en el acero de refuerzo. La capa pasiva pudo haber estado estabilizada por la alta concentración de iones hidroxilo asociados con el electrólito del concreto-poro.

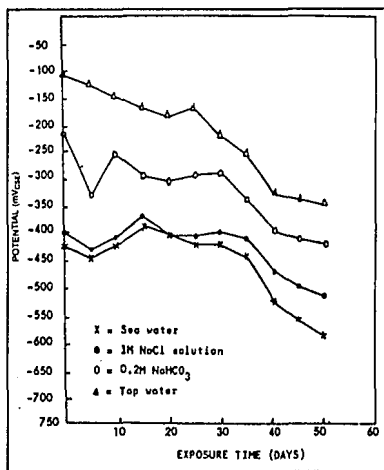


Fig. 3. Curvas de potencial vs. tiempo de exposición para concreto reforzado parcialmente sumergido en diferentes medios de prueba.

En las curvas se ha podido ver que el agua de mar fué la más corrosiva, seguida por la solución de NaCl 1 M, después la solución de NaHCO₃, y el agua de llave como la menos corrosiva durante todo el período experimental. Estos resultados no fueron inesperados, considerando la composición química del agua con esas diferencias, con una alta concentración equitativa de iones, tales como cloruro, sulfato y carbonato. Estos iones tienen la capacidad de difusión a través del concreto y la despasivación de la capa pasiva en la superficie del acero de refuerzo. El agua de la solución y la humedad de la atmósfera, suministraron un medio adecuado para el transporte de los iones en el acero. El oxígeno absorbido de la atmósfera, difundido a través del concreto y parcialmente disuelto en los electrólitos absorbidos, logró ayudar a las reacciones de corrosión del acero en el concreto. La

solución de NaHCO_3 fué la menos corrosiva. Esto pudo haber sido debido a que los iones del carbonato son menos agresivos en reacciones de corrosión cuando son comparados con los iones cloruro. En adición, la concentración de la solución de NaHCO_3 fue baja, comparada con el NaCl 1 M. Sin embargo, la combinación de los iones carbonato y los iones cloruro en el concreto pudo haber causado otras reacciones de corrosión, con el potencial utilizado de $-400 \text{ mV}_{\text{CSE}}$ en el 50º día. Aunque la curva del agua de la llave indicó un fenómeno de corrosión activa y posiblemente una reacción de disolución anódica en la interfase acero/concreto, aquí la reacción de corrosión fué la más baja. El agua absorbida y los iones cloruro del NaCl pudieron haber causado las principales reacciones de corrosión para el incremento del potencial negativo durante el período experimental.

EFFECTOS DEL RECUBRIMIENTO DEL ACERO DE REFUERZO.

La Fig. 4 muestra la relación entre el potencial promedio de corrosión y el tiempo de exposición (días) para los bloques de concreto reforzado con acero, parcialmente sumergidos en agua de mar, solución de NaHCO_3 0.2 M, solución de NaCl 1 M y agua de la llave. El recubrimiento del acero en cemento reforzado fué diseñado para ser una medida de protección contra la corrosión del acero empotrado.

Aquí también la tendencia de las reacciones de corrosión nos muestra, que la corrosión activa con el potencial negativo se incrementaba con el tiempo (después del 10º día). Esta característica es más notable en las curvas para las pruebas con agua de mar y con el NaCl . Algunas fluctuaciones en el potencial pudieron observarse en dos curvas, Fig. 4. Esto probablemente sugiere la ocurrencia del fenómeno de repasivación inestable en la superficie del acero. La curva para la prueba en el agua de mar indica mayor corrosión activa y es seguida muy de cerca (después de 25 días de prueba) por la de la solución de NaCl 1 M.

El agua de la llave muestra la menor tendencia hacia la corrosión activa.

A pesar del fenómeno observado de las reacciones de corrosión activa, la disolución anódica de la superficie del acero empotrada en la muestra, parcialmente sumergida en agua de mar y en la solución de NaCl 1 M, apareció para dar comienzo, después del 30^o día de prueba de muestras sumergidas, como indicador de los valores de potencial. Un potencial de -200 a -350 mV_{CSE} indica condiciones activa o pasiva, mientras que -350 mV_{CSE} indica condiciones de corrosión activa. Mientras, al 50^o día, la corrosión del acero de refuerzo no puede ser descrita todavía como intensa. Estas no son formas de disolución activa para las muestras de prueba sumergidas en ambas soluciones, NaHCO₃ 0.2 M y agua de la llave, durante todo el experimento, como se indica en las curvas de potencial. Estos resultados y observaciones no son inesperados, desde que el recubrimiento de pintura fué utilizado para proteger al acero en el cemento reforzado, para mantenerlo en contacto con especies reactivas como son los iones cloruro, sulfato y carbonato del medio de prueba.

El incremento repentino con el tiempo, de los potenciales negativos observado en las curvas para el agua de mar y la solución de NaCl 1 M, indicó reacción química de corrosión activa/interfacial. El recubrimiento no fué completamente protector hasta el final del experimento. Esto no puede ser sin que se relacione con algunos defectos en la pintura de recubrimiento, agujeros pequeños y rayaduras, que suministran un acceso para la penetración de los iones reactivos ya absorbidos dentro del concreto, y transportarlos a la superficie del acero por el proceso de difusión para las reacciones de corrosión.

La baja concentración de iones carbonato en la solución de NaHCO₃ 0.2 M, y de aquí su probable incapacidad para penetrar la superficie del recubrimiento del acero o reaccionar con la pintura, puede contribuir con la pasivación cercana natural del

medio de prueba, como se indica en la curva de la Fig. 4. El ion cloruro del agua de la llave pudo ser tan insignificante como para permitirles penetrar el recubrimiento del acero o reaccionar con él durante el período experimental y poder causar su corrosión.

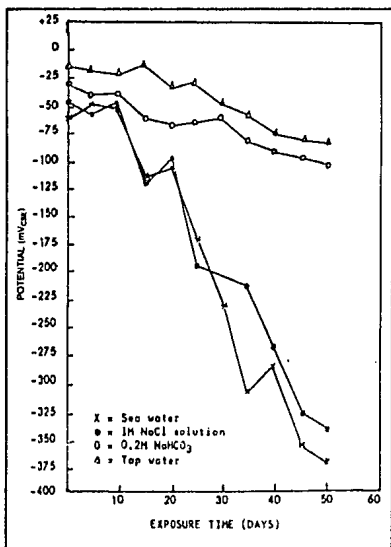


Fig. 4. Curvas de potencial vs. tiempo de exposición para bloques de concreto reforzado con acero parcialmente sumergidos en los medios de prueba.

EFECTOR DEL RECUBRIMIENTO DE BLOQUES DE CONCRETO CON PINTURA.

La Fig. 5 muestra los defectos del recubrimiento externo de los bloques de concreto con pintura. Las curvas muestran el incremento con el tiempo de potenciales negativos. Esto indica una reacción de corrosión activa. Sin embargo, los potenciales

registrados como se dan en las curvas, no pueden ser descritos como corrosión indicativa por disolución anódica. El resultado obtenido, como se muestra en la Fig. 5, sugiere que el acero empotrado estuvo protegido durante todo el experimento, para todas las muestras, en el medio de prueba.

La tendencia con respecto a la corrosión activa fué más pronunciada, tal como se indicó en las curvas para el agua de mar y para la solución de NaCl 1 M, y siguió la tendencia previamente descrita.

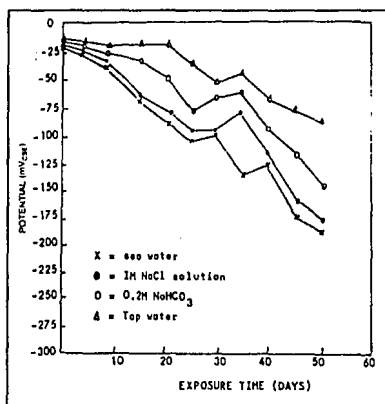


Fig. 5. Curvas de potencial vs. tiempo de exposición para bloques de concreto recubiertos y parcialmente sumergidos en los medios de prueba.

El recubrimiento externo de los bloques de concreto (aunque se dejaron algunas porciones sin recubrir en la parte superior para el contacto del electrodo de referencia) no permitió al medio de prueba ser absorbido por el concreto y, por lo tanto, a las especies iónicas reaccionantes por difusión en la superficie del acero empotrado por reacciones de corrosión efectiva. Al mismo tiempo, las porciones superiores del bloque expuestas, pudieron permitir la absorción de la mezcla y oxígeno de la

atmósfera para causar algunas reacciones de corrosión en la interfase acero/concreto, después de algún tiempo. No obstante, los resultados dados en la Fig. 5 sugieren que la disolución anódica del acero en el concreto no ocurrió en todo el período experimental, desde que los potenciales permanecieron en el rango en el que pudieron ser considerados para ser picadura externa o potenciales de corrosión generales.

Una observación del bloque en la porción sumergida, después del período experimental (50^o día), mostró algunas pérdidas de pintura. La pérdida pudo permitir la absorción del medio de prueba en el concreto a una velocidad muy baja. Esto pudo haber sido el responsable de las diferencias observadas en las reacciones de corrosión activa, como se indicó en las curvas. Esta posible afirmación puede ser razonablemente justificada desde que algunos iones cloruro del agua de mar, de la solución de NaCl y de los iones CO₃²⁻ del NaHCO₃ pudieron haberse difundido a la interfase acero/concreto para que el proceso de reacción de corrosión ocurriera.

Los bloques recubiertos, en general, no están pensados para que estén continuamente sumergidos en medios líquido/acuosos, pero sí en medios ambientales. Por lo tanto, la cantidad de protección dada al acero empotrado bajo las condiciones de prueba y el período en esta investigación, como se manifestó en las curvas (Fig. 5), pudo ser descrita como razonablemente adecuada.

EFFECTOS DE AMBOS RECUBRIMIENTOS, DEL ACERO EMPOTRADO Y DE LOS BLOQUES DE CONCRETO.

El recubrimiento en ambos ofreció una protección muy efectiva a la corrosión durante todos los experimentos. Esto fue en cada uno de los medios de prueba, en los cuales las muestras estaban parcialmente sumergidas. Los cambios de potencial, observados en la Fig. 6, pueden atribuirse al efecto de la mezcla absorbida y al oxígeno a través de la parte superior sin recubrir

de los bloques. Al final del 50^o día de los experimentos, alguna pérdida menor de pintura se observó en las partes sumergidas de los bloques; ésto no tuvo efecto corrosivo en el acero. Los resultados obtenidos no fueron inesperados para estas medidas de protección combinadas para la duración de este trabajo, considerando la habilidad de protección individual del acero empotrado recubierto y de los bloques de concreto.

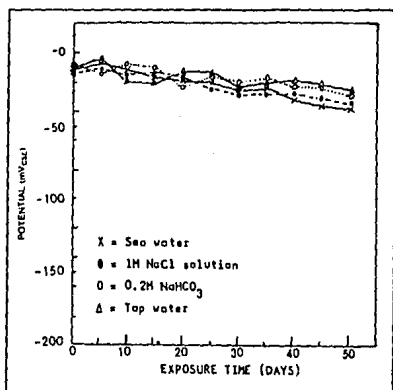


Fig. 6. Curvas de potencial vs. tiempo de exposición para bloques de concreto con acero de refuerzo recubierto parcialmente sumergidos en los medios de prueba.

La corrosión en acero suave de concreto reforzado es más severa en medios que consisten de una combinación de iones reactivos, tal como iones cloruro, sulfato y carbonato obtenidos del agua de mar.

El recubrimiento del acero da una medida considerable de protección a la corrosión. El recubrimiento externo de los bloques no sirve, solo la propuesta estética, pero puede dar

mejor protección corrosiva a las estructuras de acero-concreto reforzado.

Una combinación del recubrimiento del acero y de los bloques da una mejor medida de protección, aunque el costo inicial pueda ser alto.

La conducta de la corrosión general del acero empotrado muestra que la corrosión ocurrió por la disolución activa del acero de refuerzo.

CAPITULO IV

NORMAS ASTM

ESPECIFICACION ESTANDAR PARA EL CEMENTO PORTLAND

RESUMEN.

Esta especificación abarca ocho tipos de cemento portland como sigue (ver Nota):

Tipo I. Para uso cuando las propiedades especiales especificadas para cualquier otro tipo no son requeridas.

Tipo IA. Cemento con entrada de aire para los mismos usos que el Tipo I, donde la entrada de aire es deseada.

Tipo II. Para uso general, especialmente cuando la resistencia moderada a los sulfatos o el calor de hidratación moderado son deseados.

Tipo IIA. Cemento con entrada de aire para los mismos usos que el Tipo II, donde la entrada de aire es deseada.

Tipo III. Para uso cuando la alta resistencia temprana es deseada.

Tipo IIIA. Cemento con entrada de aire para los mismos usos que el Tipo III, donde la entrada de aire es deseada.

Tipo IV. Para uso cuando un calor bajo de hidratación es deseado.

Tipo V. Para uso cuando una alta resistencia a los sulfatos es deseada.

TERMINOLOGIA.

DEFINICIONES.

Cemento Portland. Un cemento hidratado producido por la pulverización de la escoria conteniendo esencialmente silicatos de calcio hidratados, generalmente contiene una o más de la formas de sulfato de calcio como una adición intergranular.

Cemento portland con entrada de aire. Cemento hidratado producido por la pulverización de la escoria conteniendo esencialmente silicatos de calcio hidratados, generalmente contiene una o más formas de sulfato de calcio como una adición intergranular, y con la cual ha sido adicionada una entrada de aire.

ORDEN DE INFORMACION.

El orden para el material de esta especificación se incluirá como sigue:

1. El número y fecha de esta especificación.
2. Tipo o tipos permitidos, si el tipo no está especificado, el Tipo I será aplicado.
3. Cualquier requerimiento químico opcional de la Tabla 2, si se desea.
4. Para el tipo de prueba del tiempo de fraguado requerido, Vicat o Gilmore. Si no está especificado, se utilizará el Vicat.
5. Cualquier requerimiento físico opcional de la Tabla 4, si se desea.

NOTA. Es de llamar la atención el hecho que los cementos de acuerdo a los requerimientos para todos los tipos, no pueda estar en almacén en algunas áreas. En avance de las especificaciones, el uso de otro cemento que el Tipo I, puede ser determinado ya sea que el tipo de cemento se proponga o pueda estar disponible.

ADITIVOS.

El cemento abarcado por esta especificación no contendrá aditivos excepto como sigue:

1. Agua o sulfato de calcio, o ambos, pueden estar adicionados en cantidades tales que los límites mostrados en la Tabla 1 para trióxido de azufre y pérdida por ignición no sean excedidos.

Tabla 1. Requerimientos químicos estándar.

TIPO DE CEMENTO ^(A)	I y IA	II y IIA	III y IIIA	IV	V
Dióxido de silicón (SiO ₂), mín, %	-	20.0	-	-	-
Oxido de aluminio (Al ₂ O ₃), máx, %	-	6.0	-	-	-
Oxido de fierro (Fe ₂ O ₃), máx, %	-	6.0	-	6.5	-
Oxido de magnesio (MgO), máx, %	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Trióxido de azufre (SO ₃) ^(B) , máx, %					
Cuando (C ₃ A) ^C es 8% o menos	3.0	3.0	3.5	2.3	2.3
Cuando (C ₃ A) ^C es mayor a 8%	3.5	^(D)	4.5	^(D)	^(D)
Pérdida por ignición, máx, %	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
Residuos insolubles, máx, %	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Silicato tricálcico (C ₃ S) ^C , máx, %	-	-	-	35 ^(E)	-
Silicato dicálcico (C ₂ S) ^C , mín, %	-	-	-	40 ^(E)	-
Aluminato tricálcico (C ₃ A) ^C , máx, %	-	8	15	7 ^(E)	5 ^(F)
Aluminato férrico tetracálcico más aluminato tricálcico doble ^(G) (C ₄ AF+2(C ₃ A)), o sólidos de (C ₄ AF+C ₂ F), máx, %	-	-	-	-	25 ^F

^(A) Ver nota.

^(B) Existen casos en donde el SO₃ óptimo (utilizando el método de prueba C563) para un cemento, está cercano o en exceso al límite de esta especificación. De hecho, hay casos donde las propiedades de un cemento pueden mejorar cuando se exceden los límites de SO₃ marcados en esta tabla, esta permitido exceder los valores de la tabla como se ha demostrado en el método C1038, en el que, el cemento con incremento de SO₃ no desarrollará expansión en un exceso de agua del 0.020% en 14 días. Cuando el proveedor proporcione el cemento, bajo esta medida, él dará datos de soporte al comprador.

(C) Expresiones de compuestos, C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃. Por ejemplo, C₃A = 3CaO.Al₂O₃.

El dióxido de titanio y el pentóxido de fosforo (TiO₂ y P₂O₅), pueden ser incluidos con el contenido de Al₂O₃. El valor, histórica y tradicionalmente utilizado para Al₂O₃ en compuestos, para propósitos de especificación es el grupo hidróxido de amonio menos óxido férrico (R₂O₃-Fe₂O₃) como se obtiene de los métodos químicos húmedos. Muchos métodos instrumentales modernos de análisis de cementos, determinan directamente al aluminio u óxido de aluminio sin el menor indicio de óxidos incluidos por el método clásico.

Consecuentemente, por consistencia y por comparación, de datos históricos y métodos analíticos, cuando calculamos el potencial de compuestos para propósitos de especificación, se utilizan métodos en los cuales se determina Al o Al₂O₃ directamente, se deben adicionar a la determinación de Al₂O₃ cantidades de peso de P₂O₅, TiO₂ y cualquier otro óxido excepto Fe₂O₃, el cual podría precipitar con el grupo hidróxido de amonio cuando se analice por el método clásico, y el cual está presente en una cantidad de 0.05 en peso. El porcentaje en peso de trazas de óxido para ser agregadas al Al₂O₃, utilizando métodos directos, puede ser obtenido por un análisis actual de esos óxidos en la muestra de prueba, o estimados de datos históricos de esos óxidos en cementos de la misma fuente.

Cuando la relación de porcentajes de óxido de aluminio a óxido de hierro es de 0.64 o más, los porcentajes de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico, aluminoferrato tetracálcico, se calcularán de los análisis químicos como sigue:

$$\text{Silicato tricálcico} = (4.071 \times \% \text{CaO}) - (7.600 \times \% \text{SiO}_2) -$$

$$(6.718 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3) - (1.430 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3) - (2.852 \times \% \text{SO}_3)$$

$$\text{Silicato dicálcico} = (2.867 \times \% \text{SiO}_2) - (0.7544 \times \% \text{C}_3\text{S})$$

$$\text{Aluminato tricálcico} = (2.650 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3) - (1.692 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{Aluminoferrato tetracálcico} = 3.043 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Cuando la relación de óxido de hierro-alúmina es menor que 0.64, se forma una solución de aluminoferrato cálcico (expresada como (C₃AF+C₂F)). Los contenidos de esta solución y del silicato tricálcico se calcularán de las siguientes ecuaciones:

$$(C_3AF+C_2F) = (2.100 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3) + (1.702 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{Silicato tricálcico} = (\text{Ecuación anterior})$$

El aluminato tricálcico no se presentará en cementos de esta composición. El silicato dicálcico se calculará como ya se mostró previamente.

En los cálculos, se utilizarán todos los compuestos de óxidos más cercanos a 0.1%.

Todos los valores calculados, como se describe en esta nota, se reportarán cercanos a 1%.

(D) No aplica.

(E) No aplica cuando el límite del calor de hidratación se especifica en la tabla 4.

