



2
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE
CARBONATACION DEL CONCRETO POR
MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.

T E S I S
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
P R E S E N T A :
JOSE GUADALUPE ALMENDAREZ SAAVEDRA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

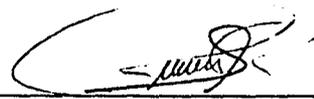
JURADO ASIGNADO

Presidente Prof: ANTONIO REYES CHUMACERO
Vocal Prof: JOAN GENESCA LLONGUERAS
Secretario Prof: ROSA ELVA RIVERA SANTILLAN
1er. Suplente Prof: TEZOZOMOC PEREZ LOPEZ
2do. Suplente Prof: CARLOS RODRIGUEZ RIVERA

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de corrosión, Departamento de Metalurgia, Facultad de Química Edificio "D", Ciudad Universitaria, U.N.A.M.



DR. JOAN GENESCA LLONGUERAS
ASESOR DEL TEMA



IQM. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA
SUPERVISOR TECNICO



JOSÉ GUADALUPE ALMENDAREZ
SAAVEDRA
SUSTENTANTE

Dedicatorias.

Dedico éste trabajo de tesis a mi familia, quienes sin su ayuda no hubiera sido posible concluirlo.

A mis padres:

Francisco Almendarez Rodríguez

María de los Ángeles Saavedra

A mis hermanos:

Jesús, José Luis, María del carmen, Juana María, Barbara e Isabel.

A mis Sobrinos:

Araan, Brenda, El pequeño Jesús, Geovanni, Blandón, y Miguel Ángel.

A mi novia Leticia:

Por todo el amor y cariño que día con día sabré conquistar.

Al Dr. Joan Genescá Llongueras

Gracias por ser parte de mi formación profesional.

Dedico con especial cariño este trabajo de tesis a todos los miembros del departamento de corrosión, sobre todo al Ing. Carlos Rodríguez, M. En C. Tezozomoc Pérez, Dr. Francisco J. Rodríguez, Ing. José A. González, Leonardo Nuñez, Víctor Vega y al Ing. Jorge Gutiérrez

A mis amigos:

Agustín, Mauricio, Sergio, Alejandro, Claudia, Paula, Miguel, Saul, Jorge, Francisco, Osvaldo, Juan carlos, Arturo, Christian, Verónica, Víctor, Rogelio, David, Jorge Luis, Ralf, Israel, Fernando y Octavio.

Gracias por todos los ratos malos y buenos que juntos hemos pasado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Gracias por darme la oportunidad de formar parte de su comunidad.

Gracias al IMP por el apoyo económico que me brindaron para la realización de este proyecto.

INDICE

Resumen.	i
1. INTRODUCCION.	1
1.1 Monitoreo de la velocidad de corrosión del acero embebido en concreto.	3
1.2 Control y/o prevención de la corrosión en estructuras de concreto.	6
2. OBJETIVOS.	8
3. REVISION BIBLIOGRAFICA.	9
4. MARCO TEORICO.	17
4.1 Corrosión del acero de refuerzo en concreto.	17
4.2 Mecanismos generales de corrosión.	19
4.3 Factores que afectan a la corrosión del acero en concreto.	20
4.3.1 Calidad del concreto.	22
4.3.2 Espesor del recubrimiento del acero.	24
4.3.3 Tipos de cementos.	25
4.3.4 Inhibidores.	28
4.3.5 Alcalinidad y concentración de cloruros.	28
4.3.6 Sulfatación.	31

5.	CARBONATACION.	33
5.1	Carbonatación del concreto.	33
5.2	Carbonatación del cemento de alta alumina.	37
6.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA.	40
6.1	Definición.	40
6.2	Análisis de la respuesta en frecuencia.	42
6.3	Función de transferencia senoidal.	44
6.4	Concepto de circuito equivalente.	45
6.4.1	Modelo de un electrodo cubierto con capas protectoras.	50
7.	TECNICA EXPERIMENTAL.	56
7.1	Determinación de las condiciones experimentales.	56
7.2	Experimentación.	61
8.	RESULTADOS EXPERIMENTALES.	63
8.1	SISTEMA I. Con oxígeno.	64
8.1.1	SISTEMA I. Sin oxígeno.	71
8.2	SISTEMA II. Con oxígeno.	78
8.2.1	SISTEMA II. Sin oxígeno.	86
9.	DISCUSION DE RESULTADOS.	93
9.1	SISTEMA I. Con oxígeno.	93
9.1.1	SISTEMA I. Sin oxígeno.	97
9.2	SISTEMA II. Con oxígeno.	104
9.2.1	SISTEMA II. Sin oxígeno.	107

CONCLUSIONES.

116

BIBLIOGRAFIA.

118

RESUMEN

Los problemas causados por la corrosión del acero embebido en concreto son conocidos desde hace tiempo. La reducción del tiempo de vida de servicio de las estructuras de concreto es una consecuencia de los procesos de corrosión sufridos por los mismos.