(F) No aplica cuando el límite de expansión de sulfato se especifica en la tabla 4.

2. En la opción de manufactura, los procesos de adición pueden utilizarse en la manufactura del cemento, proporcionando algunos materiales en las cantidades utilizadas que han sido mostradas para conocer los requerimientos de la especificación C 465.

3. El cemento portland con entrada de aire contendrá un aditivo intergranular de acuerdo con los requerimientos de la especificación C 226.

COMPOSICION QUIMICA.

El cemento portland de cada uno de los tipos mostrados al inicio se conformarán de acuerdo a los requerimientos químicos estándar descritos en la Tabla 1. En adición, los requerimientos químicos opcionales son mostrados en la Tabla 2^(A):

TIPO DE CEMENTO	I y IA	II y IIA	III y IIIA	IV	V	OBSERVAC.
Aluminato tricálcico (C ₃ A), máx, %	-	-	8	-	-	Para una resistencia de sulfato moderada.
Aluminato triclacico (C ₃ A), máx, %	-	-	5	-	-	Para una resistencia de sulfato alta.
Silicato tricálcico + Aluminato tricálcico, máx, %	-	58 ^B	-	-	-	Para un calor de hidratación moderado.
Alcalis (Na ₂ O + 0.658K ₂ O), máx, %	0.6 ^C	0.6 ^C	0.6 ^C	0.6 ^C	0.6 ^C	Cemento bajo en álcalis

(A) Estos requerimientos opcionales se aplican solo si se requieren. Ver nota.

(B) El límite opcional para el calor de hidratación en la tabla 4 no se necesitará cuando este límite sea requerido.

(C) Este límite puede ser especificado cuando el cemento sea utilizado en concreto, con agregados que sean perjudicialmente reactivos.

PROPIEDADES FISICAS.

El cemento portland de cada uno de los ocho tipos nombrados se conformarán de acuerdo a sus respectivos requerimientos físicos estándar descritos en la Tabla 3. En adición, los requerimientos físicos opcionales se muestran en la Tabla 4 (ver nota).

MUESTREO.

Cuando el comprador desea que el cemento sea muestreado y probado para verificar el cumplimiento de esta especificación, el muestreo y la prueba serán efectuados de acuerdo con los métodos de C 183.

Los métodos de C 183 no están diseñados para el control de calidad de fabricación y no requieren de una certificación de fabricación.

METODOS DE PRUEBA.

Determinar las propiedades aplicables enumeradas en esta especificación de acuerdo con los siguientes métodos:

1. Contenido de aire del mortero - C 185.
2. Análisis químico - C 114.
3. Resistencia - C 109.
4. Falsa colocación - C 451.
5. Fineza por permeabilidad de aire - C 204.
6. Fineza por turbimetría - C 115.
7. Calor de hidratación - C 186.
8. Expansión autoclave - C 151.
9. Tiempo de fraguado por Gilmore Needles - C 266.
10. Tiempo de fraguado por Vicat Needles - C 191.
11. Expansión por sulfatos - C 452.
12. Sulfato de calcio en el mortero - C 265.
13. SO₃ óptimo - C 563.

INSPECCION.

La inspección del material se hará sobre acuerdo del comprador y el vendedor como parte del contrato de compra.

RECHAZO.

El cemento puede ser rechazado si éste falla para conocer cualquiera de los requerimientos de esta especificación.

El cemento restante almacenado en el molino, previo para embarcar, por más de 6 meses, o cemento en bolsas en almacén local de un vendedor por más de 3 meses, después de completar las pruebas, puede ser reanalizado antes de usarse y puede ser rechazado si falla de acuerdo a cualquiera de los requerimientos de esta especificación.

Los paquetes identificarán el peso como peso neto. Los paquetes con más del 2% por debajo del peso marcado pueden ser rechazados; y si el peso promedio de los paquetes en cualquier embarque, pesando 50 paquetes tomados al azar, es menor que el marcado en los paquetes, el embarque completo puede ser rechazado.

DECLARACION DEL FABRICANTE.

En la petición del comprador, el fabricante afirmará por escrito la naturaleza, cantidad y la identidad del agente para la entrada de aire utilizado, y de cualquier proceso de adición que pueda haber sido utilizado, y también, si es requerido, suministrará datos de prueba mostrando el cumplimiento de cada adición de entrada de aire con las medidas de la especificación C226, y de cada proceso de adición con la especificación C 465.

EMPACADO Y ETIQUETADO.

Cuando el cemento es entregado en paquetes, las palabras "Cemento Portland", el tipo de cemento, el nombre y la marca del fabricante, y el peso del cemento contenido, estarán claramente marcados en cada paquete. Cuando el cemento es un tipo entrada de

aire, las palabras "entrada de aire" se marcarán claramente en cada paquete. Información similar se proporcionará en los documentos de embarque. Todos los paquetes estarán en buena condición a la hora de inspección.

ALMACENAJE.

El cemento se almacenará de tal manera que permita un fácil acceso para su inspección e identificación de cada embarque, y en una construcción impermeable con clima conveniente que protegerá al cemento de la humedad y minimice lugar en el almacén.

CERTIFICACION DEL FABRICANTE.

Sobre petición del comprador en la orden de contrato, un reporte del fabricante se suministrará en el embarque afirmando los resultados de las pruebas elaboradas en las muestras del material tomado durante la producción.

TIPO DE CEMENTO ^(A)	I	IA	II	IIA	III	IIIA	IV	V
Contenido de aire del mortero, ^B % volumen:								
máximo	12	22	12	22	12	22	12	12
mínimo	-	16	-	16	-	16	-	-
Fineza, ^C superficie específica, m ² /Kg								
Turbidimetría, mín	160	160	160	160	-	-	160	160
Permeabilidad del aire, máx, %	280	280	280	280	-	-	280	280
Expansión de autoclave, máx, %	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Fuerza, no menor que los valores mostrados para las edades indicadas abajo: ^D								
Fza. compresión, psi								
1 día	-	-	-	-	1800	1450	-	-
3 días	1800	1450	1500	1200	3500	2800	-	1200
			1000 ^F	800 ^F				
7 días	2800	2250	2500	2000	-	-	1000	2200
28 días	-	-	-	-	-	-	2500	3000
Tiempo de fraguado: ^E								
Prueba Gillimore:								
Fraguado inicial, min no menor que	60	60	60	60	60	60	60	60
Fraguado final, min no mayor que	600	600	600	600	600	600	600	600
Prueba Vicat: ^G								
Tiempo, min, no menor a	45	45	45	45	45	45	45	45
Tiempo, min, no mayor a	375	375	375	375	375	375	375	375

Tabla 3

(A) Ver nota.

(B) De acuerdo con los requerimientos de esta especificación, no necesariamente asegura que el contenido de aire deseado se obtendrá en el concreto.

(C) Los dos métodos alternativos de finura pueden ser utilizados en la opción de prueba de laboratorio. De cualquier forma, cuando la muestra falla para conocer los requerimientos de la prueba aire-permeabilidad, se utilizará la prueba de turbidimetría, y gobernarán los requerimientos citados en esta tabla para el método turbidimétrico.

(D) La fuerza a cualquier edad especificada no será menor que la obtenida previamente.

(E) El comprador deberá especificar el tipo de prueba requerido para el tiempo de fraguado. En caso de no especificarse, gobernarán los requerimientos de la prueba Vicat.

(F) Cuando se especifique el calor de hidratación opcional o el límite químico en la suma del silicato tricálcico y el aluminato tricálcico.

(G) El tiempo de fraguado está descrito como tiempo de fraguado inicial en el método de prueba C191.

Tabla 4

TIPO DE CEMENTO	I	IA	II	IIA	III	IIIA	IV	V
Fraguado, penetración final, mín, %	50	50	50	50	50	50	50	50
Calor de hidratación: 7 días, máx, cal/g 28 días, máx, cal/g	-	-	70 ^B -	70 ^B -	-	-	60 ^C 70 ^C	-
Fuerza, no menor que los valores mostrados: Fza.compresión, psi 28 días	4000	3200	4000 3200 ^B	3200 2560 ^B	-	-	-	-
Expansión por sulfato, ^D 14 días, máx, %	-	-	-	-	-	-	-	0.40

- (A) Estos requerimientos opcionales se aplican sólo si es necesario.
- (B) El límite opcional para la suma de silicato tricálcico y aluminato tricálcico en la tabla 2, no se necesitará cuando éste límite opcional sea requerido. Estos requerimientos se aplican cuando ambos, calor de hidratación o la suma de silicato tricálcico y aluminato tricálcico, se requieren.
- (C) Cuando se especifica el límite del calor de hidratación, éste estará en lugar de los límites de C_3S , C_2S , y C_3A , listados en la tabla 1.
- (D) Cuando se especifica la expansión por sulfato, éste estará en lugar de los límites de C_3A y $C_3AF + 2C_3A$, listados en la tabla 1.

**METODO DE PRUEBA ESTANDARD PARA SULFATO DE CALCIO HIDRATADO EN
MORTERO DE CEMENTO PORTLAND.**

INTRODUCCION.

Este método abarca las medidas de SO_3 soluble en agua en mortero de cemento Portland endurecido.

Estas medidas representan $CaSO_4$ libre (sin reaccionar) que queda en el mortero.

USO.

Este método está diseñado para utilizarse por los fabricantes de cemento Portland y aquellos interesados en estudiar los métodos apropiados para determinar si el $CaSO_4$ ha sido o no utilizado en cantidades considerables para ser óptimo. También, para cualquier cemento se tiene un contenido de SO_3 óptimo, este método establece si éste excede el límite permitido en la especificación C 150.

APARATOS.

Tamiz. Tamiz del No. 8 (2.36mm) conforme a la especificación E 11.

Mezclador, recipiente y agitador. El mezclador debe ser un mezclador mecánico manejado electricamente, equipado con un agitador y recipiente, como se especifica en la sección de Aparatos del método C 305.

Contenedores de polietileno. Bolsas de polietileno de $1dm^3$ de capacidad o 14in (365mm). El espesor del polietileno debe ser por lo menos de 0.004in (0.10mm). Las bolsas deben ser impermeables.

Mortero y mano de mortero. El mortero debe ser de $1.5dm^3$. El mortero y mano del mortero deben estar hechos de acero y porcelana.

Baño de agua. El baño de agua debe estar controlado termostáticamente a $73.4 \pm 0.3^\circ F$ ($23 \pm 0.15^\circ C$).

TEMPERATURA Y HUMEDAD.

La temperatura del cuarto de moldeado debe mantenerse entre 68 y 81.5°F (20 y 27.5°C). La temperatura de los materiales secos y del agua de mezclado debe estar ajustada al mezclador, esto es, a la temperatura del mortero, inmediatamente que se complete la mezcla, debe estar entre 72.4 y 74.4°F (22.4 y 23.6°C).

La humedad relativa del laboratorio no debe ser menor que 50%.

PREPARACION DEL MORTERO DE PRUEBA.

La proporción del mortero de acuerdo con las instrucciones para un lote de seis cubos se da en el método de prueba C 109, excepto que se utilice una relación agua-cemento constante de 0.5. Utilizar agua destilada o deionizada como agua de mezcla. El mezclado debe hacerse mecánicamente de acuerdo con el Procedimiento para mezcla de morteros del método C 305.

Dividir el lote inmediatamente después de mezclarlo, entonces tomar dos bolsas de polietileno y colocar en cada una aproximadamente 450g de mortero. Obtener la temperatura de cada porción para asegurarse que esté en el rango de 72.4 a 74.4°F (22.4 a 23.6°C). Torcer el cuello de las bolsas y sellar con una banda de caucho.

ALMACENAMIENTO DEL MORTERO DE PRUEBA.

Sumergir inmediatamente ambas bolsas en el baño de agua y mantenerlo a 73.4±0.3°F (23±0.15°C).

PREPARACION DEL EXTRACTO DE CEMENTO.

Después de 23 3/4 y 24 1/4 hr del instante en que se mezcló el cemento y el agua, retirar las bolsas del baño de agua, pulverizar cada muestra con la mano del mortero en el mortero tan rápido como sea posible. Inmediatamente remover del baño de agua cada muestra individualmente como sigue: primero pulverizar aproximadamente una

tercera parte del espécimen lo más que se pueda y pasarlo por el tamiz No. 8. Regresar el residuo grueso al mortero y moler otra

tercera parte del espécimen como antes. Repetir el proceso hasta que todo el espécimen esté pulverizado y pasado por el tamiz. Tomar 400g del material pulverizado en un vaso de precipitado de 400ml y agregar 100ml de agua destilada o deionizada. La temperatura del agua no debe variar de 73.4°F (23°C) más de 1°F (0.6°C). Mezclar rápidamente con una espátula para tener una consistencia uniforme, entonces agitar mecánicamente por dos minutos. El tipo y velocidad del agitador debe ser del tipo que todas las partículas de la lechada queden suspendidas, sin fraguado. Una agitación excesiva puede incrementar la temperatura de la lechada apreciablemente, por lo que se debe evitar.

Filtrar la lechada en un embudo Buchner seco No. 2A con la ayuda de la succión utilizando papel seco del No. 9.

Completar la filtración en un período de 2min. Filtrar otra vez, ya sea que el filtrado esté turbio o no, utilizando un papel filtro nuevo y seco sin succión.

ANALISIS DEL EXTRACTO.

Transferir 50ml de extracto claro por medio de una pipeta de 50ml a un vaso de precipitado de 400ml, diluir con agua destilada a 250ml, y agregar 5ml de ácido clorhídrico concentrado (HCl, gravedad específica 1.19). Calentar hasta ebullición y proceder de acuerdo con la determinación de trióxido de azufre del Método C 114.

Después de que se agregó la solución de BaCl₂, de acuerdo al método C 114 en la determinación de trióxido de azufre, ebullición la solución vigorosamente por 15 minutos.

Cuando la cantidad de filtrado es insuficiente para proveer una alícuota de 50ml, utilizar 25ml del extracto y un factor doble que se da en el apartado de cálculos de contenido de SO₃.

CALCULOS.

Calcular el contenido de SO_3 cercano a 0.01g/l de la solución, como sigue:

$$\text{SO}_3, \text{g/l} = W \times 6.86$$

W = gramos de sulfato de bario (BaSO_4) precipitado.

ASTM C 563-84

METODO DE PRUEBA ESTANDARD PARA SO_3 OPTIMO EN CEMENTO PORTLAND

RESUMEN.

Este método de prueba abarca la determinación de un cambio en la fuerza de compresión del cemento Portland, que se produce por un incremento en el contenido de trióxido de azufre (SO_3), como resultado de la sustitución de sulfato de calcio por una porción de cemento. Usualmente, pero no siempre, el contenido de SO_3 que produce la mayor resistencia en 24 horas también produce aproximadamente la expansión más baja en agua y la contracción más baja en aire.

APARATOS.

Los aparatos serán como se especifica en el método de prueba C 109.

MATERIALES.

Yeso. El yeso utilizado para adicionar al cemento será yeso natural de alto grado.

El contenido final de SO_3 será de 46%. Si el contenido de SO_3 del yeso es desconocido, éste será analizado de acuerdo con los métodos C 471.

Arena Ottawa mezclada. La arena será una mezcla de partes iguales en peso de arena Ottawa grado estándar de acuerdo a los requerimientos de la sección materiales del método de prueba C 109 y arena Ottawa estándar 20-30, de acuerdo a los requerimientos de la sección en arena estándar del método de prueba C 185.

MUESTRAS DE PRUEBA.

1. Seis muestras se elaborarán para cada lote de mortero. Dos ensayos de tres lotes de mortero se elaborarán como se describe en el punto 3. Ambos ensayos se harán durante el mismo día si es posible. En cada evento sólo ensayos completos se harán en cada día.

2. Preparación de los moldes de muestra. Los moldes se prepararán de acuerdo con la sección sobre preparación de moldes de muestra del método de prueba C 109.

3. Proporción, consistencia y mezclado del mortero. Las proporciones del material seco del mortero estándar serán una parte de cemento por una parte de arena mezclada. Las cantidades de materiales secos para ser mezclados a un tiempo para un lote de seis cubos son como sigue:

Mezcla No. 1.	940g de cemento
	470g de arena grado estándar.
	470g de arena estándar.
Mezcla No. 2.	930g de cemento
	10g de yeso
	470g de arena grado estándar
	470g de arena estándar.
Mezcla No. 3.	920g de cemento
	20g de yeso
	470g de arena grado estándar
	470g de arena estándar.

La cantidad de agua de mezclado será 30% en peso de cemento más yeso para todos los tipos de cemento Portland, excepto para el cemento Tipo III donde la cantidad será 36%.

El mezclado se hará mecánicamente de acuerdo con la sección del Procedimiento para mezcla de morteros del método C 305, excepto:

Adicionar el yeso al agua, entonces accionar el mezclador y mezclar a velocidad baja (140 ± 5 rpm) durante 15 seg; entonces parar el mezclador y adicionar el cemento al agua, mezclar a velocidad baja por 30 seg.

4. Moldeado de las muestras de prueba. Las muestras se moldearán de acuerdo al método de prueba C 109.

5. Almacenamiento de las muestras de prueba. Inmediatamente de completar el moldeado, llevar las muestras al cuarto húmedo. Llevar todas las muestra en los moldes sobre su base al cuarto húmedo durante 20 a 24 horas con la parte superior expuesta al aire húmedo, pero protegiendolas de las gotas de agua. Si las muestras se remueven de sus moldes antes de 24 horas, mantenerlas en las gavetas del cuarto húmedo hasta que cumplan las 24 horas.

CONDICIONES.

Las condiciones de temperatura y humedad serán como las especificadas en el método de prueba C 109.

PROCEDIMIENTO.

En la prueba de las muestras a la edad de $24 \pm 1/4$ hr, el cemento y el agua harán contacto durante el mezclado, inmediatamente después se sacarán del cuarto húmedo de acuerdo al método de prueba C 109. Si más de una muestra a un mismo tiempo se saca del cuarto, mantener estas muestras con un trapo húmedo hasta el tiempo de prueba.

CALCULOS

El cálculo de la resistencia de las muestras se describe en la sección de cálculo del método de prueba C 109. Registrar el máximo total indicado por el aparato de prueba y calcular la fuerza de compresión en libras por pulgada cuadrada o en kilopascales. Si el área de la sección transversal de una muestra varía más de 0.06 in^2

(0.39cm²) a 4.00in² (25.8cm²), utilizar el área actual para el cálculo de la fuerza de compresión. Registrar la fuerza de compresión promedio aceptable para todas las muestras de prueba, realizada para la misma muestra y en el mismo período siendo la más cercana a 1psi (6.9KPa).

Calcular el contenido óptimo indicado de SO₃, como sigue:

$$G = [a/(a-b)] 0.48+d+0.24$$

donde:

G = porcentaje óptimo de SO₃,

a = fuerza promedio de ambas corridas de la mezcla No.2 - mezcla No.1,

b = fuerza promedio de ambas corridas de la mezcla No.3 - mezcla No.2, y

d = Porcentaje de SO₃, en el cemento de prueba.

En los cálculos se asume que la sustitución de 10g de yeso incrementa el porcentaje de SO₃, un 0.4%.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se considerarán como sospechosos y la prueba se repetirá bajo cualquiera de las siguientes condiciones:

Si a y b son positivas y la relación a/b es menor a 2.00,

Si a y b son negativos y la relación a/b es mayor que 0.500,

Si a es negativo y b es positivo.

METODO ESTANDAR PARA EL ANALISIS QUIMICO DEL CEMENTO

CLORURO. (METODO DE REFERENCIA)

En este método se determina el contenido total de cloruro en el cemento Portland por titulación potenciométrica del cloruro con nitrato de plata. Este procedimiento también se aplica a concreto endurecido, ladrillo y en la mezcla de cemento Portland. Bajo las condiciones de la prueba, otro componente normalmente no presente en estos materiales interferirá.

Nota 1. Las especies que forman sales de plata insolubles o complejos de plata estables en soluciones ácidas interfieren con las medidas potenciométricas. Por lo que, ioduros y bromuros interfieren mientras que los fluoruros no. Las sales de sulfuro en típicas concentraciones no deberían interferir porque estos se descomponen por tratamiento ácido.

Aparatos

- Electrodo ion selectivo de cloruro de plata/sulfuro, o un electrodo de plata recubierto con cloruro de plata (Nota 2) con un electrodo de referencia apropiado.

- Un potenciómetro con escala en mV legible hasta 1mV o mejor. Un dígito es preferible pero no indispensable.

- Bureta clase A, capacidad de 10ml con divisiones de 0.05ml.

Nota 2. Los electrodos convenientes son proporcionados por Orion Beckman instruments, y Leeds y Northrup. Seguir cuidadosamente las instrucciones.

Los electrodos de plata deben ser recubiertos electrolíticamente con una capa delgada de cloruro de plata. El recubrimiento del electrodo, baña al electrodo limpio de plata dentro de una solución saturada de cloruro de potasio (aproximadamente 40g/l) en agua y pasa una corriente eléctrica a

través del electrodo desde una celda seca de 1.5 a 6V con el electrodo de plata conectado a la terminal positiva de la batería. Una barra de carbón, desde una celda seca u otro electrodo conveniente, se conecta a la terminal negativa y es inmersa en la solución para completar el circuito eléctrico. Cuando al electrodo de plata se le quita el recubrimiento, es necesario rejuvenecerlo repitiendo el procedimiento. Primero se debe remover todo el cloruro de plata viejo del electrodo de plata por medio de fricción (frotamiento) con un fina lija, despues se enjuaga con agua.

Reactivos.

- Cloruro de sodio (NaCl), grado estandar primario.
- Nitrato de plata (AgNO₃), grado reactivo.
- Cloruro de potasio (KCl), grado reactivo, (se utiliza unicamente en el electrodo de plata).
- Agua reactivo, conforme a los requerimientos de la Especificación D 1193 para agua reactivo Tipo III.

Preparación de las soluciones.

Cloruro de sodio, estándar (NaCl 0.05 N)- cloruro de sodio seco (NaCl) 105-110°C a peso constante. Pesar 2.9222 g del reactivo seco. Disolver en agua y diluir exactamente a 1l en un matraz volumétrico y mezclar vigorosamente. Esta solución es la estándar y no requiere otra estandarización.

Nitrato de plata, solución estándar (AgNO₃ 0.05 N) - disolver 8.4938 g de nitrato de plata en agua. Diluir a 1l en un matraz volumétrico y mezclar vigorosamente. Estandarizar contra 5 ml de la solución estándar de cloruro de sodio 0.05 N, diluir a 150 ml con agua, después titular con el método de prueba dado. La normalidad exacta debe ser calculada del promedio de las tres determinaciones, de la siguiente manera: $N=0.25/V$, N es la normalidad de la solución de nitrato de plata, 0.25 son los miliequivalentes de cloruro de sodio (5 ml x 0.05 N) y V es el volumen de la solución de nitrato de plata en mililitros.

Se pueden utilizar las soluciones estándar comerciales checando su normalidad de acuerdo al procedimiento de estandarización.

Indicador anaranjado de metilo - preparar una solución que contenga 2 g de anaranjado de metilo por litro de alcohol etílico al 95%.

PROCEDIMIENTO.

Pesar una muestra de cemento de 5 g o una muestra de concreto de 10 g dentro de un vaso de precipitado de 250 ml (Nota 3). Dispersar la muestra con 75 ml de agua. Enseguida, agregar despacio 25 ml de ácido nítrico diluído (1:1), desbaratando los grumos con una varilla de vidrio. Si el olor del sulfuro de hidrógeno es muy fuerte en este punto, agregar 3 ml de peróxido de hidrógeno (solución al 30%) (Nota 4). Agregar 3 gotas de indicador anaranjado de metilo y agitar. Cubrir el vaso de precipitado con un vidrio de reloj y dejar reposar por 1 ó 2 min. Si aparece una coloración de amarillo a amarillo-naranja en la superficie de los sólidos, la solución no está suficientemente acidificada, agregar una solución adicional de ácido nítrico diluído gota a gota, agitando hasta que un color rosa pálido o rojo persista. Entonces agregar 10 gotas en exceso. Calentar rápidamente el vaso hasta ebullición. No permita que ebullla más de unos segundos. (Nota 5).

Nota 3. Utilice una muestra de 5 g para cemento y 10 g para concreto y otros materiales, manteniendo un contenido de cloruro de menos de 0.15%. Utilice muestras pequeñas para materiales con altas concentraciones de cloruro, utilice cemento y otros materiales en polvo como si estuvieran sin triturar. Las muestras ásperas requieren de trituración para pasar por el filtro malla-20. Si una muestra es muy fina, durante la reacción con ácido nítrico, se puede formar un exceso de sílica gel, teniendo con ésto una filtración lenta.

Nota 4. La escoria de cementos contiene sulfuro de azufre en concentraciones que pueden interferir con la determinación.

Nota 5. Es importante mantener el vaso de precipitado cubierto durante el calentamiento para prevenir la pérdida de cloruros por volatilización. No se deben usar cantidades de ácido en exceso, debido a que los resultados serían de una separación temprana del recubrimiento del cloruro de plata del electrodo de plata. Una lechada ligeramente acidificada es suficiente.

Lavar un papel filtro de 9 cm con cuatro incrementos de 25 ml de agua, haciendo succión con un embudo Buchner y un frasco de filtración de 250 ó 500 ml.

Desechar los lavados y enjuagar el frasco una vez. Reunir la succión y filtrar la solución muestra. Enjuagar el vaso y el papel filtro dos veces. Transferir el filtrado del frasco al vaso y enjuagar el frasco una vez. El vaso original puede ser utilizado (Nota 6). Enfriar el filtrado a temperatura ambiente. El volumen no debe exceder de 175 ml.

Nota 6. No es necesario limpiar todo el residuo de la lechada de los lados del vaso, y sí es necesario remover del filtro todo el material fino. La titulación puede llevarse a cabo en una solución que contenga una pequeña cantidad de sólidos.

Para instrumentos equipados con lector de disco es necesario establecer un "punto de equivalencia" aproximado, por inmersión de los electrodos en un vaso de precipitado con agua, y ajustar el instrumento para leer cerca de 20 mV abajo de la escala media. Registrar la lectura aproximada del milivoltímetro. Remover los electrodos y secarlos.

Para el enfriamiento de la muestra del vaso de precipitado, pipetear con cuidado 2 ml de la solución estándar 0.05 N de NaCl. Colocar el vaso en un agitador magnético y agregar una barra magnética recubierta de TFE-Fluorocarbón. Sumergir los electrodos

en la solución cuidando que la vara magnética no choque con éstos; agitar vigorosamente. Llenar hasta la marca una bureta de 10 ml con solución estándar 0.05 N de AgNO_3 , en/o cerca de la solución (Nota 8).

Nota 7. Es conveniente mantener la temperatura constante durante las mediciones, ya que la relación de solubilidad del cloruro de plata varía marcadamente con la temperatura a bajas concentraciones.

Nota 8. Si el pico de la bureta está fuera de la solución, cualquier gota adherida podría incrementar el volumen de la titulación.

Titular gradualmente, registrar la cantidad de solución estándar de nitrato de plata 0.05N que se requiere para alcanzar la lectura del milivoltímetro a -60 mV del punto de equivalencia determinado en el agua.

Continuar la titulación con incrementos de 0.20 ml. Registrar la lectura de la bureta y la correspondiente al multivoltímetro en columnas, como se muestra en el apéndice I. Dar suficiente tiempo entre cada adición para que los electrodos alcancen el equilibrio con la muestra. La experiencia muestra que las lecturas aceptables se obtienen cuando la lectura de la escala mínima no cambia en 5 s.

Como el punto de equivalencia es un promedio, las adiciones iguales de la solución de AgNO_3 causarán largos cambios en las lecturas del milivoltímetro. Pasando el punto de equivalencia el cambio por incremento volverá a disminuir. Continuando la titulación hasta tres lecturas se hará el registro. Calcular la diferencia en mV de las lecturas entre las adiciones sucesivas de titulación y poner los valores en la columna 3. Calcular la diferencia entre los valores consecutivos de la columna 3 y ponerlos en la columna 4. El punto de equivalencia de la titulación será el máximo ΔmV registrado en la columna 3.

El punto de equivalencia preciso puede ser interpolado de la columna 4, como se muestra en el apéndice I.

BLANCO.

Hacer una determinación del blanco usando 75 ml de agua en lugar de la muestra, siguiendo el mismo procedimiento mencionado. Corregir los resultados obtenidos en el análisis por sustracción del blanco (Nota 9).

Nota 9. Para análisis sin referencia el blanco puede ser omitido. De hecho, el porcentaje de cloruro en la muestra se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Cl, \%} = 3.5453 (VN - 0.1)/W$$

V= ml de solución 0.05 N de AgNO_3 , utilizados para la titulación de la muestra (punto de equivalencia).

N= normalidad exacta de AgNO_3 , 0.05 N.

0.1= miliequivalentes de NaCl agregados (2 ml x 0.05 N).

W= peso de la muestra en gramos.

CALCULOS.

Calcular el porcentaje de cloruro cercano a 0.001% de la siguiente manera:

$$\text{Cl, \%} = 3.5453 \times VN/W$$

APENDICE I

Ejemplo de la determinación del punto de equivalencia para la determinación de cloro.

COLUMNA 1 ml AgNO ₃	COLUMNA 2 Potencial mV	COLUMNA 3 ΔmV^A	COLUMNA 4 $\Delta^2 mV^B$
1.6	125.3		
		5.8	
1.8	119.5		1.4
		7.2	
2.0	112.3		1.3
		8.5	
2.2	103.8		1.3
		9.8	
2.4	94.0		0.6
		9.2	
2.6	84.8		2.3
		6.9	
2.8	77.9		0.8
		6.1	
3.0	71.8		1.3
		4.8	
3.2	67.0		

El punto de equivalencia está en el máximo intervalo ΔmV (columna 3) y está entre 2.2 y 2.4ml. El punto de equivalencia exacto en este incremento de 0.2 se calcula de la columna 4, como sigue:

$$E = 2.20 + \frac{1.3}{1.3 + 0.6} \times 0.20 = 2.337 \text{ ml}$$

A - Diferencias entre lecturas sucesivas en la columna 2.

B - Diferencias entre D lecturas sucesivas en la columna 3.

AZUFRE

TRIOXIDO DE AZUFRE: (Referencia método de prueba).

RESUMEN.

En este método de prueba, el sulfato se precipita de una solución ácida de cemento con BaCl_2 . El precipitado es incinerado y pesado como sulfato de bario (BaSO_4) y el SO_3 equivalente se calcula.

PROCEDIMIENTO.

A 1g de la muestra agregar 25ml de agua fría y, mientras la mezcla se agita vigorosamente, agregar 5ml de HCl (Nota 10). Si es necesario, calentar la solución y moler el material hasta que la descomposición del cemento se complete (Nota 11). Diluir la solución a 50ml y calentar por 15min a una temperatura cercana a la ebullición. Filtrar a través de un papel de textura media y lavar el residuo con agua caliente. Diluir el filtrado a 250ml y calentar hasta ebullición. Agregar gota a gota 10ml de BaCl_2 caliente (100g/l) y continuar la ebullición hasta que el precipitado esté bien formado. Mantener la solución de 12 a 24hr a una temperatura cercana a la ebullición (Nota 12). Tener cuidado de mantener el volumen de la solución entre 225 y 260ml y agregar agua si es necesario. Filtrar a través de papel retentivo, lavar el precipitado con agua caliente, colocar el papel y contenido en un crisol de platino y lentamente carbonizar y consumir el papel sin inflamar. Incinerar de 800 a 900°C, enfriar en un desecador y pesar.

NOTA 10. El filtrado ácido obtenido en la determinación de los residuos insolubles puede ser utilizado para la determinación de SO_3 en lugar de utilizar una muestra separada.

NOTA 11. Puede hacerse caso omiso de un residuo café debido a compuestos de manganeso.

NOTA 12. Si se desea una determinación rápida, el tiempo de prueba puede ser reducido 3hr. De cualquier manera, el cemento puede ser rechazado por debilitamiento al conocer los requerimientos de especificación, sólo sobre las bases de los resultados obtenidos cuando se utilizan de 12 a 24hr de operación.

BLANCO.

Hacer una determinación del blanco siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivos, y corregir los resultados obtenidos en el análisis.

CALCULOS.

Calcular el porcentaje de SO_3 cercano a 0.01% como sigue:

$$SO_3, \% = W \times 34.3$$

W = gramos de $BaSO_4$

34.3 = relación molecular de SO_3 a $BaSO_4$, (0.343) multiplicado por 100.

SULFURO.

RESUMEN.

En este método el sulfuro se determina por evolución, como sulfuro de hidrógeno (H_2S), de una solución ácida de cemento dentro de una solución de sulfato de zinc amoniacal ($ZnSO_4$), o de cloruro de cadmio ($CdCl_2$). Entonces el sulfuro es titulado con una solución estándar de iodato de potasio (KIO_3). Sulfitos, tiosulfatos y otros componentes intermedios entre sulfuros y sulfatos se asume que están ausentes. Si estos compuestos están presentes pueden causar un error en la determinación.

APARATOS.

Frasco generador de gas. Conectar un frasco de ebullición seco de 500ml con una varilla a un embudo y un pequeño bulbo conectado con un tapón de corcho. Doblar la varilla del embudo de tal manera que no interfiera con la conexión del bulbo, ajustar la varilla de

tal manera que la parte más baja esté cerca del fondo del frasco, y conectar la parte abierta del embudo con una corriente de aire comprimido. Conectar el bulbo con un tubo de vidrio L y un tubo de vidrio recto de 200mm de longitud. Insertar el tubo de vidrio en una forma elevada a un vaso de precipitado de 400ml. Un frasco de destilación de tres bocas con un tubo de vidrio largo abierto en la mitad se coloca entre la corriente de aire comprimido y el embudo, esto es una ayuda conveniente en la regulación del flujo de aire. El corcho utilizado en los aparatos será goma pura, bajo en sulfuro y se limpiará con HCl tibio.

REACTIVOS.

Solución de cloruro de cadmio amoniacal. Disolver 15g de cloruro de cadmio ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 150ml de agua y 350ml de NH_4OH . Filtrar la solución después de reposarlo por lo menos 24hr.

Solución de sulfato de zinc amoniacal. Disolver 50g de sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 150ml de agua y 350ml de NH_4OH . Filtrar la solución después de dejarlo reposar por lo menos 24hr.

Solución estándar de iodato de potasio. (0.03N). Preparar una solución de iodato de potasio (KIO_3) e ioduro de potasio (KI) como sigue: secar el KIO_3 a 180°C a peso constante. Pesar 1.0701g de KIO_3 y 12g de KI. Disolver y diluir a 1l en un matraz volumétrico. Este es un estándar primario y no requiere estandarización (Nota 13). Un mililitro de esta solución es equivalente a 0.0004809g de sulfuro.

Nota 13. La solución es muy estable, pero no puede mantener su concentración indefinidamente. Cuando la solución tiene un año se debe desechar o checar su concentración por estandarización.

Solución de cloruro estañoso. A 10g de cloruro estañoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) agregar 7ml de HCl (1:1), calentar la mezcla hasta que la sal se disuelva, enfriar la solución y agregar 95ml de agua. Esta solución debe ser preparada cuando se necesite, ya que la sal tiende a hidrolizar.

Solución de almidón. A 100ml de agua hirviendo, agregar una suspensión fría de 1g de almidón soluble en 5ml de agua y enfriar. Agregar una solución fría de 1g de hidróxido de sodio (NaOH) en 10ml de agua, agregar 3g de ioduro de potasio y mezclar vigorosamente.

PROCEDIMIENTO.

Colocar 15ml de $ZnSO_4$ amoniacal o $CdCl_2$ (Nota 14) y 285ml de agua en vaso de precipitado. Colocar 5g de la muestra (Nota 15) y 10ml de agua en el frasco y agitarlo generosamente hasta humedecer y dispersar el cemento completamente. Este paso y la adición de $SnCl_2$ deben ser rápidos para evitar el fraguado del cemento. Conectar el frasco con el embudo y el bulbo. Agregar 25ml de $SnCl_2$ a través del embudo y agitar el frasco. Agregar 100ml de HCl (1:3) a través del embudo y agitar el frasco. Durante estas agitaciones mantener el embudo cerrado y el tubo en la solución amoniacal de $ZnSO_4$ o $CdCl_2$.

Conectar el embudo a la corriente de aire comprimido, abrir el embudo, comenzar con una corriente baja de aire, y calentar el frasco lentamente hasta ebullición. Continuar la ebullición por 5 o 6min. Desconectar el tubo y dejarlo en la solución para usarlo como agitador. Enfriar la solución de 20 a 30°C (Nota 16), agregar 2ml de la solución de almidón y 40ml de HCl (1:1) y titular inmediatamente con la solución de KIO, 0.03N hasta que persista un color azul (Nota 17).

NOTA 14. En general, el $ZnSO_4$ es preferible al $CdCl_2$, porque es más soluble en NH_4OH . El $CdCl_2$ puede ser utilizado cuando hay duda, como la presencia de un indicio de sulfuro, como por ejemplo el sulfuro de cadmio amarillo, facilitando la detección del indicio.

NOTA 15. Si el contenido de sulfuro excede 0.20 o 0.25%, se puede utilizar una pequeña muestra, tal que la titulación con la solución de KIO_3 no exceda 25ml.

NOTA 16. El enfriamiento es importante ya que el punto final es confuso en una solución tibia.

NOTA 17. Si el contenido de azufre es apreciable pero no conocido en avance, el resultado puede ser bajo debido a las pérdidas de H_2S durante la titulación lenta. De hecho, la determinación se puede repetir con una titulación llevada a cabo más rápido.

Hacer una determinación del blanco siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivo. Registrar el volumen de KIO_3 necesario para establecer el punto final.

CALCULOS.

Calcular el porcentaje de sulfuro como sigue:

$$\text{Sulfuro, \%} = E(V - B) \times 20$$

E = Sulfuro equivalente de la solución de KIO_3 , g/ml.

V = ml de la solución de KIO_3 , requerido por la muestra.

B = ml de la solución de KIO_3 , requerido por el blanco.

20 = 100 dividido por el peso de la muestra (5g).

**METODO DE PRUEBA ESTANDAR PARA LA DENSIDAD
DEL CEMENTO HIDRATADO**

RESUMEN.

Este método de prueba abarca la determinación de la densidad del cemento hidratado. Su uso particular es en la unión con el diseño y control de mezclas de concreto.

La densidad del cemento hidratado está definida como la masa de una unidad de volumen de los sólidos.

Los valores considerados en unidades del SI serán tomados como estándar.

APARATOS.

Matraz Le Chatelier. El matraz estándar tiene una sección transversal circular con forma y dimensiones de acuerdo a la Fig.1 (Nota 1). Los requerimientos en consideración para tolerancia, rotulado y longitud, espacio, y uniformidad de graduación estarán rígidamente observados. Estos tendrán un espacio al final de 10 mm entre la graduación más alta y el punto más bajo de trituración del tapón de vidrio.