La carbonatación del concreto es un proceso de corrosión que se presenta en atmósferas urbanas con altas concentraciones de SO_2 y CO_2 (principalmente este último).

En una ciudad como la de México no es de extrañarse que construcciones vitales tengan problemas por carbonatación, causados principalmente por su alta contaminación atmosférica. El uso de métodos electroquímicos tales como la Técnica de Impedancia Electroquímica (EIS) proporciona una alternativa viable para la determinación de la velocidad de corrosión de una manera cuantitativa y no-destructiva.

El presente trabajo se desarrolló con el fin de utilizar la Técnica de Impedancia Electroquímica (EIS) en el seguimiento del proceso de carbonatación del concreto simulando con ayuda de un circuito eléctrico equivalente las condiciones experimentales empleadas. Uno de los objetivos perseguidos en el presente trabajo es comprobar la forma en que está cambiando la capa de óxidos protectores del acero a diferentes condiciones de pH, utilizando esta técnica de análisis, así como también el proporcionar bases experimentales en el empleo de un electrodo de Ti/óxidos cerámicos como electrodo de referencia, utilizado actualmente en obras de ingeniería civil en los Estados Unidos.

Resumen

Para tal caso se utilizó la respuesta en Impedancia del electrodo de acero y se comparó con la respuesta en Impedancia del electrodo de Ti/óxidos cerámicos.

También fueron analizadas las respuestas en frecuencia del electrodo de acero (SISTEMA I), y la respuesta en frecuencia para el electrodo de Ti/óxidos-cerámicos (SISTEMA II) utilizando diagramas de NYQUIST y BODE para dar validez al empleo del electrodo de Ti/óxidos-cerámicos como un electrodo de referencia. Además se utilizó el método de pérdida de peso para el SISTEMA I para corroborar los resultados obtenidos.

1. INTRODUCCIÓN

El concreto en condiciones normales proporciona al acero embebido un alto grado de protección contra la corrosión. Esto es debido a que inherentemente provee un ambiente altamente alcalino ($\text{pH} \geq 13$) el cual protege y pasiva, debido a la formación de una capa compacta de óxidos de hierro, formada por Magnetita (Fe_3O_4), y en grado menor por Hematita (Fe_2O_3) y Wüstita (FeO). Además, el concreto representa una barrera física que lo protege de los medios ambientes agresivos, y por ende un concreto con buenas propiedades físicas, como son: una baja relación agua-cemento y un concreto bien fraguado conducen a una baja permeabilidad lo que minimiza la penetración de especies inductoras de la corrosión (oxígeno, iones cloruro, dióxido de carbono y agua). Además, la baja permeabilidad a un grado moderado incrementa propiedades tales como la resistividad eléctrica del concreto que acompaña a la corrosión electroquímica [1].

La corrosión del acero de refuerzo en concreto es un proceso electroquímico que involucra la transferencia de iones cargados eléctricamente entre dos áreas de la superficie del acero, por formación en el metal que se corroe de miles de micropilas o a veces macropilas [2]. En las macropilas el área activa actúa como un ánodo, el área pasiva como un cátodo, y el concreto como un electrolito.

Wagner y Traud en 1938 [3], desarrollaron la teoría de potencial mixto, la cual dice que para que se establezca un proceso de corrosión deben ocurrir al menos dos diferentes reacciones electroquímicas, una de oxidación (ánodo) y otra de reducción (cátodo).

El rompimiento de la capa pasivante que protege al acero puede ser causada por la introducción de agentes activantes de la corrosión, como son: los iones cloruro (Cl^-) quienes causan un tipo de corrosión localizada, y por agentes

oxidantes (CO_2 y SO_2) quienes pueden neutralizar la alta alcalinidad de la solución en los poros del concreto causada principalmente por los óxidos alcalinos Na_2O y K_2O .

La penetración de estos agentes despasivantes en la matriz porosa del concreto conduce a la corrosión del acero. Los productos de corrosión (Fe_3O_4 , Fe_2O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, etc.) ocupan un volumen mayor al original resultando negativo para las estructuras de concreto integrantes de la infraestructura.

La velocidad de corrosión del acero embebido en concreto depende del flujo de iones participantes en los procesos electroquímicos (velocidad de reacción anódica y catódica). El flujo de estos iones cargados eléctricamente es controlado por varios factores tales como la resistividad eléctrica del concreto, potencial electroquímico del acero, disponibilidad de oxígeno, humedad y relación de áreas catódicas y anódicas.

El uso de técnicas para determinar la velocidad de corrosión en concretos es muy variada, las determinaciones basadas en la pérdida de peso (ASTM G1-81) después de un cierto tiempo de exposición son de gran aplicación en estudios de metales embebidos en concreto. Sin embargo, una de las desventajas de esta técnica es la necesidad de un largo tiempo de exposición para medir la deterioración que ha ocurrido, además de naturaleza destructiva.