El material de construcción será vidrio de la mejor calidad, transparente y libre de estrías. El vidrio será térmicamente resistente y tendrá una histéresis térmica pequeña. Los matraces serán reconocidos a fondo antes de empezar la graduación. Serán lo suficientemente gruesos para asegurar una resistencia razonable a la ruptura.

El cuello será graduado de 0 a 1 ml y de 18 a 24 ml en graduaciones de 0.1 ml. El error de cada capacidad indicada no deberá ser mayor que 0.05 ml.

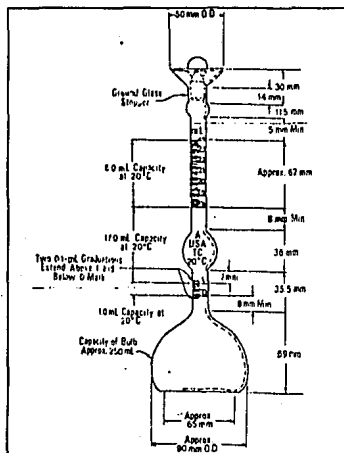


Fig. 1. Dimensiones del matraz de Le Chatelier para la prueba de densidad.

Cada matraz soportará un número de identificación permanente y el tapón, si no es esmeril intercambiable, será el mismo número. Las partes de vidrio esmerilado intercambiables se marcarán en ambos miembros con el símbolo estándar, T, seguido por el tamaño designado. La temperatura estándar estará indicada, y la unidad de capacidad se mostrará con las letras "ml" colocadas debajo de la graducción mayor.

Se utilizará Kerosina libre de agua, o gasolina, teniendo una gravedad no mayor que 62 API, en la determinación de la densidad.

El uso de equipo alternativo o de métodos para la determinación de la densidad está permitido, dejando que un operador pueda obtener resultados ± 0.03 Mg/m³, de los resultados obtenidos utilizando el método del matraz.

NOTA 1. El diseño está contemplado para asegurar un drenaje completo del matraz cuando está vacío, y la estabilidad de la resistencia en una superficie de nivel, tan bueno como la seguridad y la precisión de lectura.

PROCEDIMIENTO.

Determinar la densidad del cemento en el material como aceptada, a menos que esté especificado de otro manera. Si la determinación de la densidad en una muestra con pérdida libre es necesaria, primero encienda la muestra como se describe en la prueba para pérdida en encendido en el método C 114.

Llene el matraz (Nota 2) con cualquiera de los líquidos nombrados hasta un punto en el vástago entre la marca de 0 y 1ml. Seque el interior del matraz arriba del nivel del líquido, si es necesario, después del escurrimiento. Anotar la primera lectura después de que el matraz se sumergió en el baño de agua (Nota 3).

NOTA 2. Es aconsejable usar un cojín de corcho en la mesa cuando se llene o se rueda el matraz.

NOTA 3. Antes de que el cemento se adicione al matraz, un ajuste flexible, un aro de plomo alrededor del vástago del matraz ayudará a mantener el matraz en una posición vertical en el baño de agua, o el matraz puede estar sujeto por una pinza de bureta.

Introducir una cantidad de cemento, cerca de 0.05 g, (alrededor de 64g para cemento portland) en pequeños incrementos a la misma temperatura del líquido (Nota 2). Tener cuidado para evitar salpicaduras y ver que el cemento no se adhiera en el interior del matraz arriba del líquido. Un aparato vibratorio puede ser utilizado para acelerar la introducción del cemento en el matraz y para prevenir que el cemento se adhiera al cuello. Después

que todo el cemento ha sido introducido, colocar el tapón en el matraz y girar el matraz en una posición inclinada (Nota 2), o girarlo suavemente en un círculo horizontal, para liberar al cemento del aire hasta no tener elevación de burbujas en la superficie del líquido. Si una cantidad particular de cemento ha sido adicionada, el nivel del líquido estará en su posición final en el mismo punto de las series superiores de graduaciones. Tomar la última lectura después de que se sumergió el matraz en el baño de agua, de acuerdo al siguiente punto.

Sumergir el matraz en un baño de agua a temperatura constante para suficientes períodos de tiempo en orden, para evitar variaciones de temperatura en el matraz mayores de 0.2°C entre las lecturas inicial y final.

CALCULOS.

La diferencia entre la primera y la última lectura representa el volumen del líquido desplazado por la masa de cemento utilizado en la prueba.

El cálculo de la densidad del cemento, ρ , es como sigue:

$$\rho (\text{Mg/m}^3) = \rho (\text{g/cm}^3)$$

= masa del cemento
= g/vol. desplazado

NOTA 4. El volumen desplazado en mililitros es numéricamente igual al volumen desplazado en centímetros cúbicos.

NOTA 5. La densidad en megagramos por metro cúbico es numéricamente igual a los gramos por centímetro cúbico. Calcular la densidad, ρ , con tres decimales y redondear lo más cercano a 0.01 Mg/m³.

NOTA 6. En unión con la proporcionalidad y el control de mezclas de concreto, la densidad puede ser más útil expresada como gravedad específica. Calcular la gravedad específica como sigue:

S_p gr = densidad del cemento/densidad del agua a 4°C (a 4°C la densidad del agua es 1 Mg/m³).

ASTM C 876 - 87

METODO DE PRUEBA ESTANDARD PARA POTENCIAL DE MEDIA CELDA DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO

INTRODUCCION

Este método de prueba abarca la determinación del potencial eléctrico de media celda del acero de refuerzo en concreto, en campo y en laboratorio, con el propósito de determinar la actividad de corrosión del acero de refuerzo.

Este método de prueba está limitado por un circuito eléctrico. Una superficie de concreto que ha sido secada hasta cierto punto es un dieléctrico y las superficies que son recubiertas con un material dieléctrico no proveen un circuito eléctrico aceptable. La configuración básica del circuito eléctrico se muestra en la Figura 1.

Los valores están dados en unidades de in-lb y se asumen como estándar.

USOS

Este método es apropiado para la evaluación en servicio y para investigación y desarrollo.

Este método se aplica a muestras a pesar de su tamaño o profundidad del concreto que cubre al acero de refuerzo.

Este método puede ser utilizado en cualquier momento durante la vida de una muestra de concreto.

Los resultados obtenidos al utilizar este método no deben ser considerados como un significado para la estimación de propiedades estructurales del acero o de la muestra de concreto reforzado.

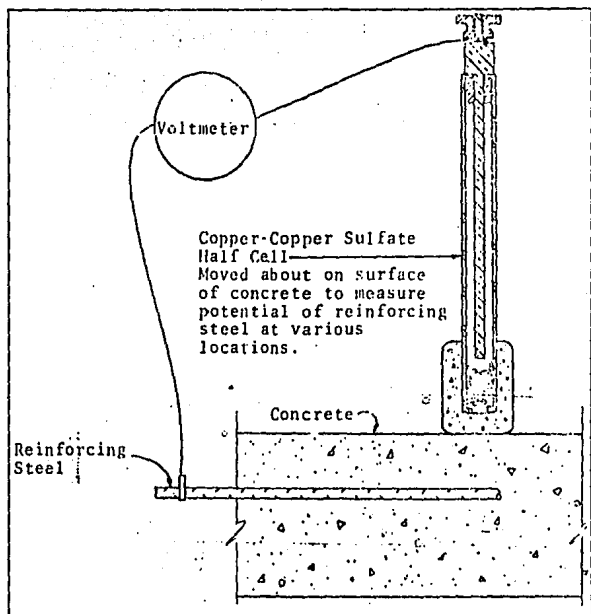


Fig. 1. Circuito de la media celda de cobre-sulfato de cobre.

Las medidas de potencial deben ser interpretadas por ingenieros o técnicos especialistas con experiencia en el campo de materiales y pruebas de corrosión. Con frecuencia es necesario utilizar otros datos como, contenido de cloruros, profundidad de carbonatación, velocidad de corrosión y condiciones ambientales de exposición, en adición a las medidas de potencial de media celda para formular conclusiones concernientes a la actividad de corrosión del acero y sus efectos probables sobre el servicio de una estructura.

APARATOS.

Media celda. Media celda de cobre-sulfato de cobre (nota) la cual se muestra en la Figura 2. La cual consiste de un tubo rígido de un material dieléctrico que no es reactivo con cobre o sulfato de cobre, una madera porosa o un adaptador (tapón) de plástico que queda mojado por acción capilar, y una varilla de cobre, la cual es inmersa con el tubo en una solución saturada de sulfato de cobre. La solución debe ser preparada con cristales de sulfato de cobre grado reactivo disueltos en agua destilada o deionizada. La solución puede ser considerada solución saturada cuando un exceso de cristales (sin disolver) estén en el fondo de la solución.

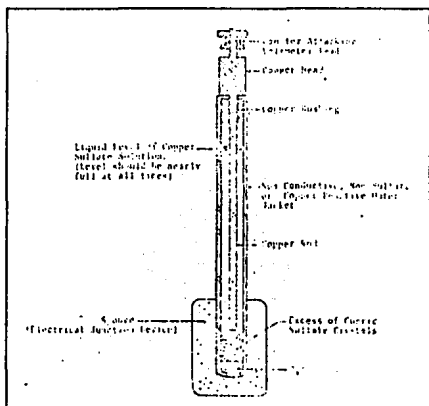


Fig. 2. Vista regional de la media celda de cobre-sulfato de cobre.

El tubo rígido debe tener un diámetro interno no menor de 1 in (25mm); el diámetro del adaptador poroso no debe ser menor de 1/8 in (3mm); el diámetro de la varilla de cobre no debe ser menor que 1/4 in (6mm) y la longitud no menos de 2 in (50mm).

Este criterio se basa sobre la reacción de la media celda :
 $\text{Cu} \text{ ----> Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ indicando que el potencial de la media celda de cobre-sulfato de cobre referido al electrodo de hidrógeno es -0.316V a 72F (22C). La celda tiene un coeficiente de temperatura aproximado de 0.0005V más negativo por $^{\circ}\text{F}$ para el rango de temperatura de 32 a 120°F (0 a 49°C).

NOTA 1. Mientras este método de prueba especifica sólo un tipo de media celda, la de cobre-sulfato de cobre, otras han tenido rangos de medida y precisión parecidos. En suma a las celdas de cobre-sulfato de cobre, las celdas de calomel se han utilizado en el laboratorio. Las medidas del potencial por otras celdas a parte de la de cobre-sulfato de cobre deben ser convertidas a potencial equivalente de cobre-sulfato de cobre. La conversión técnica se puede encontrar en Práctica G 3.

Conexión eléctrica.

Se debe utilizar una conexión eléctrica para proveer una resistencia eléctrica baja entre la superficie del concreto y la media celda. Esto consiste en una esponja o varias esponjas premojadas con una solución de contacto de resistencia eléctrica baja.

La esponja puede ser doblada alrededor y fijarla a la punta de la media celda para que provea continuidad eléctrica entre el adaptador poroso y la muestra de concreto.

Solución eléctrica.

Para estandarizar la caída de potencial en el circuito se utiliza una solución eléctrica. La solución está compuesta de una mezcla de 95ml de "agente de remojo" (disponible comercialmente) o un detergente líquido para el hogar mezclado con 5 galones (19l) de agua potable. Trabajando con temperaturas de menos de 50°F (10°C), se deben agregar aproximadamente 15% en volumen de alcohol isopropil o alcohol desnaturalizado para prevenir la

formación de nubes en la solución eléctrica, estas nubes pueden inhibir la penetración de agua en el concreto.

Vólmetro.

El vólmetro debe tener la capacidad de operar con batería y tener $\pm 3\%$ de precisión en el rango de voltaje. La impedancia no debe ser menor de 10Mohms cuando esté operando en una escala de 100mV. Las divisiones en la escala utilizada deben estar con una diferencia de potencial de 0.02V o menos para poder ser leídas sin interpolaciones.

Alambre aislado de conexión.

El alambre aislado de conexión debe ser de tales dimensiones que su resistencia eléctrica para la longitud utilizada no provoque disturbios al circuito eléctrico por más de 0.0001V. Éste debe estar acoplado utilizando no más de un' total de 500ft (150m). El alambre debe estar recubierto apropiadamente con un tipo de aislante directo.

CALIBRACION Y ESTANDARIZACION.

Cuidados de la media celda. El adaptador poroso debe estar cubierto cuando no se utilice por largos periodos para asegurar que no llegue a secarse al punto de ser un dieléctrico (los poros pueden obstruirse con los cristales de sulfato de cobre). Si la celda no reproduce datos de acuerdo con las celdas descritas en la Sección 11, limpiando la varilla de cobre en la media celda se podría rectificar el problema. La varilla puede ser limpiada por inmersión en una solución diluida de ácido hidroclicórico. La solución de sulfato de cobre debe ser renovada cada mes o antes de usarse cuando sea un periodo largo.

PROCEDIMIENTO.

Espacios en las mediciones. Mientras no se defina un espacio mínimo en las mediciones sobre la superficie del concreto, se pueden tomar dos medidas del mismo punto. Recíprocamente, las

medidas tomadas con un amplio espacio puede que no detecten la actividad de corrosión resultando en una acumulación de datos inapropiada para la evaluación. (Nota 2).

Nota 2. Se encontró satisfactorio un espacio de 4ft (1.2m) para la evaluación de puentes. Generalmente, los espacios largos incrementan la probabilidad de localizar áreas de corrosión que no han sido detectadas.

CONEXION ELECTRICA AL ACERO.

Hacer una conexión eléctrica directa al acero de refuerzo por medio de una compresión tipo junta esmerilada, o bronceando o soldando una varilla saliente. Para asegurar una conexión eléctrica de baja resistencia, raspar la barra o cepillar el alambre antes de conectarse al acero de refuerzo. En ciertos casos, esta técnica puede requerir remoción de concreto para exponer el acero. Conectar eléctricamente el acero de refuerzo a la terminal positiva del vólmetro.

La unión deberá estar hecha directamente al acero, excepto en casos donde éste pueda estar basado en que un acero expuesto esté directamente unido al acero de refuerzo. Algunas partes, como presas de expansión, ascensores y rieles pueden no ser atacados directamente al acero de refuerzo y, por lo tanto, pueden producir lecturas inválidas. La continuidad eléctrica de los componentes de acero con el acero de refuerzo, puede estar establecida por la medida de la resistencia entre los componentes separados de acero en la cubierta.

CONEXION ELECTRICA A LA MEDIA CELDA.

Conectar eléctricamente una terminal de los principales alambres a la media celda y la otra, del mismo alambre, a la terminal negativa del vólmetro.

PREMOJADO DE LA SUPERFICIE DEL CONCRETO.

Bajo ciertas condiciones, la superficie del concreto puede ser premojada de acuerdo con cualquiera de los siguientes dos métodos con la solución mencionada, para disminuir la resistencia del circuito.

Una prueba para determinar la necesidad de premojado puede hacerse como sigue:

Colocar la media celda en la superficie de concreto y no moverla.

Observar el vólmetro para una de las siguientes condiciones:

(a) El valor medido del potencial de media celda no cambia o fluctúa con el tiempo.

(b) El valor medido del potencial de media celda cambia o fluctúa con el tiempo.

Si se observa la condición (a), el premojado de la superficie del concreto no es necesaria. Sin embargo, si se observa la condición (b), el premojado es requerido por una cantidad de tiempo tal que la lectura del voltaje sea estable (± 0.02 V) durante 5 min. Si el premojado no permite obtener la condición (a), ni la resistencia eléctrica del circuito es buena para obtener mediciones de potencial de media celda del acero válidas, o la corriente perdida de un sistema de tracción directa cercano u otra corriente directa de fluctuación, tal como soldadura, es influencia en las lecturas. En cualquier caso, el método de media celda no será utilizado.

METODO A PARA PREMOJADO DE SUPERFICIES DE CONCRETO.

Utilizar el Método A para aquellas condiciones donde la mínima cantidad de premojado es requerida para obtener la condición (a). Realizar esto por esparado o mojado de otra forma, en la superficie completa del concreto o solo en los puntos de medición, con la solución descrita. Así no permanecerá superficie

libre de agua entre puntos de malla cuando las mediciones del potencial se hayan iniciado.

METODO B PARA PREMOJADO DE SUPERFICIES DE CONCRETO.

En este método, esponjas son saturadas con la solución y colocadas en la superficie del concreto, ubicadas de acuerdo al espaciamiento indicado. Dejar las esponjas por el tiempo necesario para obtener la condición (a). No remover las esponjas hasta que la lectura del potencial de media celda esté hecha. Durante las mediciones de la lectura del potencial de media celda, colocar firmemente el dispositivo de la junta eléctrica en la parte superior de la esponjas premojadas.

MEDICIONES BAJO AGUA, HORIZONTAL Y VERTICAL.

Las mediciones de potencial detectan la actividad de la corrosión, pero no necesariamente la localización. La ubicación precisa de la actividad de la corrosión requiere conocimiento de la resistencia eléctrica del material entre la media celda y el acero corroído. Mientras mediciones bajo agua son posibles, considerando los resultados, la localización de la corrosión debe ser interpretada cuidadosamente. Frecuentemente esto no es posible para situar precisamente puntos de la actividad de la corrosión bajo agua en medios de agua salada, porque las lecturas del potencial a lo largo del elemento aparecen uniformes. Sin embargo, la magnitud de las lecturas sirve para indicar si está ocurriendo o no corrosión activa. Tener cuidado durante todas las mediciones bajo agua, ya que la media celda no debe contaminarse y que no sea otra parte que los poros de la media celda del electrodo de cobre-sulfato de cobre la que esté en contacto con el agua.

Llevar a cabo mediciones horizontal y verticalmente ascendentes así como mediciones verticalmente descendentes. Sin embargo, asegurar adicionalmente que la solución de cobre-sulfato de cobre en la media celda, haga contacto eléctrico simultáneo con el tapón de los poros y con la varilla de cobre todo el tiempo.

REGISTRO DE VALORES DEL POTENCIAL DE MEDIA CELDA.

Registrar los potenciales eléctricos de media celda más cercanos a 0.01V. Reportar todos los valores del potencial de media celda en volts y corregir para la temperatura si la temperatura de la media celda está fuera del rango de $22.2 \pm 5.5^{\circ}\text{C}$. El coeficiente de temperatura para la corrección está dado anteriormente.

PRESENTACION DE DATOS.

Las mediciones de prueba pueden ser presentados para uno o para ambos métodos. El primero, un mapa de perfil equipotencial, provee una delineación gráfica de las áreas del miembro donde la actividad de la corrosión puede ocurrir. El segundo método, el diagrama de frecuencia acumulativo, provee una indicación de la magnitud del área afectada del miembro de concreto.

MAPA DE PERFIL EQUIPOTENCIAL. En un proyecto apropiadamente escalado del elemento de concreto, trazar las ubicaciones de los valores del potencial de media celda del acero en el concreto y dibujar perfiles de potenciales iguales a través de puntos de valores iguales o de valores iguales interpolados. El máximo intervalo de perfil será 0.10V. Un ejemplo se muestra en la Fig.3.

DISTRIBUCION DE FRECUENCIA CUMULATIVA. Para determinar la distribución de los potenciales de media celda medidos para el elemento de concreto, hacer una gráfica de los datos en un papel de probabilidad normal de la siguiente manera:

Arreglar y numerar consecutivamente todos los potenciales de media celda por rango, del potencial menos negativo al más negativo.