Las técnicas electroquímicas, curvas de Tafel y Resistencia de Polarización han sido usadas por Strafull, Schell y Manning durante sus estudios sobre la protección catódica del acero en concreto. Al igual que, González y otros han investigado los errores en las mediciones de velocidad de corrosión por la técnica de resistencia de polarización lineal e indican que la técnica es bastante aproximada, si no exacta, para calcular la velocidad de corrosión del acero de refuerzo en concreto [4].

La aplicación de la Técnica de Impedancia Electroquímica (EIS) a estructuras de concreto ha tenido grandes avances ya que por medio de esta técnica se puede inferir la condición que guardan las estructuras expuestas a medios ambientes agresivos.

1.1) MONITOREO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION DEL ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO.

La corrosión del acero de refuerzo en concreto ha llegado a ser un factor principal en la reducción del tiempo de vida útil de sistemas de transportación y en el campo de la construcción [5]. Las técnicas electroquímicas proveen el único método cuantitativo para evaluar la velocidad de corrosión del acero embebido en concreto en una manera no-destructiva. Sin embargo, la naturaleza del proceso de corrosión presenta cambios significativos para hacer poco fiables las medidas, debido a la alta resistividad óhmica del concreto, a la corrosión por picaduras, al transporte lento de las especies químicas dentro de el concreto, al tamaño macroscópico de las estructuras a examinar, y al hecho de que la superficie del acero se comporta como un condensador eléctrico [6].

Diversas técnicas de monitoreo de la corrosión han sido desarrolladas con el fin de poder interpretar a los sistemas electroquímicos en estudio. El empleo de cada una de estas técnicas, depende en gran medida en las ventajas que tiene uno sobre otro sin embargo, se recomienda el uso de dos o más técnicas para poder comparar los datos arrojados por el sistema en estudio.

La medición del potencial de corrosión es la técnica más usada y sencilla. Esencialmente el potencial de corrosión del acero de refuerzo es medido con respecto a un electrodo externo de referencia, obteniendo un gran número de lecturas (mapeo) sobre la superficie de la estructura de concreto. Apartir de este

mapeo de potencial se puede inferir la condición del acero. Tal vez la desventaja que se le encuentra a esta técnica es que no proporciona información cuantitativa sobre la velocidad de corrosión. Esta técnica es descrita por la ASTM C876-80 [7]. Según la tabla 1.1.1.

$E_{\text{corrosión}}$ (vs Cu/CuSO ₄) VOLTS	Probabilidad de corrosión
más positivo que -0.20	menor que 5%
-0.20 a -0.35	aproximadamente 50%
más negativo que -0.35	mayor que 95%

Tabla 1.1.1. Criterio de selección de la ASTM C876-80

Otra técnica, es la medida de la resistividad que es otro indicador de la condición del concreto, una alta resistencia indica una disminución de la corrosión. Su principal ventaja radica en la posibilidad de evaluar los cambios que se presentan en la velocidad de corrosión en función del tiempo, además al igual que la medición del potencial electroquímico puede usarse en el campo. Una desventaja importante es que la medición de la resistencia es puntual, es decir proporciona exclusivamente información del punto en que se realiza la medición. Cavalier y Vassie [1], expusieron el siguiente criterio después de realizar estudios de campo.

Resistividad del concreto Ω -cm	Pronóstico de corrosión.
más grande que 12,000	usualmente no hay señal.
5,000-12,000	probable.
menos que 5,000	casi segura.

Tabla 1.1.2

Otra técnica empleada, sobre todo en estructuras expuestas en ambientes marinos, y también en estructuras donde se utilizan aditivos con iones cloruros, como por ejemplo al usar aceleradores del curado (caso del CaCl_2), o el uso de sales para deshielo, es la medición de la concentración del ion cloruro (Cl^-) en el concreto. Una de las desventajas de esta técnica es que es puntual y no ofrece información acerca de la distribución del cloruro en el concreto.

Existen otras técnicas de monitoreo como son: Técnicas Visuales y de Ultrasonido, Resistencia de Polarización, Mecánicas [8].

La técnica de Impedancia y de Ruido Electroquímico, con el avance de la tecnología han tenido un gran desarrollo en el estudio de los procesos electroquímicos. El empleo de esta técnica se debe principalmente a la dinámica de los procesos electroquímicos en general, y a los errores que se presentan al utilizar las Técnicas Potenciostáticas, Galvanostáticas y de Resistencia de Polarización Lineal, en particular.

Muchos de estos errores aparecen debido a que la "resistencia" de la reacción electródica depende de la frecuencia. Esto es que las reacciones no son puramente resistivas sino que tienen un componente capacitivo que debe tomarse en cuenta, por lo que es más adecuado medir la Impedancia del electrodo.

Sin embargo, la Impedancia de una reacción electroquímica es sumamente compleja y sus componentes incluyen el proceso de corrosión, además de las resistencias y capacitancias debido a los procesos de difusión y adsorción en óxidos y películas pasivas que contribuyen a la magnitud de la impedancia.

1.2. CONTROL Y/O PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN EN LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO.

Para que el proceso de corrosión se presente en estructuras de concreto se deben tener los siguientes elementos en conjunto: ánodo, cátodo, electrolito, oxígeno y humedad.

Los métodos de protección físicos, son el buen diseño y la buena construcción de las estructuras de concreto, lo que implica el uso de cementos de buena calidad, así como también cuando sea factible técnicamente el uso de concreto de un gran grosor, y además evitarse el uso de aditivos aceleradores del curado [9].

Otros métodos van desde recubrimientos impermeables de la superficie del concreto hasta la protección catódica del acero. Este último método ha tenido gran aplicación en tuberías enterradas.

Sin embargo este método es por el momento solo aplicable en estructuras de concreto ya existentes, y no en nuevas estructuras. Por otra parte, los criterios para la protección catódica de las estructuras de concreto son diferentes de las aplicables a las del acero desnudo o protegido con recubrimientos orgánicos.

La forma más difundida consiste en el uso de recubrimientos orgánicos o inorgánicos aplicados a las estructuras de concreto. Recubrimientos tales como pinturas, aceites, lacas, resinas, plásticos, fosfatos y recubrimientos metálicos electronegativos como el Zinc han sido sugeridos por sus buenos resultados.

Algunas veces se recubre al concreto con una lechada de cemento para asegurar una capa continua, y ante todo homogénea.

Un inconveniente común de todos los recubrimientos, aparte de suponer un costo adicional es que interfieren con el efecto pasivador del medio ambiente alcalino sobre el acero. Su empleo, normalmente solo resulta justificable en aquellos casos donde desde un principio se sabe que existe la posibilidad de la pérdida de la pasividad del acero de refuerzo, por ejemplo en las estructuras sumergidas en agua de mar.

2. OBJETIVOS

- Comprobar si la técnica de Impedancia Electroquímica es una herramienta útil en el seguimiento del proceso de carbonatación del concreto.
- Verificar mediante esta técnica la forma en que está cambiando la capa de óxidos protectores.
- Comprobar la influencia del oxígeno y de la variación del pH, dentro del proceso de carbonatación.
- Proponer un circuito equivalente, que nos permita simular los diferentes mecanismos que ocurren dentro del proceso de carbonatación.
- Proponer bases experimentales sobre el uso del electrodo de Ti/óxidos-cerámicos como electrodo de referencia.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La solución poro que rodea al acero embebido en concreto es altamente alcalina, apartir de valores de pH entre 13 y 14. Un medio ambiente de este tipo causa la pasivación del acero. En este medio los productos de corrosión, son muy insolubles, y se forman sobre la superficie del acero con una permeabilidad tan alta que la velocidad de corrosión llega a ser prácticamente cero.

Sin embargo, la corrosión sobre el acero en concreto puede ocurrir. En los casos en los que el medio ambiente encerrado en los poros del concreto ha sido cambiado. Esto puede efectuarse localmente o sobre una gran parte del área del acero embebido en concreto. Un determinado periodo de tiempo se requiere antes que los procesos de corrosión se inicien.

Tomando en cuenta lo anterior, surge una pregunta. ¿Que inicia los procesos?. Las experiencias prácticas muestran que sustancias activantes tales como los cloruros, los cuales al penetrar en el acero pueden contrarrestar la pasividad local, aún cuando el electrolito es altamente alcalino, además de que la capa de concreto puede ser cambiada bajo la acción del CO_2 al neutralizar los componentes de la solución dentro del poro. Lo anterior se denomina carbonatación del concreto. La neutralización puede también ocurrir por otros caminos además de la carbonatación, pero éste es sin embargo, el mecanismo dominante de la neutralización para concretos expuestos al medio ambiente.

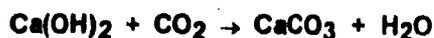
Cuando la corrosión se ha iniciado, la velocidad de ataque es determinada tanto por las reacciones ánódicas y catódicas como por la manera en la cual el contacto físico entre estas dos áreas es dado.

La velocidad de corrosión después de la iniciación puede variar entre alta y baja.

La corrosión del acero de refuerzo conduce a reducir el área en la cual muchos de los esfuerzos son absorbidos. Además, los productos de corrosión son usualmente acumulados alrededor de las áreas ánodicas y sobre las cuales los productos de corrosión tienen un mayor volumen que el del acero original.