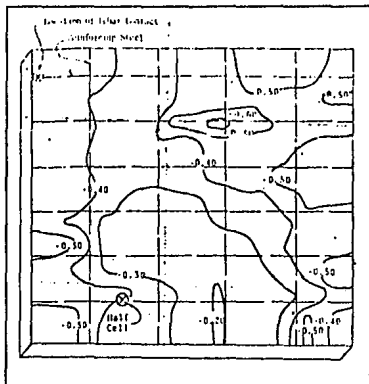


Fig. 3. Mapa de perfil equipotencial.

Determinar la posición graficada de cada potencial de media celda numerado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$f_x = \frac{r}{\sum n + 1} \times 100$$

donde:

f_x = posición graficada de las observaciones totales para el valor observado, %,

r = rango del potencial de media celda individual, y

n = número total de observaciones.

Etiquetar la ordenada del papel "Potencial de Media Celda (Volts, CSE)", donde CSE es la designación para el electrodo de cobre-sulfato de cobre. Etiquetar la abscisa como "Frecuencia Cumulativa (%)". Dibujar dos líneas horizontales paralelas, intersectando los valores -0.20 y -0.35 V en la ordenada, respectivamente, a través de la gráfica.

Después de graficar los potenciales de media celda, dibujar una línea del mejor ajuste a través del valor (Nota 3). Un ejemplo de una gráfica completa se muestra en la Fig. 4.

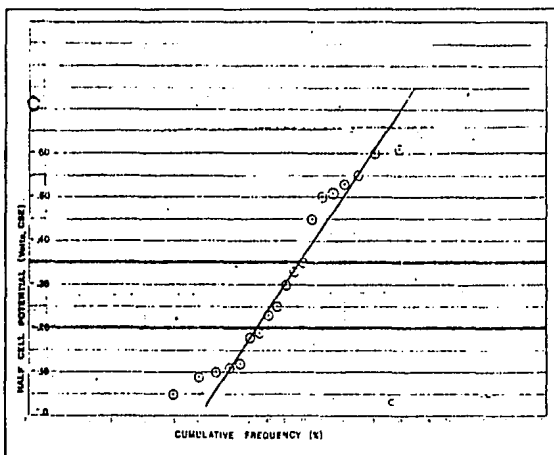


Fig. 4. Diagrama de frecuencia cumulativa.

NOTA 3. No es raro observar un rompimiento en la línea recta. En estos casos, la línea de mejor ajuste serán dos líneas rectas que intersecten en un ángulo.

INTERPRETACION DE RESULTADOS.

La prueba de laboratorio de las muestras de concreto reforzado indica lo relacionado al cuidado seguido al significado del valor numérico de los potenciales medidos. Los voltajes listados están referidos a la media celda cobre-sulfato de cobre (CSE).

Si los potenciales están arriba de una área más positiva que $-0.20V$ CSE, entonces se tiene más de un 90% de probabilidad de que la corrosión del acero de refuerzo no esté ocurriendo en esta área en el tiempo de medición.

Si los potenciales están arriba de una área más negativa que $-0.35V$ CSE, entonces hay más de un 90% de probabilidad de que la corrosión del acero de refuerzo esté ocurriendo en esta área.

En pruebas de laboratorio donde los potenciales son más negativos que $-0.50V$, aproximadamente la mitad de las muestras se rompen debido a la actividad de la corrosión.

Lecturas positivas, si se obtienen, generalmente indican poca conexión con el acero, humedad insuficiente en el concreto, o la presencia de corrientes vagabundas y podrían no considerarse válidas.

REPORTE.

El reporte incluirá lo siguiente:

Tipo de celda utilizada, si es otra que la de cobre-sulfato de cobre.

El promedio de temperatura estimado de la media celda durante la prueba.

El método para premojado del concreto y el método de unión del vólmetro al acero de refuerzo.

Un mapa de perfil equipotencial, mostrando la localización del contacto del acero de refuerzo, o una gráfica de la

distribución de frecuencia cumulativa de los potenciales de media celda, o ambos.

El porcentaje de los potenciales de media celda totales que son más negativos que $-0.35V$.

El porcentaje de los potenciales de media celda totales que son menos negativos que $-0.20V$.

PRECISION Y CONSIDERACIONES.

La diferencia entre dos lecturas de media celda tomadas en la misma ubicación con la misma celda, no excedería de $10mV$ cuando la celda es desconectada y reconectada.

La diferencia entre dos lecturas de media celda tomadas en la misma ubicación con dos diferentes celdas, no excedería de $20mV$.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En principio, el concreto provee protección contra la corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto reforzado. Sin embargo, la corrosión del acero de refuerzo resulta de la exposición en ambientes agresivos, defectos de construcción o cambios extremos en el ambiente.

Las estructuras de concreto reforzado están expuestas a ambientes marinos, donde la degradación por corrosión ocurre frecuentemente. Esto es bien sabido, los daños al concreto por el agua de mar y la corrosión de las varillas ocurre por la presencia de cloruros y sulfatos, oxígeno y otros agentes agresivos. Se han desarrollado algunas técnicas para la caracterización de los procesos de corrosión en estructuras de concreto reales: mapeo por potenciales de media celda, medida de la resistividad eléctrica del concreto, determinación de los perfiles y contenido crítico de cloruros, medida de la profundidad de carbonatación.

Las medidas de potencial de media celda en concreto, indican aproximadamente las condiciones de corrosión o protección del acero de refuerzo. Estas son empleadas frecuentemente sobre estructuras de concreto reales porque permiten localizar zonas con diferente probabilidad de corrosión. El método de prueba general se indica en la Norma ASTM C 876-87.

La resistividad eléctrica del concreto, así como la disponibilidad de oxígeno son parámetros que controlan la velocidad de corrosión del acero de refuerzo, desde que sus valores dependen del contenido de humedad en los poros del concreto. En estructuras reales, las medidas de resistividad eléctrica se prefieren a las determinaciones del contenido de humedad, porque no se requiere perforar el concreto.

Es sabido que el dióxido de carbono del aire penetra al concreto, reacciona con los componentes del concreto y reduce su alcalinidad. Por lo tanto, la protección normal contra la corrosión proporcionada por el concreto se puede perder como un resultado de carbonatación y ocurrirá la corrosión del acero de refuerzo si humedad y oxígeno están presentes. Los factores principales que controlan la velocidad de carbonatación son las condiciones de humedad del ambiente. El concreto saturado de agua está libre de carbonatación, mientras que uno expuesto a una atmósfera con humedad relativa alrededor del 70% muestra profundidades grandes de carbonatación. El concreto sin carbonatar tiene un rango de pH entre 12.5 y 13.2, y proporciona una buena protección contra la corrosión. De cualquier forma, esta protección se pierde cuando el pH disminuye a valores debajo de 11.

Los cloruros se encuentran en ambos concretos, viejos y nuevos. En concretos nuevos, se encuentran cloruros como resultado de contacto marino o por el uso de agregados marinos. Los cloruros penetran al concreto endurecido como un resultado de la brisa en ambientes marinos. Cuando alcanzan a las varillas, ocurre la corrosión con una acumulación progresiva de herrumbre, la cual causa rompimiento y descascaramiento del concreto. Estos problemas incrementan la intrusión de otros cloruros y corrosión, y subsecuentemente el daño se acelera. Varios estudios muestran que el contenido total de cloruros en el concreto no debe exceder un valor crítico. Por lo tanto, se puede concluir que el alto contenido del ion cloruro incrementa la probabilidad de corrosión. Es importante hacer notar que el orden para predecir la probabilidad de corrosión es, conocer la concentración de cloruro en el concreto cercana al refuerzo y la posición de la carbonatación relativa a ésta.

De cuanto queda expuesto, pueden interferirse las siguientes conclusiones:

La corrosión de las armaduras, como fenómeno químico o electroquímico que afecta a los concretos armados o pretensados, es un aspecto importante en la durabilidad de estos materiales y de los elementos o estructuras a que dan lugar.

La corrosión de las armaduras es un riesgo potencial de actualización más o menos probable según las circunstancias y las medidas que se adopten para evitarlo.

La repercusión económica de los problemas de corrosión es enorme, sin contar con las consecuencias de tipo legal, y de responsabilidad a que dichos problemas pueden dar lugar.

Entre los avances necesarios para controlar los efectos de la corrosión de armaduras, emergen dos como los más necesarios:

Establecer un sistema de medida, que informe a pie de obra sobre la situación de una estructura en el momento que se inspecciona.

Desarrollar un modelo de predicción de la vida útil en función del medio ambiente y la situación particular de cada estructura.

El primero deberá contemplar, no sólo la información sobre el estado de corrosión o no, de las armaduras, sino también sobre la seguridad global de la estructura. Y el segundo podrá ser un sistema experto o simplemente un algoritmo, que cuantifique el efecto de la agresividad ambiental a lo largo del tiempo en función de las materias primas y parámetros resistentes de proyecto. Un algoritmo similar sería deseable para estructuras sometidas a reparación y refuerzo.

De todo lo dicho anteriormente, es posible concluir que este trabajo cumple con los objetivos citados, ya que en él se encuentran los conocimientos necesarios para comprender mejor el tema de corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto.

También, y lo más importante, los ensayos o pruebas, basados en métodos experimentales desarrollados recientemente, que se realizan en las obras civiles para conocer el grado de corrosión que presentan y que permiten dar un diagnóstico.

Por lo tanto, esta Propuesta de Manual no sólo está dirigida a Ingenieros Químicos, sino también a Ingenieros Civiles y profesionistas que tienen que ver con el área de la construcción. Esto es muy interesante ya que Ingenieros Químicos y Civiles deberían trabajar conjuntamente para lograr cada vez mejores construcciones civiles.

Para una mejora de este trabajo se propone una investigación más a fondo de las normas ASTM, ya que en éstas realmente se basan todas las pruebas y ensayos. También se sugiere que una vez que se haya detectado el grado de corrosión de una estructura, se den alternativas para la corrección de este daño.

Al incluir estos aspectos, creemos que el trabajo quedaría realmente completo y sería un Manual.

CAPITULO VI

APENDICE

TRATAMIENTO QUIMICO DEL ACERO DE REFUERZO CORROIDO DESPUES DE REMOVER EL CONCRETO CONTAMINADO CON CLORO

El objetivo primario de este estudio es evaluar la efectividad y factibilidad de remover el concreto contaminado de cloruro en conjunción con la aplicación de tratamientos químicos aplicando un método tanto como sea posible, para mitigar la corrosión por cloruro en estructuras de concreto.

Este objetivo se lleva a cabo a través de la realización de dos fases en la prueba. La primera fase consistió en la exposición acelerada de especímenes de concreto reforzado pequeños (a escala), expuestos a una sal descongelante hasta la iniciación de la corrosión. El concreto contaminado con cloruro alrededor de las varillas en cada espécimen fue removido, y el canal o surco que quedó fue tratado químicamente con una solución acondicionadora y/o volviendolo a llenar con un mortero tratado químicamente.

Algunos inhibidores de la corrosión, incluyendo polímeros y un recolector de cloruros se probaron individualmente y en combinación para acertar al tratamiento más efectivo. 17 tratamientos diferentes en combinación se aplicaron a los especímenes. El comportamiento corrosivo de los especímenes fue monitoreado despues del tratamiento con especímenes control.

De esta fase del estudio, la efectividad relativa de los tratamientos pudo ser comprobada con una prolongada y acelerada corrosión expuesta por un tiempo.

La segunda fase del estudio se refiere a los efectos de los tratamientos químicos sobre la fuerza y resistividad del mortero cuando es mezclado. Los tratamientos se evaluaron a través de las pruebas del colado de cubos de mortero con varias concentraciones de químicos. La prueba abarca las medidas de fuerza de compresión y resistividad eléctrica en diferentes periodos durante la etapa de curado de los cubos de mortero.

Estas pruebas podrían utilizarse para la determinación de las propiedades de aceleración o desaceleración y cualquier cambio en resistividad que puede contribuir a que los procesos de corrosión se lleven acabo.

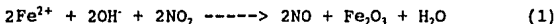
Se encontraron varios tratamientos muy efectivos en la mitigación de la corrosión despues de remover el concreto usando un inhibidor basado en nitrato de calcio (inhibidor A). En adición al inhibidor A, otros tratamientos se encontraron más efectivos, el inhibidor E (hidrocarbano oxigenado), F (sales de amina en agua) y G (sales de amina en alcohol), también como dos inhibidores experimentales, tetraborato de sodio (C) y borato de zinc (D). De cualquier manera, ambos componentes con borato se encontraron para retardar el fraguado del cemento Portland.

En general, este estudio nos presenta la viabilidad de investigación de tratamientos para determinar el inhibidor más efectivo y viable para aplicarlo en conjunción con el concreto contaminado (removido).

PROGRAMA EXPERIMENTAL.

TRATAMIENTOS APLICADOS

-Inhibidor (A). Nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$: Inhibidor anódico que actualmente se ha difundido su uso en la mezcla de estructuras de concreto reforzado. De acuerdo con la siguiente reacción, reacciona con Fe^{2+} :



El nitrato de calcio compite con los iones cloruro por los iones fierro producidos en el concreto e incorporándolos en la capa pasiva sobre la superficie de hierro, el cual detiene el aumento de la corrosión.

-Inhibidor (B). Monofluoro fosfato: Este inhibidor interactúa en la adsorción del fluor y/o el fosfato sobre las varillas, que provoca el aumento en la capa de óxido. El mecanismo exacto de este aumento todavía no está muy claro. El inhibidor B se agrega a la

sal descongelante y permite la difusión en la superficie de la varilla. Todavía hay algunas preguntas sobre la efectividad de éste como inhibidor de la corrosión.

-Inhibidor (C). Tetraborato de sodio, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: Inhibidor experimental que está pensado para interactuar en el revestimiento sobre la superficie de la varilla, la cual sirve como una barrera para la disolución del metal. El borato es el agente reactivo. Este estudio evalúa la forma hidratada del tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

-Inhibidor (D). Borato de Zinc, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$: Inhibidor experimental evaluado junto con el tetraborato de sodio para determinar la efectividad de las diferentes formas del borato. Este estudio evalúa la forma hidratada del borato de Zinc ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$).

-Inhibidor (E): Hidrocarbano oxigenado producido por la oxidación parcial de un hidrocarbano alifático. De acuerdo con el fabricante, este es un inhibidor orgánico que forma una capa protectora por la conversión a un metal jabón.

-Inhibidor (F): Una combinación de surfactantes y sales de amina en agua. De acuerdo con el fabricante, este es un inhibidor a la corrosión orgánico diseñado para desplazarse directo al concreto y es atraído a la superficie de las varillas de refuerzo. La sustancia inhibidora se desplaza en la fase vapor para formar una monocapa molecular protectora sobre la superficie de la varilla. Este inhibidor es aplicado directo a la superficie por inyección.

-Inhibidor (G): Inhibidor alcanamina que trabaja bajo el mismo principio que el inhibidor F, pero tiene una formulación diferente y es aplicado como un componente del concreto.

-Silicon (H), (10% w/w) en hexano: Sirve como una barrera polimérica sobre el concreto, posiblemente reduciendo cualquier ingreso de cloruro, oxígeno y agua.

-Acrílico estireno (I): Un copolímero disuelto (10% w/w) en agua destilada y tratado con un agente coalescente (acetato de etilo). Sirve como una barrera sobre el concreto, reduciendo posiblemente cualquier ingreso de cloruros, oxígeno y agua.

En adición a estas sustancias, se evaluó el hidroxilapatita sintético ($\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6[\text{OH}]_2$) como un posible rastreador mineral del ion cloruro. La forma hidroxil del apatito se escogió porque es el mineral más difundido y puede ser obtenido en las cantidades necesarias para la experimentación.

El hidroxilapatita tiene la fórmula general de $\text{M}_{10}(\text{XO}_3)_6\text{Z}_6$, donde M puede ser varios metales o H_3O^+ , X es As, Ge, P, Si o Cr, y Z es OH, F, Cl, Br, CO_3 , etc.

Existe la hipótesis de que es posible sustituir Cl^- por OH^- en la molécula de hidroxilapatita que puede servir como una reacción que limita la corrosión.

DISEÑO DE ESPECIMENES Y VACIADO.

El lote A consta de 16 especímenes de las siguientes dimensiones: 40.6cmL * 21.6cmW y 8.3cmH, (16inL * 8.5inW y 3.25inH), figura 1. Los agregados utilizados en la mezcla del concreto fueron agregados brutos y la arena natural que contiene primordialmente mica, cuarzo y agregados finos. El cemento Portland tipo I se utilizó en el mortero y en las mezclas de concreto. Las propiedades del concreto son: relación agua/cemento = 0.5; caída al suelo = 5.7 a 6.4cm (2.25 a 2.50in); promedio en peso = 22.1 KN/m³ (141pcf); promedio de aire = 5.8%; promedio de la resistencia en 7 días = 35.2 MPa (5.1Ksi); y de 28 días = 62.8 MPa (6.35Ksi).

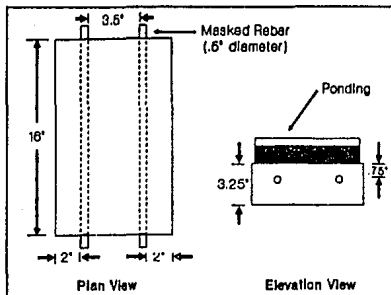


Fig. 1. Diseño de la muestra.

Se coloca una cubierta de 19mm (3/4in) en el fondo sobre las varillas, los especímenes de concreto fueron colados invertidos, esto es, la superficie del espécimen se formó en la parte de abajo del molde. Esto podría minimizar la posibilidad de un agrietamiento. Las formas se pusieron en una tabla vibradora durante su colocación para asegurar la consolidación.

El segundo lote B consta de 16 especímenes, los cuales fueron vaciados aproximadamente 45 días después del primer lote A, usando los mismos moldes, materiales y procedimiento. La mezcla de los especímenes B tenían las siguientes características: Caída (al suelo) = 9.5cm (3.75in); promedio en peso = 22.3KN/m³ (142pcf); resistencia en 7 días = 34.5 MPa (5.0si) y resistencia en 28 días = 44.5 MPa (6.45Ksi).

TRATAMIENTO DEL VACIADO.

Para ayudar en la aceleración de la difusión de los cloruros y eventualmente en la iniciación de la corrosión de las especies, las especies vaciadas se curaron en un periodo corto antes de la aplicación de la solución de NaCl. Este procedimiento para una hidratación del cemento limitada, deja al concreto más permeable. Las especies A se curaron en aire a temperatura de cuarto por 24 horas, entonces se removieron del molde y su superficie (superficie

en contacto con la forma baja) fue bañada con ácido muriático para remover cualquier residuo del aceite. La examinación de las especies indicó que el cemento podría ser removido de la superficie con solo una pequeña cantidad de fuerza abrasiva, lo cual indica que el proceso de hidratación no procede hasta lo deseado. Las especies B se curaron por 72 horas en aire antes de ser removidos del molde y bañados.

Después del proceso de grabado, ambas especies A y B se pusieron en un secador a 65.5°C (150°F) por 24 horas.

El someter a las especies a una elevada temperatura sirve para sacar una porción del agua cerca de la superficie del concreto.

Remover el agua de los poros podría ayudar en la aceleración del transporte de cloruros a través del concreto.

Como una simulación de la difusión en la superficie de los puentes, los lados de cada especie fueron cubiertos primero con una capa de un epóxido y después con otra capa de epóxido que consta de una resina y un agente de curado.

La tapa de abajo de las especies fue descubierta para favorecer la difusión de oxígeno durante el estado de acondicionamiento.

Un polímero (metil metacrilato PMMA) en la cámara de acondicionamiento de 39.4cmL * 20.3cmW * 7.6cmH (15.5inL * 8inW * 3inH) fue rociado en la parte de encima de cada especie utilizando un sellador de silicón.