Zdeněk Šauman [34], estudio el efecto del CO₂ sobre los concretos porosos, encontrando que bajo la acción del CO₂ y humedad, la 11 A-tobermorita del concreto poroso es descompuesta en barita, calcita y SiO₂-gel, debido a la pseudomorfosis experimentada por la tobermorita, la morfología de los cristales de la fase cementita no experimentan un cambio substancial. La disminución de los esfuerzos compresivos fueron obtenidos durante los primeros 30 días de almacenamiento para condiciones de 10 y 30 % de CO₂ a humedades relativas de 50, 75 y 100%. Esta reducción en los esfuerzos es aparentemente relacionada a la descomposición de la Tobermorita y a una cierta expansión de alguna microestructura modificada con respecto a el menor cambio asumido en la morfología de las partículas, así como también a el número y tipo del contacto entre las áreas de las principales fases. La contracción del concreto poroso es proporcional a la concentración del CO₂, y al tiempo del almacenamiento, mientras que la humedad exhibe una pequeña influencia sobre el cambio de volumen.

Así pues, se propone la siguiente reacción global para representar la carbonatación del cemento.



La reacción da lugar a una neutralización de la solución hacia valores de pH de menores 9. Los procesos no son tan simples como posiblemente parezcan

ser a partir de lo anterior. La neutralización toma lugar en etapas y varias reacciones intermedias ocurren. Uno de los productos finales es, siempre CaCO_3 . La parte jugada por el alcali en los procesos de carbonatación probablemente sea pequeña. Cuando el CO_2 difunde dentro del concreto, el NaOH y KOH forman carbonatos, incrementando así la solubilidad para el Ca(OH)_2 . Por lo tanto obtenemos un proceso de difusión por parte del CO_2 , y por otra parte del NaOH , KOH y Ca(OH)_2 hacia la frontera de carbonatación.

La literatura contiene dos conceptos diferentes de funciones matemáticas las cuales siguen los procesos de carbonatación: la vieja teoría basada sobre el principio de la raíz cuadrada.

$$x = k\sqrt{t}$$

donde:

x = Profundidad de penetración

t = Tiempo de exposición

k = Constante, que es dependiente de la difusividad efectiva del CO_2 a través del concreto, la diferencia de concentración y la cantidad de CO_2 en la frontera.

Valores empíricos indican, que la exposición para los tiempos es más pequeña que 0.5. Una nueva teoría formulada por Schiesst /1976/ adiciona un factor de retardación b . La interdependencia así conduce a un valor infinito X_∞ para la posición de la frontera de carbonatación de acuerdo a:

$$t = -a/b (X + X_{\infty} * \ln (1 - X / X_{\infty}))$$

donde:

$$X_{\infty} = De \Delta C / b$$

De = coeficiente de difusión efectiva

ΔC = diferencia de concentración

a = constante

b = factor de retardación

Esta ecuación es totalmente correcta, ya el concreto llega a ser más impermeable cuanto más carbonatado se encuentre hasta que, a una profundidad de pocos milímetros, llega a ser absolutamente impermeable contra el CO₂.

Existe un método para medir el espesor de la capa carbonatada bajo observación microscópica, y es agregar una solución alcohólica de fenofaleína al 2% sobre la factura. La zona carbonatada aparece incolora, y la zona no-carbonatada de color rojo [12].

Como mencionamos anteriormente uno de los productos de hidratación del cemento es Ca(OH)₂, y el resto es silicato hidratado (C-S-H).

Suzaki y otros [35], investigaron la formación de calcio hidratados y su carbonatación, encontrando que bajo exposición del CO₂ se forma calcita y sílica gel. Dividiendo el proceso de carbonatación del C-S-H en cuatro etapas: (I) formación del C-S-H calcita y (Ca)²⁺, sílica gel modificada. La composición del líquido fue casi la misma como la encontrada en las mezclas con la misma relación molar al inicio de Ca/Si bajo condiciones aisladas, sin embargo la cantidad de calcita incrementa marcadamente por la carbonatación. (II) formación de la calcita a partir del ión calcio residual. La carbonatación acelera únicamente

la formación de calcita dentro de los primeros 2 días y causa la disminución de los iones de calcio en el líquido. (III) descomposición del C-S-H y liberación del ión silicato. La descomposición del C-S-H comienza después de 2 días. La relación molar del Ca/Si cambia de 1.3 a 0.6 dentro del tiempo de hidratación. Esto indica la descomposición del C-S-H a calcita y silica gel modificada. Esta silica gel modificada cambia a gel de silica pura por carbonatación. (IV) cambio de la silica gel modificada a la silica gel pura.

Dentro de los factores que afectan la velocidad de corrosión del acero en concreto, tenemos dos aspectos, el primero que concierne a la composición química del cemento, el cual sin olvidar que por su naturaleza física protege el acero embebido contra los agentes corrosivos del medio ambiente. Por eso el uso de agregados minerales, y constituyentes químicos afectan la composición del cemento, y por otro lado la naturaleza química del acero de refuerzo.