INICIACION DE LA CORROSION.

Las especies fueron sometidas alternándolas por 3 días con 750 ml de una solución de NaCl al 6% en peso y por 4 días secándolas en una cámara de acondicionamiento.

El ciclo de secado consiste de 24horas a temperatura de cuarto y 72horas a 65.5°C (150°F). El PMMA cubre los lugares alrededor de cada cámara de acondicionamiento para minimizar la pérdida de

humedad, y las soluciones fueron removidas después de cada ciclo de acondicionamiento utilizando una cámara de vacío mojada/seca.

Anterior al primer ciclo de mojado se mide el potencial de media-celda utilizando una media celda de referencia y un multímetro en tres posiciones abarcando el área directamente alrededor de cada varilla.

Las medidas de potencial de media-celda se tomaron de acuerdo al ASTM C876-87 "Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing steel in Concrete".

Subsecuentemente las medidas de potencial se tomaron después del primer día de secado siguiendo cada ciclo de acondicionamiento. Ambos lotes se pasaron por el ciclo hasta que tuvieron una caída continua en los potenciales de media celda que indicara una alta probabilidad de corrosión basada en ASTM C876-87. Para corroborar la indicación de corrosión se utilizó un mecanismo formado de 3 electrodos de polarización lineal (3LP) para estimar la corriente de corrosión de cada varilla. La prueba de 3LP está basada en la ecuación de Stern-Geary, con $B=40.76$ mV, y medidas de la cantidad de cambio de corriente necesaria para polarizar el trabajo del electrodo (varilla) para un cambio en el potencial.

Porque la corriente de corrosión (I_{corr}) es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, los valores medidos de I_{corr} pueden utilizarse para estimar el alcance de la actividad de corrosión en los especímenes. La corriente de corrosión calculada I_{corr} , fue convertida a densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) dividiendo por el área supuestamente polarizada por la varilla.

Los resultados de los valores de la densidad de corriente de corrosión fueron interpretados basándose en las siguientes guías:

$-i_{corr} < 2.2\text{mA/m}^2$ (0.20mA/ft^2). No se esperan daños por corrosión.

-2.2mA/m^2 (0.2mA/ft^2) $< i_{corr} < 10.8\text{mA/m}^2$ (1.0mA/ft^2). Los daños por corrosión son posibles en el rango de 10 a 15 años.

-10.8mA/m^2 (1.0mA/ft^2) $< i_{corr} < 108\text{mA/m}^2$ (10mA/ft^2). Los daños por corrosión son posibles en el rango de 2 a 10 años.

-icorr > 108mA/m² (10mA/ft²). Los daños por corrosión son posibles en 2 años o menos.

Los valores de densidad de corriente de corrosión mayores a 10.8mA/m² (1.0mA/ft²) son considerados indicativos para adecuar la actividad de corrosión para empezar tratamientos. Grietas y descascaramientos son resultado de los daños por corrosión.

MEDIDAS DE LA CONCENTRACION DE CLORURO.

Un tercer medio utilizado en la caracterización de las condiciones de corrosión en los especímenes para un tratamiento, fue la medida de la concentración del ion cloruro en la varilla.

Utilizando un perforador y un instrumento de colección por vacío, las muestras de concreto en polvo se tomaron de una profundidad total de 1.3cm a 2.5cm (1/2 a 1in) en una localización entre las varillas de cada muestra. La medida del contenido de cloruro de una muestra puede aproximarse a la concentración del ion cloruro en la superficie de la varilla (1.9cm [1/3in]).

Los niveles de cloruro que exceden 0.7Kg/m³ (1.2lb/yd³) son considerados suficientes para iniciar la corrosión del acero de refuerzo en los especímenes.

La concentración del ion cloruro en cada muestra fue medida dos veces utilizando una prueba específica ion electrodo que involucra la extracción de Cl⁻ desde las muestras de polvo del concreto a través de una solución de ácido y el uso de un instrumento específico para medir la concentración en términos de voltaje.

Este voltaje leído se utiliza en una ecuación de calibración que proporciona la concentración del ion en términos de porcentaje de cloruro.

APLICACION DEL TRATAMIENTO.

Antes de la aplicación del tratamiento, debe removerse el concreto contaminado de cloruro que está alrededor de la varilla.

Los diques también son removidos, y una ranura de 5cm (2in) con 1.9cm (0.75in) de profundidad se marca para remover a lo largo de cada muestra alrededor de cada varilla (fig.2). El removido de este material puede ser igual al volumen de concreto contaminado de 393cm^3 (24in^3). El concreto en el área de la ranura es removido utilizando una sierra y un cincel para dejar expuesta la parte superior de cada varilla.

Los especímenes del lote A han desarrollado grietas alrededor de las varillas debido a la expansión de los productos de corrosión antes del acanalamiento.

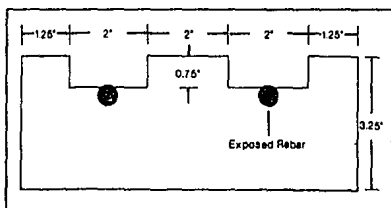


Fig. 2. Dimensiones del canal.

Durante el acanalamiento, el primer espécimen del lote A se dividió en dos por la grieta alrededor de la varilla propagándose bajo el estrés de la sierra. La varilla expuesta fue corroída uniformemente y perdió aproximadamente 3mm (1/8in) de su diámetro; por esto, para la mayor parte, los especímenes del lote A fueron determinados altamente corroídos para evaluar la eficiencia de los tratamientos propuestos. De cualquier forma, dos de los especímenes que exhibieron corrientes de corrosión bajas y potenciales altos se seleccionaron para ser tratados y fueron referidos como espécimen A-13 y A-15.

El espécimen A-13 no fue acanalado mientras que el A-15 sí.

En el lote B no hubo problemas con el acanalamiento y 18 especímenes fueron dispuestos para el tratamiento.

Los tratamientos y sus combinaciones aplicados a los 18 especímenes se listan en la tabla 1. Las concentraciones se expresan en concentraciones molares para el acondicionamiento y en términos de " % s/s " cemento para el mortero (por ciento en peso de inhibidor sólido por peso de cemento).

Para el borato de sodio y el borato de zinc, todas las concentraciones estuvieron basadas en el no-hidratado, porciones de reactivo de sus moléculas, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y $2\text{ZnO} \times 3\text{B}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Para el tratamiento de acondicionado, los canales se llenaron con la solución, cubriéndolos con plástico para limitar la evaporación y guardarlos por 10 días.

MUESTRA	TRATAMIENTO DE ACONDICIONADO	TRATAMIENTO DE MORTERO
B-1 control	Ninguno	Sin tratar
B-2	Ninguno	Inhib.A (30% s) agregado a 5% (s/s) de cemento.
B-3	Solución 0.1M de inhibidor A	Inhib.A agregado a 5% (s/s) de cemento.
B-4	Solución 0.1M de inhibidor B	Sin tratar
B-5	Ninguno	Hidroxilapatita agregado al 24% (s/s) de cemento.
B-6	Ninguno	Tetraborato de sodio agregado al 1% (s/s) de cemento.
B-7	Tetraborato de sodio 0.1 M	Tetraborato de sodio agregado al 1% (s/s) de cemento.
B-8	Solución 0.1M de borato de zinc	Borato de zinc agregado al 1.7% (s/s) de cemento.
B-9	Inhibidor E 0.1M (alcohol etílico)	Sin tratar
B-10	Solución 0.1M de inhibidor B	Hidroxilapatita agregado al 24% (s/s) de cemento.
B-11	Ninguno	Inhib.A agregado al 5% (s/s) de cemento e hidroxilapatita agregado al 24% (s/s).
B-12	Solución 0.1M de borato de zinc	Borato de zinc agregado al 1.7% (s/s) de cemento e hidroxilapatita al 24% (s/s).
B-13	Solución 0.1M de inhibidor A y silicón	Sin tratar
B-14	Solución 0.1M de inhibidor A y acrílico estireno	Sin tratar
B-15	Solución 0.1M de inhib. A con rociado de silicón en la varilla A y de acrílico estireno en la varilla B	Sin tratar

B-16	Aplicación directa de inhibidor G	Inhibidor F agregado al 0.017% (s/s) de cemento.
A-13	Aplicación directa de inhibidor F en la superficie	Sin canal
A-15	Aplicación directa de inhibidor F en el canal	Inhibidor G agregado al 0.017% (s/s) de cemento.

Tabla 1. Tratamientos para abatir la corrosión.

Para los especímenes B-13 y B-14, el polímero es vertido dentro del agujero 6.5cm (1/4in) del canal y después de dos horas se agregará el otro solvente. Cada varilla en el espécimen B-15 fue tratado con 10g de polímero. El espécimen A-13 no fue acanalado para evaluar la efectividad del inhibidor F a través del concreto sin ser expuesto el acero de refuerzo.

Al completarse el periodo de 10 días, los canales se volvieron a llenar con lubricante o no lubricante, dependiendo del tratamiento (tabla 1). La mezcla diseñada es la misma utilizada en un estudio de tratamiento inhibidor en Virginia route 460, en el cual el concreto es removido y un inhibidor es aplicado antes de volver a llenar. El llenado se presenta en la tabla 2. Con el fin de garantizar una conexión adecuada entre las superficies del canal y el nuevo mortero, las superficies del canal se humedecieron con agua y se aplicó una gruesa lechada de cemento a los canales antes de colocar el mortero. Los especímenes se colocaron en una tabla vibratoria en el momento de colocar el mortero para garantizar propiedades de consolidación.

Todos los especímenes vueltos a llenar se colocaron bajo un humedecedor y se cubrieron con plástico para permitir el curado por 7 días. Durante el periodo de curado las arpilleras cubiertas se humedecieron periódicamente.

Tabla 2. Llenado del mortero con tratamientos variados.^(A)

TRATAMIENTO	AGUA ADICIONAL	RELACION AGUA/CEMENTO. ^(B)
Control. (B-1, B-4, B-9, B-13, B-14, B-15)	20.5%	0.42
Inhibidor A. (B-2, B-3)	18.0%	0.41
Tetraborato de sodio. (B-6, B-7)	25.8%	0.44 ^(C)
Borato de zinc. (B-8)	29.3%	0.45 ^(C)
Apatita. (B-5, B-10)	30.9%	0.45 ^(C)
Borato de zinc/Apatita. (B-12)	32.5%	0.46 ^(C)
Inhibidor A/Apatita. (B-11)	29.3%	0.45 ^(C)
Inhibidor G. (B-16, A-15)	21.0%	0.42

^(A) La mezcla básica utilizada para llenar dos canales es: 1.75lb de cemento; 5.28lb de agregado fino; y 0.61lb de agua.

^(B) Basado en la absorción FA 0.36%

^(C) Esta relación agua/cemento es alta porque la apatita y los boratos son aplicados en polvo al agua de la mezcla, por lo tanto, puede absorber o adsorber algo del agua, tomándola del proceso de hidratación.

Al completarse los 7 días de curado, se tomaron los potenciales de media celda y la corriente de corrosión para cada varilla de los especímenes. Los diques fueron reemplazados en los especímenes y el ciclo acondicionamiento/secado fue reanudado pero con 3% en peso de la solución de cloruro de sodio en vez de 6%. El 6% se utilizó para acelerar la corrosión. Después del tratamiento, se utilizó 3% para prevenir una alta concentración de cloruro en la superficie, la cual podría tapar algunos de los poros del sistema y reducir la entrada de oxígeno.

FUERZA Y RESISTIVIDAD EN EL MORTERO DE CEMENTO.

Los efectos del tratamiento de la corrosión en las propiedades del mortero deben ser considerados en adición a su efectividad de abatimiento de la corrosión. En orden para evaluar los efectos del tratamiento propuesto para el mortero, se colaron cubos de mortero de 5cm (2in) de acuerdo con ASTM C-109-80 "Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars", con variantes en las concentraciones de las soluciones (Tabla 3).

Nueve cubos fueron colados para cada concentración. Durante los primeros 20 días de curado se midió periódicamente la fuerza y resistividad.

Las medidas de fuerza del cubo de mortero se llevaron a cabo después de 1, 3 y 20 días de curado utilizando una "Compressive strength testing machine" de acuerdo con ASTM C-109-80. Los cubos de mortero que no tuvieron curado suficiente para ser puestos en el aparato de prueba se consideraron con una fuerza de cero.

Las medidas de resistividad del cubo de mortero se tomaron después de 1, 3, 10 y 20 días del curado.

Los cubos existentes usados para el día 20 de la prueba de fuerza son utilizados para mediciones de resistividad. La resistividad de los cubos se obtiene a través de un medidor de resistencia por el método de los dos puntos.

Una medición de la resistividad fue tomada entre cada una de las tres caras opuestas sobre los cubos para los cuales se utiliza el tratamiento de concentración. Después de terminar las medidas de cada lote los cubos se regresan a baños de agua saturada de cal para curarlo.

Tabla 3. Concentraciones para el tratamiento en el mortero.

TRATAMIENTO	CONCENTRACION
Control	Mortero sin tratar
DCI (nitrato de calcio al 30% de sólidos)	2.5, 5.0, 10.0% (s/s) de cemento
Tetraborato de sodio.	0.5, 1.0, 2.0% (s/s) de cemento basado en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Borato de zinc	0.22, 0.43, 0.85, 1.76, 3.40% (s/s) de cemento basado en $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$
Hidroxilapatita	6.25, 12.5, 25.0% (s/s) de cemento
Inhibidor G	0.15, 0.30, 0.45% (s/s) de cemento

RESULTADOS Y DISCUSION.

Después de 100 días de exposición, 14 de las 16 muestras del lote A desarrollaron grietas en la superficie causadas por la expansión de productos corrosivos.

Estas 14 muestras se consideraron inservibles para otra evaluación debido al alto grado de degradación.

La verificación de la actividad de corrosión en otras 18 muestras podrá ser observada en ambas densidades de corriente promedio para varillas A y B y en la medición de la concentración del ion cloruro tomadas antes de acanalar. (Tabla 4).

Los valores de icorr más grandes que 10.8 mA/m^2 (1 mA/ft^2) y la concentración de cloruro con valores más grandes que 0.7 Kg/m^3 (1.2 lb/yd^3), fueron tomados como indicadores de la iniciación de la corrosión.

Todas las mediciones del potencial de corrosión sugieren una probabilidad mayor que 90% de corrosión en cualquier muestra.

Tabla 4. Densidad de corriente de corrosión promedio sobre las varillas A y B, y concentraciones del ion cloruro al nivel de la varilla.^(A)

ESPECIMEN	$i_{\text{corr}}^{(B)}$ mA/ft ²	Concentración de Cl ⁻ a una profundidad de 3/4in. (lb/yd ³) ^(C)		
		PRUEBA 1	PRUEBA 2	MEDIA
B-1	8.5	11.54	11.13	11.34
B-2	9.2	11.02	11.31	11.17
B-3	11.5	12.84	12.65	12.75
B-4	7.5	11.16	10.84	12.00
B-5	6.7	12.33	12.39	12.36
B-6	6.2	10.66	10.40	10.53
B-7	6.4	11.93	12.22	12.08
B-8	6.0	10.52	10.42	10.47
B-9	3.9	9.85	10.05	9.95
B-10	3.7	11.85	11.69	11.77
B-11	3.9	9.77	9.98	9.88
B-12	3.4	11.24	11.57	11.41
B-13	2.4	9.34	9.01	9.18
B-14	1.5	8.75	8.86	8.81
B-15	1.8	8.14	8.36	8.25
B-16	1.5	7.24	6.80	7.02
A-13	23.5	15.58	16.77	16.18
A-14	22.5	16.33	15.21	15.77

^(A) Para especímenes utilizados en el tratamiento estudiado.

^(B) Promedio de dos estimados; uno sobre la varilla A y otro sobre la varilla B.

^(C) lb/yd³ = 0.06 Kg/m³ .

Para ayudar en el tratamiento efectivo de análisis se utilizan las siguientes guías:

-Desde que los potenciales de corrosión son sólo un indicador de la probabilidad de corrosión y no del grado de velocidad de corrosión, E_{corr} es un dato no presentado.

i_{corr} son datos presentados como la densidad de corriente de corrosión para una medida de la varilla A y B de cada especie. Desde que la corriente de corrosión es linealmente proporcional a la velocidad de corrosión, la densidad de corriente de corrosión y la velocidad de corrosión pudieran ser sinónimos totalmente del resultado de los análisis.

Debido a la alta variación en el potencial de media-celda y a las mediciones de la densidad de corriente de corrosión antes del tratamiento, los valores medidos después del tratamiento, cuando se usan sólo, no son un indicador preciso y un buen comparador de la efectividad del tratamiento.

Por lo tanto, en suma de los valores absolutos, los datos se expresan sólo en términos de "% cambio" en referencia a las últimas medidas de E_{corr} o i_{corr} antes del tratamiento. El "% cambio" es evaluado como sigue:

$$\% \text{ cambio} = [(V_p - V_c)/V_p] * 100 \quad (2)$$

V_p - la medida del pretratamiento final antes del acanalamiento.

V_c - el valor de la corriente después del tratamiento.

Un "% cambio" positivo indica un incremento en el potencial de corrosión (más noble) o un decremento en velocidad de corrosión (en términos de densidad de corriente de corrosión) en referencia al valor del pretratamiento final. Un "% cambio" negativo, indica una caída en el potencial de corrosión (más activo) y un incremento en velocidad de corrosión.

Por conveniencia en datos desplegados y análisis, los tratamientos se dividieron en 6 grupos en adición a la muestra:

- Nitrato de calcio y sellador
- Boratos
- Monofluorofosfato de sodio
- Inhibidor E
- Inhibidor F y G

MUESTRA CONTROL.

La evolución de la velocidad de corrosión para la muestra control (B-1) después de remover el concreto contaminado y llevar a cabo el tratamiento se presenta en la figura 3.

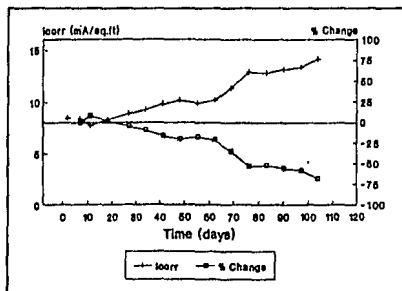


Fig. 3. Especimen de control, i_{corr} promedio del post-tratamiento.

El espécimen mostró un mejoramiento entre los días 1 y 10 debido a que a ambas se les removió el cloruro y reemplazó con mortero fresco, lo cual ayuda en la restauración del pH en la superficie de la varilla. Después del día 10, la muestra mostró un incremento en la actividad de corrosión, resultando aproximadamente 70% de incremento en la velocidad de corrosión, indicando un cambio desfavorable desde la extracción del concreto contaminado con cloruro.

TRATAMIENTO DE NITRATO DE CALCIO Y SELLADOR POLIMERO.

Una comparación de las dos muestras tratadas con nitrato de calcio, de las cuales una tuvo nitrato de calcio en el mortero y la otra fue acondicionada y luego se volvió a llenar con mortero con nitrato de calcio, mostró que los especímenes que fueron acondicionados exhibieron un mejor cambio en la disminución de la corrosión. Figuras 4 y 5.

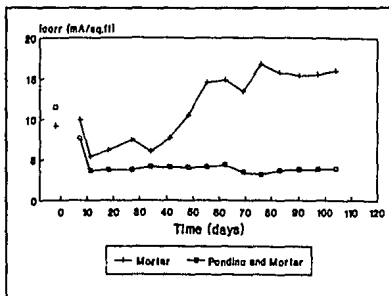


Fig. 4. Nitrato de calcio, i_{corr} promedio del post-tratamiento.