V.K. Gouda [15], estimó que para relaciones de agua-cemento entre 0.25 y 0.40 proveen un mejor medio pasivante, comparado con las relaciones agua-cemento de 0.18 y 0.70. Por otro lado la adición de cal, podría causar cambios severos en la estructura principal de los poros, aunque el comportamiento de la corrosión es el mismo para probetas con y sin cal. Por otro lado, la adición de yeso afecta la estructura de poro en un menor grado, al compararlo con la adición de cal, probablemente el comportamiento de la corrosión es afectada, y la presencia de iones $(SO_4)^{2-}$ podría perturbar la pasivación de refuerzo.

D.W.S. Ho y R.K. Lewis [36], investigaron la carbonatación del concreto incorporando mezclas de constituyentes y cenizas. Encontraron que bajo una atmósfera del 4% de CO_2 la carbonatación procede en la proporción de la raíz cuadrada del tiempo. Para concretos con 7 días de curado estandar, se encontró

que la carbonatación depende principalmente de la relación agua-cemento a pesar de los constituyentes usados en este estudio.

Otro factor principal en la corrosión del acero embebido en concreto es la presencia de iones cloruro en el medio ambiente o presentes en la composición de la mezcla (debido al uso de cloruros como agentes aceleradores del curado).

Gjorv [17], menciona que no pueden esperarse enlaces químicos de los cloruros penetrantes si el $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ es menor al 8.6% del porcentaje del cemento, y para exposiciones largas en cloruros del tipo del cemento tiene una mayor influencia en la penetración de cloruros, mientras que en periodos cortos de exposición la relación agua-cemento tiene un efecto limitante principalmente sobre la capa superficial del concreto.

Hanson [22], indica que la adición de cloruros tiene un efecto puntual sobre la corrosión del acero dependiendo fuertemente del tipo de catión. El CaCl_2 tiene un efecto mucho más peligroso que el NaCl o que el KCl . Esto es debido a una combinación de estructura áspera del poro y una disminución del pH de la solución.

En general, se puede hablar ampliamente sobre el efecto perjudicial que tiene el ion cloruro sobre estructuras de concreto, por lo cual se ha llegado a intentar establecer una relación de Cl^-/OH^- debajo de la cual la corrosión del acero no ocurra [19,37].

Brian, B. Hope y Alan K. [1], usaron la medida de la resistividad eléctrica para valorar la probabilidad de corrosión de las estructuras de concreto.

Encontraron que la resistividad eléctrica es influenciada por la relación agua-cemento contenido de humedad y temperatura, e indicaron que un valor de resistividad de $10,000 \Omega\text{-cm}$, es considerado como el límite superior sobre la cual la probabilidad de corrosión es significativa.

La influencia de la temperatura sobre la resistividad puede ser representada por la ley de Hinrichson - Rasch.

$$\rho_1 = \rho_2 e^{a(1/T_1 - 1/T_2)}$$

donde ρ_1 y ρ_2 son las resistividades a temperaturas absolutas T_1 y T_2 y a es una constante. Encontraron que el valor de a fue de 2889 para un intervalo de temperatura entre 6°C a 26°C. Existen otros datos en la literatura, los cuales son virtualmente idénticos.

La influencia del contenido de humedad sobre los potenciales de media celda de las barras reforzadas referidas al Cu/CuSO_4 y las resistividades fueron estudiadas en probetas de loza con dos barras reforzadas embebidas, a la mitad de esta loza, una de las barras se le agregó 2% de cloruro de calcio dihidratado por peso del cemento y la otra mitad fué embebida sin agregar cloruros.

Se puede ver que el contenido de humedad bajó cuando cambio el ambiente de almacenamiento, la resistividad se incrementaba y los potenciales de media celda disminuyeron. La caída de los potenciales de media celda fue muy rápida cerca de -45mV, conforme la resistencia se incrementaba, al tiempo en que la humedad cayó por debajo de algunos valores críticos.

El significado del efecto del contenido de humedad es doble, la corrosión es el resultado de la actividad de la corriente y las corrientes son proporcionales a la relación de las celdas potencial/resistencia. Consecuentemente, un cambio en ambas celdas de potencial y resistividad en direcciones opuestas tiene un efecto marcado sobre la actividad de la corrosión. Las resistividades por encima de 6500 a 8500 $\Omega\text{-cm}$ son citadas dentro de los rangos para un cambio significativo en la disminución de la velocidad de la corrosión.

En general, existe en la literatura información bastante amplia sobre los diferentes mecanismos de corrosión del acero embebido en concreto. Se recomienda consultar la referencia bibliográfica [38 a 49].

4. MARCO TEORICO.

4.1. CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO

La pasta de cemento provee normalmente un ambiente altamente alcalino que protege al acero embebido contra la corrosión, los concretos con una baja relación agua-cemento, bien compactado y bien curado tienen una baja permeabilidad, lo que minimiza la penetración de factores inducientes de la corrosión como iones Cl^- , O_2 , CO_2 y H_2O . La alta alcalinidad de la pasta también puede ser perdida por disolución o por carbonatación. El oxígeno y el agua son requeridos para que la corrosión ocurra. Los iones cloruro tienden a destruir la capa pasiva formada sobre el acero por el medio ambiente alcalino.

La baja permeabilidad a un grado moderado, incrementa la resistividad eléctrica del concreto lo cual ayuda a reducir la velocidad de corrosión por retardar el flujo de corriente eléctrica dentro de el concreto que acompaña a la corrosión electroquímica. Un valor de resistividad alrededor de 10,000-cm es considerado conservador, cerca del cual la corrosión no es posible bajo ciertas condiciones de humedad, relación agua-cemento, y temperatura [1].

Los factores fundamentales que contribuyen a la corrosión del acero son bien conocidos, por tanto la corrosión del acero puede ser prevenida conociendo el medio ambiente para el cual la estructura de concreto está proyectada. En los casos en las que las estructuras estén en condiciones severas, como son: puentes expuestos a sales para deshielo o cimientos en agua de mar, el uso de otras medidas protectoras tales como inhibidores de la corrosión, recubrimientos sobre aceros y concretos, ó protección catódica pueden ser empleadas, sin embargo, existe peligro de corrosión en las estructuras de concreto si no son de calidad aceptable, o no fueron diseñadas para un medio ambiente específico, o si

este medio ambiente se ve afectado por la introducción de otros factores que no fueron anticipados o cambiados durante la vida útil de la estructura.

Una de las primeras evidencias de corrosión de las estructuras es la aparición de manchas de color café acompañadas por la fractura del concreto. La fractura del concreto es debido a la formación de los productos de corrosión del acero (Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), los cuales ocupan un volumen mayor que el hierro metálico a partir del cual fueron formados [9,18]. Las fuerzas generadas por los procesos expansivos pueden exceder en mucho al esfuerzo de tensión del concreto resultando la fractura [10]. La corrosión del acero no solamente causa peligro por las manchas, fracturas y el desquebrajamiento del concreto sino también puede causar fallas estructurales debido a su reducción transversal que puede disminuir su capacidad a la tensión, esto normalmente es más crítico con tendones de acero delgados pretensados, que con largas barras reforzadas.

La corrosión bajo tensión ha desarrollado gran importancia debido a las fallas de aleaciones de alta resistencia, las cuales han fallado por debajo de su valor crítico. Este fenómeno se manifiesta por una falla mecánica (grieta), en donde la presencia de corrosión o de un esfuerzo no hubiera provocado falla alguna.

4.2. MECANISMOS GENERALES DE CORROSION.

En corrosión electroquímica un flujo de corriente eléctrica y uno o más procesos químicos son requeridos. El flujo de corriente eléctrica causado por el "nacimiento espontáneo" de electricidad, dentro de las estructuras o apartir de la tierra, o resultante del nacimiento del agua de mar (como conductor eléctrico) dentro o sobre la estructura, puede directamente inducir las reacciones químicas corrosivas.

La incidencia de la corrosión electroquímica directamente causada por tales corrientes eléctricas parece ser completamente rara, pero pueden ser totalmente serias cuando esto ocurre. Mas bien, la preponderancia por ejemplo de la corrosión electroquímica en concreto es el resultado de las diferencias existentes en el metal ó no-uniformidades del acero (diferentes aceros, soldadura, sitios activos ó la superficie del acero) [2] ó no-uniformidades en los medios ambientes químicos o físicos proporcionados por los alrededores del concreto. Estas no-uniformidades bajo ciertas condiciones específicas pueden producir diferencias de potencial significativas en el resultado de la corrosión.

Aunque un potencial para la corrosión electroquímica pueda existir a causa de las no-uniformidades del acero en concreto (sitios activos), la corrosión es normalmente prevenida por un "pasivamiento" debido a la formación de una película de óxido de hierro sobre la superficie del acero en presencia de humedad, oxígeno y productos solubles alcalinos formados durante la hidratación del cemento. El principal producto soluble es el hidróxido de calcio Ca(OH)_2 y la alcalinidad inicial del concreto por lo menos es la cal saturada (pH alrededor de 12.4 dependiendo de la temperatura). Además, las aparentes pequeñas cantidades de óxidos de sodio y potasio en cementos incrementan la alcalinidad de los concretos.

Existen dos mecanismos generales por los cuales el medio ambiente altamente alcalino acompañado del efecto pasivante puede ser destruido.

1) Reducción de la alcalinidad por neutralización de las sustancias alcalinas con CO_2 u otros minerales ácidos, y 2) por la acción electroquímica involucrando iones cloruro en presencia de oxígeno.

La reducción de la alcalinidad por disolución con agua, es un proceso obvio. La reducción por reacción con dióxido de carbono (CO_2) presente tanto en el aire como disuelto en el agua, involucran reacciones de neutralización con los hidróxidos de sodio y potasio y subsiguientemente el hidróxido de calcio y los silicatos de calcio, etc. en el caso de la pasta de cemento Portland.