Los valores de i_{corr} reflejan un promedio de 25% de reducción en velocidad de corrosión en la muestra tratada con mortero (B-2) durante los primeros 40 días y después un 65% de incremento más que 161.5 mA/m^2 (15 mA/ft^2) en 100 días.

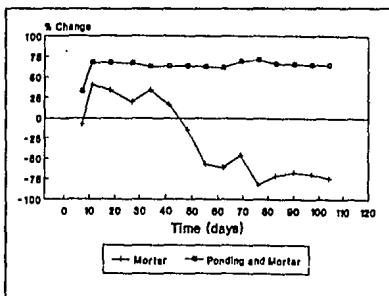


Fig. 5. Nitrato de calcio, "% cambio" en i_{corr} del post-tratamiento.

Esto es consecuencia del nitrato de calcio presente en el mortero en contacto con la varilla y fue suficiente para iniciar la formación de una capa pasiva para reducir la velocidad de corrosión significativamente por un corto periodo. Aunque, la disponibilidad del nitrato de calcio no fue suficiente para mantener un alto nivel de concentración en la varilla para combatir el otro ataque de incremento de concentración de cloruro desde la solución acondicionadora.

El desarrollo de la muestra inicial fue mejor que el de la muestra control, pero ésta se deterioró rápidamente después de 40 días.

La muestra tratada con nitrato de calcio, con acondicionamiento y mortero (B-3) exhibió una alta efectividad a la disminución de la corrosión. Después de 7 días, mostró un decremento del 60% en velocidad de corrosión para la duración completa de exposición durante los 104 días.

El acondicionado aparece para permitir el desarrollo de una mínima capa pasiva en las varillas para inhibir la reacción anódica y promover la transferencia de nitrato de calcio dentro del concreto alrededor de las varillas. Esta capa pasiva en combinación con una alta concentración de nitrato de calcio provista por el acondicionado y subsecuentemente el llenado del mortero, fue suficientemente efectiva para proveer una alta y larga disminución de la corrosión en comparación con la muestra tratada sólo con mortero.

La efectividad del acondicionamiento con nitrato de calcio también puede ser observada en las tres muestras (B-13, B-14 y B-15).

Se aplicó un sellador polimérico después de volver a llenar con mortero no tratado. Los valores de i_{corr} del post-tratamiento para cada sellador aplicado (tabla 1) se presentan en la figura 6.

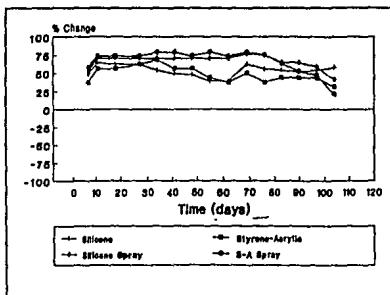


Fig. 6. Inhibidor A con sellador, "% cambio" en i_{corr} del post-tratamiento.

Sin distinción entre los selladores, la i_{corr} nos muestra un aumento del 50% durante los 104 días completos de exposición. Sin embargo, esto es algo engañoso, porque el pretratamiento de velocidad de corrosión para cada uno de las muestra fue bajo, cayendo entre 16.2 y 26.9 mA/m² (1.5 y 2.5 mA/ft²).

El nivel inicial de la velocidad de corrosión puede concebir un factor en la magnitud del "% cambio" en velocidad de corrosión después del tratamiento. Cualquier tratamiento aplicado a especímenes de baja actividad corrosiva puede ser razonable esperar que causen un alto "% cambio" en magnitud, que si se aplica a especímenes de alta actividad corrosiva.

Aunque el cambio absoluto en magnitud puede ser pequeño, el "% cambio" en magnitud debe ser grande. Este problema sólo puede ser superado utilizando especímenes de velocidad de corrosión relativamente idéntica o evaluando especímenes de velocidades de corrosión variadas sobre una larga duración. Esto no puede determinar qué grado de sellador polimérico actúa para abatir la corrosión.

Desde que el espécimen con acondicionado/mortero de nitrato de calcio mostró gran reducción en la velocidad de corrosión y un incremento en el potencial de corrosión, es razonable esperar que el acondicionado de nitrato de calcio juegue un mejor papel en el

abatimiento de la corrosión que los especímenes de sellador polimérico. Es posible que los selladores provean una barrera adicional a los iones cloruro, humedad y hasta la difusión del oxígeno, los cuales podrían aumentar la efectividad del nitrato de calcio.

Los selladores solos probablemente no podrían ser efectivos debido al nivel de cloruro presente en las muestras. En el nivel de la varilla, los especímenes contienen un promedio de $5.25\text{KgCl}/\text{m}^3$ ($8.75\text{lbCl}/\text{yd}^3$) de concreto (Tabla 4), lo cual es más de 7 veces el nivel aceptado de $0.7\text{KgCl}/\text{m}^3$ ($1.2\text{lbCl}/\text{yd}^3$), necesario para iniciar la corrosión en concreto.

Sin el nitrato de calcio se forma una capa pasiva, las varillas podrían aún estar sujetas a este nivel de cloruro por debajo del sellador. Desde que el sellador fue colocado en el canal, la humedad pudo difundirse a través del concreto en ambos lados del canal y alrededor del sellador. Los selladores fueron evaluados en combinación con el nitrato de calcio porque fueron usados en el campo, fueron aplicados en conjunción con un tratamiento inhibidor.

En comparación a los diferentes selladores no hay una gran distinción para determinar al más efectivo, entre los silicones y el acrílico estireno o entre sellador acondicionado y rociado.

El rociado del sellador aparentó ser sólo un aplicador efectivo de éstos a través del acondicionado.

La ventaja del rociado es que es menor material y toma menos tiempo para su aplicación.

En la evaluación de los especímenes tratados con nitrato de calcio, el tratamiento a través de una combinación de acondicionamiento y retrolenado con mortero tratado exhibieron una gran efectividad en la reducción de la corrosión.

La aplicación de los selladores podría ayudar en la reducción de la corrosión en combinación con nitrato de calcio, pero el grado de este efecto sobre los procesos de corrosión no podría determinarse.

TRATAMIENTOS DE BORATO.

Los tres especímenes tratados en base a inhibidores de borato son:

-B-6 Tratado con tetraborato de sodio en el mortero (SB mortero).

-B-7 Tratado con tetraborato de sodio acondicionado y colocado en el mortero (SB acond/mortero).

-B-8 Tratado con borato de zinc acondicionado y colocado en el mortero (ZB acond/mortero).

El post-tratamiento (% cambio) de velocidad de reacción para cualquier espécimen se muestra en la figura 7.

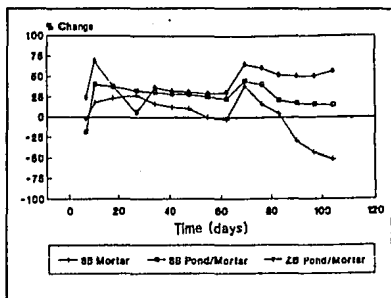


Fig. 7. Componentes de borato, "% cambio" en i_{corr} del post-tratamiento.

Una buena comparación podría hacerse entre los tratamientos sobre las bases de las velocidades de corrosión. La muestra SB mortero, mostró los efectos bajos de estos tratamientos, con un decremento pequeño en la velocidad de corrosión, entre los días 10 y 30 con un eventual incremento del 50%. Ambos, B-7 y B-8 mostraron un promedio del 30% de reducción en la velocidad de corrosión durante los días 20 y 60.

Una larga duración de la exposición fue la muestra B-8 experimentando un fuerte decremento en la velocidad de corrosión (excediendo el 50%).

Los tratamientos de borato parece que son efectivos para una larga duración cuando ambos son aplicados con un acondicionado y en el mortero, que si sólo se adiciona al mortero.

La concentración adicional del borato provista a través del transporte a través del mortero parece ser adecuada para extender el abatimiento del tiempo de corrosión. Los tratamientos de SB y ZB acond/mortero se llevaron a cabo al mismo tiempo, pero el espécimen de borato de zinc estuvo con respecto al SB en un estado tardío de exposición.

Estas diferencias en comportamiento pudieran ser relacionadas con la velocidad de transporte del inhibidor a través del mortero. El borato de zinc puede tener una alta velocidad de transporte, lo cual permite mantener una concentración suficiente de herrumbre en la superficie de las varillas.

TRATAMIENTO DE BASE-MONOFLUOROFOSFATO. INHIBIDOR B.

La muestra experimentó sólo un muy pequeño decremento en la velocidad de corrosión, después de los 20 días, enseguida, ésta comenzó a crecer y excedió la velocidad de corrosión del pretratamiento.

La función del inhibidor B no aparentó ser un transportador efectivo dentro del concreto alrededor de la varilla como proveedor de una sustancia inhibidora.

La ineficiencia del inhibidor B pudo haber sido un resultado de una concentración baja en el tratamiento, pero la aplicación de una concentración estándar ha sido recomendada excepto para casos cuando éstos son utilizados en conjunción con la superficie de aplicación de sales descongelantes (25% s/s sal).

La concentración utilizada parece ser suficiente para retardar el incremento de la velocidad de corrosión por aproximadamente 70 días.

TRATAMIENTO CON INHIBIDOR E.

El desarrollo del tratamiento con inhibidor E parece prometedor como un posible inhibidor de la corrosión en el concreto.

El tratamiento fue capaz de mantener la actividad de corrosión desde el incremento, desde su estado inicial por la duración total de la exposición. Después del día 10, el tratamiento reveló una reducción de la velocidad de corrosión del 40% por un espacio de 70 días antes del decremento al 9% en el día 104.

Aunque la velocidad de corrosión comenzó a incrementarse hasta los últimos 20 días, esto no necesariamente es un signo de un inhibidor con efecto de corto alcance. El inhibidor E es utilizado primordialmente como un recubrimiento para componentes metálicos expuestos a la corrosión ambiental. Su alta viscosidad ayuda a la adhesión en las superficies. En este estudio el inhibidor E se disolvió en alcohol etílico para acondicionamiento porque éste es emulsivo en agua. Es por esto que no se conoce una concentración estándar para el concreto, un equivalente de una solución alcohólica de 0.1M se preparó para compararse con la otra solución acondicionadora 0.1M.

Por lo tanto, la concentración del inhibidor E podría no ser la óptima para aplicaciones en concreto.

También su viscosidad y propiedades aceitosas podrían causar una mala adhesión entre el acanalamiento y la interfase del retrolleado del mortero.

Esto pudo haber contribuido a una transferencia de cloruros acelerada a lo largo de la interfase, posiblemente reduciendo la efectividad del inhibidor.

TRATAMIENTOS DEL INHIBIDOR F Y G.

Estos inhibidores en fase vapor se utilizaron en diferentes combinaciones, demostrando una alta efectividad en los resultados a corto y largo alcance.

Se aplicaron dos tratamientos a especímenes del lote A, (A-13 y A-15), los cuales resultaron altamente corroídos, exhibiendo una velocidad de corrosión alta, mientras un tercer tratamiento fue aplicado a un espécimen del lote B (B-16) con una velocidad de corrosión baja.

El inhibidor F es un inhibidor de superficie, mientras que el inhibidor G es usado como una mezcla aditiva. El inhibidor F fue evaluado por aplicación en la superficie del espécimen y el canal, mientras que el inhibidor G fue evaluado como un posible tratamiento acondicionador, adicionándolo al mortero. El tratamiento de superficie con inhibidor F y la combinación del tratamiento del inhibidor F acondicionado/inhibidor G mortero sólo pudo ser evaluado para un período corto debido al desarrollo de grietas en los especímenes.

La aplicación del inhibidor F a la superficie de las muestras resultó en una reducción cercana al 100% en la velocidad de corrosión desde 253 hasta 8mA/m^3 (23.5 a 0.75mA/ft^3). Sin embargo, las grietas se desarrollaron durante el secado, después del primer ciclo de acondicionado. Las grietas permitieron el ingreso de altas concentraciones de NaCl durante los subsecuentes acondicionados. Como resultado, el desarrollo del inhibidor como un tratamiento de superficie no pudo ser evaluado adecuadamente después de 10 días y esto no puede demostrar si el inhibidor causó las grietas.

La combinación de un inhibidor F acondicionado y el inhibidor G como agregados en el mortero, inicialmente probaron ser un tratamiento inhibidor altamente efectivo. Durante los primeros 30 días de exposición el tratamiento resultó con un i_{corr} promedio decreciente en más del 60%. Aunque el desarrollo de fracturas en la interfase canal/mortero sobre cada varilla permitió la rápida afluencia de cloruros resultando un incremento en la velocidad de corrosión.

El uso del inhibidor G como un inhibidor acondicionado mostró una reducción estable en i_{corr} . La muestra en la cual el inhibidor G fue acondicionado y colocado en el mortero tuvo una velocidad de corrosión baja de 15.6 mA/m^2 (1.45 mA/ft^2); por lo tanto, la magnitud de la reducción de corrosión fue pequeña pero el "% cambio" en magnitud fue grande. La estabilidad de la velocidad de corrosión bajó drásticamente sosteniendo la efectividad del tratamiento.

Sobre una duración de 104 días, el tratamiento fue capaz de prevenir el incremento de la velocidad de corrosión a partir de un valor inicial, aún cuando la concentración de cloruro en los especímenes se incrementó. En resumen, el potencial de corrosión fue al menos de 300mV y permaneció en este nivel durante la exposición.

Otros tratamientos similares al nitrato de calcio acondicionado no fueron capaces de cambiar positivamente los potenciales de corrosión de una muestra y guardar una duración tal, considerándolos de la magnitud de un pretratamiento de velocidad de corrosión.

Ambos inhibidores G y F son tratamientos efectivos para el abatimiento de la corrosión. El acondicionado de cada inhibidor proporciona una reducción adecuada en la actividad de la corrosión.

Los autores fueron capaces de evaluar la efectividad a largo alcance del tratamiento acondicionado del inhibidor F, y la determinación del agente acondicionador más efectivo entre los inhibidores F y G no pudo ser leída. De todos modos, desde que el inhibidor F es recomendado por el proveedor como un inhibidor acondicionado es razonable esperar que éste sea mejor que el inhibidor G acondicionado.

TRATAMIENTO DE HIDROXILAPATITA.

Los efectos de usar hidroxilapatita solo y en combinación con inhibidores se presentan en la figura 8. El agregado de hidroxilapatita (HA mortero) al mortero vuelto a llenar muestra un pequeño efecto en la velocidad de corrosión del espécimen tratado.

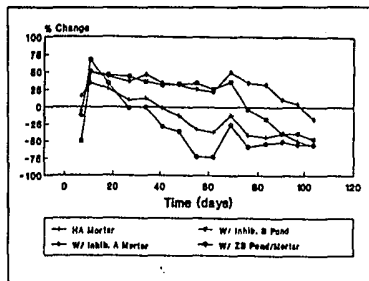


Fig. 8.
Hidroxilapatita/inhibidor,
"% cambio" en i_{corr} del post-
tratamiento.

De cualquier manera, esto no es una medida exacta de los iones cloruro buscados.

El nivel de cloruro en la superficie de la varilla fue equivalente a $7.4 \text{ KgCl}/\text{m}^3$ ($12.41 \text{ lbCl}/\text{yd}^3$) (Tabla 4). Por lo tanto, aún con el concreto removido del acanalamiento, puede esperarse un nivel de cloruro suficiente para manejar el proceso de corrosión que todavía existe en el concreto alrededor de porciones no expuestas de las varillas.

Desde que el hidroxilapatita es insoluble en ambientes de pH alto, éste no tiene capacidad para difundirse para una búsqueda de los iones cloruro. Sólo los iones cloruro que están en contacto con el hidroxilapatita son los que se difunden a través del mortero vuelto a llenar.

El uso de hidroxilapatita en combinación con un tratamiento inhibidor mostró un pequeño beneficio cuando se utilizó en combinación con borato de zinc acondicionado y mortero.

De cualquier manera, cuando se utilizó con inhibidor B acondicionado o nitrato de calcio en mortero, se presentó una mejora en la ejecución. Ambos, inhibidor B y especímenes de nitrato de calcio con apatita sostuvieron una mayor reducción en la velocidad de corrosión que sin apatita. Esto posiblemente fue debido a la búsqueda de cloruros, o al hecho de que los especímenes

de apatita con inhibidor B y nitrato de calcio tuvieron pretratamientos de velocidad de corrosión más bajos que los especímenes correspondientes sin apatita.

A pesar de esta mejoría, del 30 a 40% en la reducción de la velocidad de corrosión para ambos especímenes, duraron sólo 60 días antes de un incremento en las velocidades más alto que el pretratamiento.

La hidroxilapatita no parece ser un tratamiento efectivo por ella misma después de remover el concreto contaminado con cloruro. De cualquier manera, si un inhibidor es utilizado en combinación con hidroxilapatita tratado en el retrollenado del mortero, algunos beneficios en la ejecución y desarrollo se pueden dar.

SELECCION DEL TRATAMIENTO MAS EFECTIVO.

Para determinar el tratamiento más efectivo para abatir la corrosión, los tratamientos se evaluaron en términos de porcentajes de mejoría en icorr, la mejora de icorr en días seleccionados durante la exposición y la duración de la mejora de icorr. La comparación del mejor tratamiento o tratamientos de cada grupo experimental está descrito en la tabla 5.

Todos los tratamientos siguientes han mostrado una efectividad suficiente en disminución de la corrosión basado en medidas electroquímicas. Los siguientes son candidatos posibles para tratar el concreto reforzado después de remover el concreto contaminado con cloruro:

- Nitrato de calcio acondicionado y en mortero.
- Inhibidor E acondicionado.
- Inhibidor F acondicionado e inhibidor G en mortero.
- Inhibidor G acondicionado e inhibidor G en mortero.
- Borato de zinc o tetraborato de sodio acondicionado y en mortero.
- Borato de zinc o tetraborato de sodio acondicionado y en mortero.

Tabla 5. Efectividad del tratamiento comparando medidas.

TRATAMIENTO	" % CAMBIO" EN i_{corr}				i_{corr}
	MAXIMO	DIA 11	DIA 55	DIA 104 ^(A)	
Inhibidor A acond./mortero	71.7	67.8	63.3	65.5	SI
Inhibidor B acondicionado	19.4	19.4	2.0	-66.2	NO
Borato de zinc acond./mortero	69.2	69.2	29.5	57.0	SI
Borato de sodio acond./mortero	40.6	40.1	25.9	15.3	SI
Inhibidor E acondicionado	65.4	55.2	41.3	9.0	SI
Hidroxiapatita Inhib.A mortero	50.0	50.0	25.7	-18.0	NO
Inhibidor G acond./inhib. G mortero	55.1	49.8	47.4	39.7	SI
Inhibidor F acond./inhib. G mortero	74.0	65.5	-53.7	-75.0	NO ^(B)

^(A) i_{corr} final > pretratamiento.

^(B) Se formaron grietas en los especímenes después del ingreso del cloruro; por lo tanto, los valores de los días 50 y 104 no son representativos del tratamiento para abatir la corrosión.

A cerca de los tratamientos, el nitrato de calcio mostró la mayor efectividad basada en el nivel en el cual un pretratamiento reduce la velocidad de corrosión y la duración de su efectividad. Los tratamientos basados en borato también proporcionaron efectividad para la misma duración pero en una reducción de la velocidad de corrosión de 30 a 40% comparada con el nitrato de calcio de 5 a 60%. Los otros tres tratamientos parecieron efectivos, pero debido a un pretratamiento bajo a la velocidad de corrosión o a la formación de grietas, sus datos electroquímicos no

están tan bien definidos como para el nitrato de calcio y los tratamientos con borato.

Aunque los especímenes tratados con hidroxilapatita no mostraron una reducción en la corrosión considerable, el uso del mineral apatita no puede ser rechazado por completo. La forma hidroxil de la apatita puede no tener una buena ejecución, pero otras formas pueden ser más efectivas mostrando habilidad buscando los iones cloruro.

EVALUACION DE LA FUERZA Y RESISTIVIDAD DEL MORTERO.

La fuerza y resistividad del mortero se evaluaron para determinar efectos negativos que los tratamientos pudieran tener sobre las propiedades del cemento-mortero. Las medidas de la fuerza de compresión podrían indicar propiedades de aceleración o retardo de los tratamientos utilizados como agregados. La resistividad podría también indicar retardo o aceleración basada en el hecho de que la resistividad es una función de la permeabilidad, la cual se incrementa con altos grados de hidratación.

En suma, las medidas de resistividad podrían detectar la contribución de especies iónicas al mortero, las cuales pueden contribuir a incrementar el flujo de corriente. Un incremento en el flujo de corriente a través del mortero podría incrementar la velocidad de corrosión de la varilla embebida en el mortero.

Las medidas de la fuerza de compresión tomaron un lapso de 20 días e indicaron una pequeña diferencia en fuerza entre el grupo control y esos cubos tratados con inhibidor G o hidroxilapatita. Hubo también un efecto no observado del nivel de concentración con los especímenes de inhibidor G e hidroxilapatita.

El nitrato de calcio es un acelerador bien conocido y a bajas concentraciones puede incrementar la fuerza de compresión del concreto. Esto es evidente en la figura 9, la cual compara la fuerza del grupo control con esos grupos de nitrato de calcio a diferentes concentraciones.

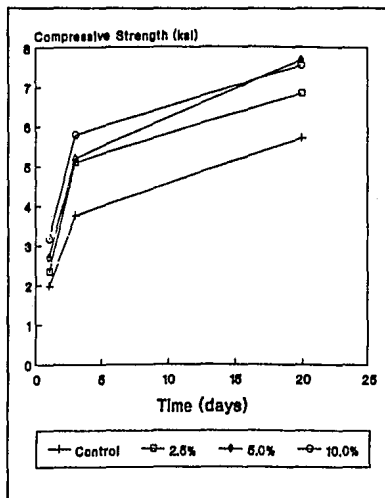


Fig. 9. Nitrato de calcio, efectos de la fuerza de compresión en el mortero.

Para cada concentración de nitrato de calcio, la fuerza del mortero fue mucho mayor que para los cubos control no tratados, y la diferencia en magnitud creció con un incremento en el tiempo de curado. A los 20 días, cada concentración de nitrato de calcio hubo incrementado la fuerza del mortero por más de 20% sobre el mortero no tratado. El incremento de la fuerza fue también una función del incremento de la concentración del nitrato de calcio. Notese que una pequeña cantidad de retardador se agregó de 5 a 10% de concentración de nitrato de calcio a los cubos para combatir el fraguado rápido.

La presencia del anión fuerte de NO_2^- en el nitrato de calcio tiende a acelerar la solubilidad de los iones calcio de los componentes del cemento, resultando en más iones calcio que participan en las reacciones de aluminato e hidratación de silicato. Un incremento en la velocidad de hidratación del cemento

se traduce en fuerzas de compresión altas en corto tiempo. De cualquier forma, las fuerzas a largo plazo (después de 28 días) pueden ser sacrificadas porque la hidratación acelerada produce productos de hidratación de partículas pequeñas, las cuales tienen menos fuerza que partículas grandes de un proceso de hidratación lento.

A diferencia del nitrato de calcio, ambos inhibidores con base de boratos exhibieron propiedades de fraguado retardado. (Figura 10 y 11).

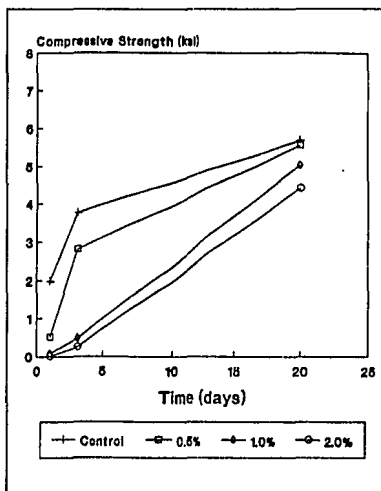


Fig. 10. Tetraborato de sodio, efectos de la fuerza de compresión en el mortero.

El tetraborato de sodio retardó el fraguado del mortero de cemento, así que los cubos de 2% s/s de cemento no tuvieron suficiente fuerza de fraguado a las 24 horas de ser removidos de sus moldes. Aún así, el 0.5 y 1% de concentración mostraron un considerable retardo y sus fuerzas de compresión fueron de 75 y 96% más bajas que la fuerza del grupo control después de 1 día. Los

cubos con concentración de 0.5% redujeron la diferencia de fuerza con los controles por encima de un 2% de diferencia después de 20 días. Las dos concentraciones más altas tuvieron fuerzas extremadamente bajas después de 3 días, pero se incrementó rápidamente entre 3 y 20 días.

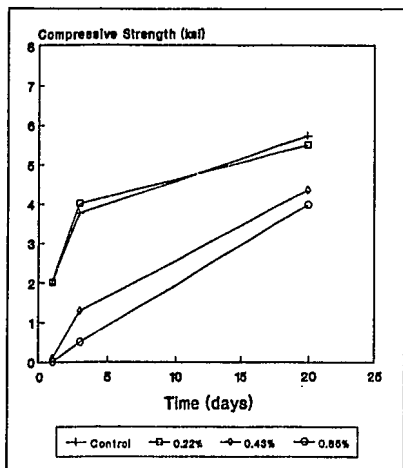


Fig. 11. Borato de zinc, efectos de la fuerza de compresión en el mortero.

El borato de zinc mostró el mismo tipo de comportamiento que el tetraborato de sodio pero en un grado más alto. Las concentraciones originales de 1.7 y 3.4% (s/s) de cemento no tuvieron suficiente fuerza de fraguado en los días 1 o 3 para ser removidos del molde. Por lo tanto, se utilizaron concentraciones bajas de 0.22, 0.43 y 0.85%.

La concentración de 0.22% mostró un pequeño efecto sobre la fuerza. De cualquier manera, casi doblando la concentración a 0.43% resultó en un 95% la reducción en la fuerza después de 24 horas y en un 66% después de 3 días. En la concentración de 0.85% la fuerza

fue baja, sin fuerza para el fraguado después de 24 horas. De todos modos, después de 20 días las concentraciones de 0.22 y 0.43% tuvieron fuerzas de compresión dentro de un 30% del grupo control. Las dos concentraciones más altas fraguaron en 20 días con fuerzas de compresión iguales a 22.4 y 17.0MPa (3.25 y 2.4Ksi) respectivamente.

Ambos, tetraborato de zinc y borato de zinc mostraron las mismas características de fraguado retardado. Los cubos de mortero de alta concentración comenzaron a fraguar de una manera característica para ambos tratamientos de borato. El proceso de fraguado fue más rápido en la superficie abierta de los moldes y entonces extendiéndose hacia abajo a lo largo de los bordes externos del cubo, con el fraguado lento en el fondo del cubo en contacto con el molde. Otra característica del tratamiento de borato fue la evolución de las fuerzas. Concentraciones altas mostraron una reducción drástica en fuerzas iniciales, pero también mostraron un incremento rápido entre los días 3 y 20.

Los boratos se clasificaron en tipo B agregados para retardar el fraguado, y fueron muy populares en 1930, pero ahora se usan raramente. Los boratos de sales de borato de calcio insoluble captan (inmovilizan) los iones calcio necesarios para los procesos de hidratación. El borato de zinc puede tener un gran efecto de retardado de fraguado porque una molécula de borato de zinc provee seis iones boro mientras que una molécula de tetraborato de sodio provee sólo cuatro iones boro. En adición a los efectos del borato, la presencia de Na^+ y Zn^{2+} reduce la solubilidad de los iones calcio, reduciéndose así la velocidad de hidratación.

Las fuerzas a largo plazo de morteros de fraguado retardado tienden a elevarse y hasta exceder las fuerzas de un mortero curado normalmente. Las velocidades lentas de formación de productos de hidratación permiten una gran alineación de los productos de hidratación en la pasta de cemento, lo cual produce fuerzas muy altas. Esto puede contar para el gran incremento en la magnitud de

la fuerza entre los días 3 y 20 para las concentraciones altas de borato.

Basándonos en el estudio sobre la fuerza del cubo de mortero, los boratos tienen un efecto perjudicial. De cualquier manera, el efecto de fraguado retardado puede vencer el uso de agregados aceleradores del fraguado. El agregado de nitrato de calcio tiende a mejorar la fuerza de compresión, lo cual se apoya utilizándolo como un tratamiento de corrosión después de remover el concreto contaminado con cloruro. Ambos, hidroxilapatita y el inhibidor G mostraron efectos ni negativos ni positivos sobre la fuerza del mortero.

Los efectos de resistividad fueron encontrados sólo en esos tratamientos que producen efectos de fuerza de compresión debido a un cambio en la velocidad de fraguado.

Desde que la resistividad es una función de la permeabilidad, la cual es dictada por el grado de hidratación, es razonable esperar que el retardado de fraguado podría disminuir la resistividad y que la aceleración del fraguado podría incrementarla.

Para el tetraborato de sodio y el borato de zinc, las concentraciones altas que producen un alto grado de fraguado retardado también exhiben bajos valores de resistividad que los especímenes de control (Figura 12).

Desde que el fraguado retardado significa una baja formación de productos de hidratación, la reducción en la permeabilidad del sistema también es baja. Las concentraciones bajas de los especímenes de borato de zinc y sodio, las cuales muestran fuerzas similares a los cubos control, también muestran valores de resistividad similares.

En un día los valores de resistividad no pudieron ser medidos sobre los dos especímenes de zinc y borato de sodio con alta concentración porque su fuerza de fraguado fue baja haciéndolos frágiles.

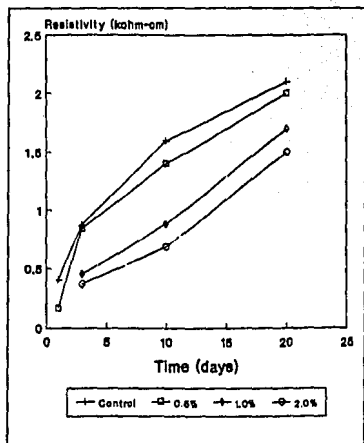


Fig. 12. Efecto de la concentración del tetraborato de sodio sobre la resistividad.

Los cubos de mortero de nitrato de sodio se comportaron diferente a los cubos de borato (Figura 13). Desde que el nitrato de calcio aceleró el proceso de hidratación, la reducción de la permeabilidad de los cubos también se aceleró debido a la formación rápida de productos de hidratación. Como un resultado, el incremento de la concentración de nitrato de calcio proporcionó valores grandes de resistividad y todas las resistividades fueron más grandes que las del grupo control.

El hidroxilapatita y el inhibidor G mostraron resistividades similares al de control, mientras que el resto de las resistividades fueron dictadas por el cambio en la velocidad de fraguado.

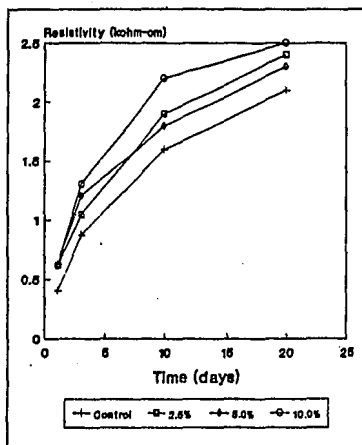


Fig. 13. Efectos de la concentración del nitrato de calcio sobre la resistividad.

* El remover el concreto contaminado con cloruro es un tratamiento efectivo en el abatimiento de la corrosión que puede ser aplicado. Varios tratamientos y sus combinaciones se encontraron también efectivos, y fueron recomendados para otra evaluación en larga-escala y campo de experimentación debido a su evaluación bajo condiciones aceleradas.

* Cuando el concreto contaminado con cloruro es removido, la combinación de inhibidor basado en nitrato de calcio es acondicionada y puesta en el mortero vuelto a llenar. Este es el tratamiento de corrosión más efectivo aplicado de los tratamientos en investigación. El tratamiento mostró la mejor reducción en la velocidad de corrosión. La efectividad del nitrato de calcio es dependiente de un radio de nitrato a ion cloruro adecuado. Este radio dicta el grado al cual los iones nitrato pueden competir con los iones cloruro por los iones Fe^{2+} en la solución. Altos niveles de nitrato resultan en el aumento de la estabilidad de la película

pasiva debido a la reformación de Fe_2O_3 . Esto también fue confirmado al actuar el nitrato de calcio como un acelerador del fraguado e incrementando la fuerza de compresión del mortero.

* Los inhibidores experimentales tetraborato de sodio y borato de zinc demostraron su efectividad en la reducción de la corrosión cuando se aplicaron al acondicionado y agregado del mortero. La aplicación de los iones borato resultó en una reducción en la actividad de la corrosión actuando como una barrera para incrementar la disolución del metal.

De cualquier manera, los componentes del borato actúan como retardadores del fraguado del cemento con borato de zinc teniendo un gran efecto a concentraciones similares.

* Los inhibidores comerciales E, F y G son tratamientos potencialmente efectivos para concreto reforzado después de remover el concreto contaminado con cloruro. De cualquier manera, debido a sus propiedades naturales, el mecanismo de inhibidor de corrosión no es muy conocido.

* En general, se determinó que el acondicionado de la solución del tratamiento es más efectivo en el abatimiento de la corrosión que únicamente el retrolleado del mortero.

El acondicionado permite el transporte del inhibidor no sólo a través del concreto también posiblemente a través de la interfase varilla concreto. En suma, el concreto contaminado con cloruro removido alrededor de la varilla de refuerzo y subsecuentemente reemplazado con mortero fresco tiene un pequeño efecto sobre la actividad de la corrosión cuando las concentraciones del ion cloruro en el nivel de la varilla son altas. Sin la presencia de agente inhibidor de corrosión, el concreto alrededor de una varilla corroída puede tener una concentración suficiente de cloruro para estimular la continuidad de la corrosión.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (a) W. López y M. Miranda, Estudio de la velocidad de corrosión de los refuerzos metálicos en estructuras de concreto, Tesis 1988 UNAM.
- (b) S. H. Lin, Chloride Diffusion in a Porous Concrete Slab, NACE 46, 12 (December 1990), pp 964-967.
- (c) J. Genescá, Métodos Electroquímicos para la determinación de la velocidad de corrosión, pp 194-204.
- (d) J. Genescá, J. Ávila, P. Rodríguez, W. López, Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión, Ingeniería Hidráulica en México, (enero-abril 1991), pp 21-35.
- (e) J. K. Boah, S. K. Somuah, P. LeBlanc, Electrochemical Behavior of Steel in Saturated Calcium Hydroxide Solution Containing Cl^- , SO_4^{2-} , y CO_3^{2-} Ions, NACE 46, 2 (febrero 1990), pp 153-158.
- (f) C. A. Loto and E. T. Odumbo, Electrochemical Potential Monitoring of Corrosion and Coating Protection of Mild Steel Reinforcement in Concrete, NACE 45, 7 (Julio 1989), pp 553-557.
- (g) W. D. Collins, R. E. Weyers, I. L. Al-Qadi, Chemical Treatment of Corroding Steel Reinforcement After Removal of Chloride-Contaminated Concrete, NACE 49, 1 (enero 1993), pp 74-88.
- (h) J. R. Gancedo, C. Alonso, C. Andrade and M. Garcia, Technical Note: AES Study of the Passive Layer formed on Iron in Saturated $Ca(OH)_2$ Solutions, NACE 45, 12 (december 1989), pp 976-978.
- (i) 1989 Annual Book of ASTM Standards, Volume 04.01 y 04.02. .
- (j) J. J. Carpio, G. Hernández-Duque, L. Martínez and T. Pérez, A Case Study of Severe Corrosion of a 3Km Length Bridge over Seawater, Programa de Corrosión del Golfo de México, UNAM.

(k) J. Avila, J. Genescá, Más allá de la herrumbre, La Ciencia Desde México, 1986

(l) A. M. Neville, Tecnología del concreto, IMCYC, Tomo I y II, 1977.

(m) C. Andrade, La corrosión de las armaduras en el hormigón. Instituto E. Torroja de la Construcción y del Cemento (CSIC). Madrid.

(n) J. Mendoza, U. Cano, Efecto del óxido superficial sobre la pasividad de estructuras de acero embebidas en concreto, Tesis 1988, UNAM.

REFERENCIAS

CAPITULO I.

- (1) J. R. Galvele, Corrosión, Monografía no. 21, Secretaría General de la O.E.A. Prog. de Desarrollo Científico y Tecnológico, E.E.U.U. 1979, pp 37.
- (2) J. R. Galvele, Corrosión, Monografía no. 21, Secretaría General de la O.E.A. Prog. de Desarrollo Científico y Tecnológico, E.E.U.U. 1979, pp 38.
- (3) R. G. Wernisch, Bond Studies of Different Types of Reinforcing Bars, Proceeding of American Concrete Institute, U.S.A., 1937, pp 145-164.
- (4) H. J. Gikey, The Bond Between Concrete and Steel, v. 35, Proceeding of the American Concrete Institute, Jnal. of the ACI, (septiembre 1938), pp 10-11.

CAPITULO III.

- (1) Discussion of paper by H. J. Gilkey: Water/cement ratio vs. strength another look, J. Amer Concr. Instr.; 58 pp 1851-78 (Dec 1961, part 2).
- (2) A. A. Griffith, The Phenomena of rupture and flow in solids, Philosophical Transactions, Series A, 221, pp 163-98 (Royal Society, 1920).
- (3) P. S. Mangat and K. Gurusamy, Cem. Conc. Res. 17 (1987); 386
- (4) H. G. Midgley and J. Millston, Cem. Conc. Res. 17 (1984); 546
- (5) B. B. Hope and ACK Ip, ACI Mat J. 84 (1987); 386
- (6) I. Epelboin, M. Keddad, H. Takenocti J. Appl. Electrochem. 2, 71 (1972).
- (7) M. Stern, L. Geary J. Electrochem. Soc. 102, 609 (1955).
- (8) M. Stern, L. Geary J. Electrochem. Soc. 109, 56 (1957).

- (9) M. Stern Corrosion 19, 440t (1958).
- (10) F. Mansfeld Corrosion 29, 397 (1973).
- (11) K. Matsuoka, H. Kihira, S. Ito and T. Murata, "Monitoring of Corrosion of Reinforcing Bar in Concrete" CORROSION/87, paper no. 121 (Houston, Tx, NACE, 1987).
- (12) B. B. Hope and AKC Ip. ACI Materials Journal (Julio-Agosto 1987); pp 306-314.
- (13) R. L. Van Meirhaeghe, E.C. Dutoit, F. Cardon and W. P. Games. Electrochemica Acta 21 (1976); pp 39-43.
- (14) M. Urquidi-Macdonald, S. Real and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. 133, 10 (1986); pp 2018-2024.
- (15) D.D. Macdonald and M. J. Urquidi-Macdonald, Electrochem. Soc. 132, 101 (1985); pp 2316-2319.
- (16) ICI, Lagos, Nigeria.
- (17) Oshogbo Steel Rolling Mill, Oshogbo, Nigeria.