Este proceso de Carbonatación aunque progresa lentamente puede penetrar en el concreto a una profundidad de 1/4 ó 1 ó más pulgadas [11,12] (dependiendo de la calidad del concreto y otros factores).

4.3. FACTORES QUE AFECTAN A LA CORROSION DEL ACERO EN CONCRETO.

Como mencionamos anteriormente, tienen que existir un conjunto de factores que propicien el rompimiento de la capa pasiva y por lo tanto el inicio al proceso de corrosión del acero embebido en concreto.

Miranda y Walter [13], hacen mención de dos tipos de factores que hacen que se desarrolle o acelere el proceso de corrosión, estos son los llamados factores desencadenantes y acelerantes de la corrosión.

Dentro de los factores desencadenantes de la corrosión se encuentran aquellos que son capaces de generar zonas de diferencia de potencial sobre el acero, de tal modo que se pueda romper la capa pasiva que se forma sobre el acero, estos son:

- Cantidad crítica de O₂ y humedad.
- La presencia de iones despasivantes como son: Cl⁻, (SO₄)²⁻, y S²⁻
- Defectos superficiales del acero.
- Disminución del pH o aereación superficial.
- Corrientes parásitas.
- Pilas galvánicas.

Los factores acelerantes de la corrosión se caracterizan porque no son capaces de romper la capa pasiva de óxidos protectores del acero, pero influyen notablemente en la velocidad de corrosión del acero; algunos de estos factores son los siguientes:

- Una mayor cantidad de O₂ y humedad.
- La presencia de adiciones (puzolanas y escorias) que reduzcan la reserva alcalina de los cementos.

Los factores desencadenantes y acelerantes de la corrosión son necesarios para que ésta se produzca y desafortunadamente siempre se presentan juntos.

En este trabajo sólo mencionaremos algunos de los más importantes, aunque cabe mencionar que no son los únicos y que además pueden o no tener influencia en el proceso de corrosión del acero, dependiendo como ya mencionamos de la composición física y química del concreto, tipo de acero, y del medio de servicio de la estructura de concreto (medio ambiente).

4.3.1. CALIDAD DEL CONCRETO

La más importante característica del concreto con respecto a la corrosión es la permeabilidad, debido a que el concreto actúa como una barrera física contra los agentes agresivos del medio ambiente. Por tanto, existe una relación entre la permeabilidad y la porosidad (la porosidad total es proporcional a la relación agua-cemento).

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

El efecto de la relación agua-cemento de pastas bien curadas es mostrado en la figura 4.3.1.a.

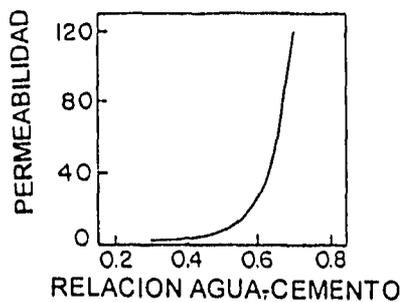


Figura 4.3.1.a Efecto de la relación agua-cemento sobre la permeabilidad de pastas hidratadas (E-12 cm/seg)

Un adecuado curado del concreto es también muy importante pero no siempre apreciado. La tabla 4.3.1.b. muestra los efectos de la duración del curado sobre la permeabilidad de las pastas de cemento Portland [14].

Días de curado	Coefficiente de permeabilidad
Pasta fresca	1,150,000,000
1	36,300,000
2	2,050,000
3	191,000
4	23,000
5	5,900
7	1,380
12	195
24	46

Tabla 4.3.1.b Relación de la permeabilidad con la hidratación del cemento

El efecto del curado sobre la permeabilidad del concreto es cuantitativamente similar, dado que la permeabilidad del concreto es también afectada por la evaporación, permeabilidad de los agregados, grado apropiado de consolidación, es decir que tenga una buena compactación, etc.

La importancia de la relación agua-cemento sobre la difusividad del cloruro dentro de las pastas de cemento Portland es mostrada en la figura 4.3.1.c. Incrementando la duración del curado podría reducirse la velocidad subsecuente de la penetración de cloruros.

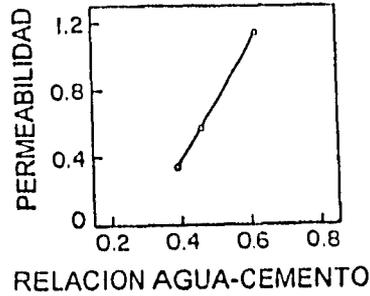


Figura 4.3.1.c Efecto de la relación agua-cemento sobre la permeabilidad de pastas hidratadas en presencia de iones cloruros.

4.3.2. ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO DEL ACERO.

Se recomienda un espesor mínimo de dos pulgadas de recubrimiento sobre el acero, ya que en estudios anteriores de difusión de O_2 a través del concreto y mortero, se observa que apartir de este espesor el flujo de O_2 ya no cambia, como puede verse en la figura 4.3.2. a [13].

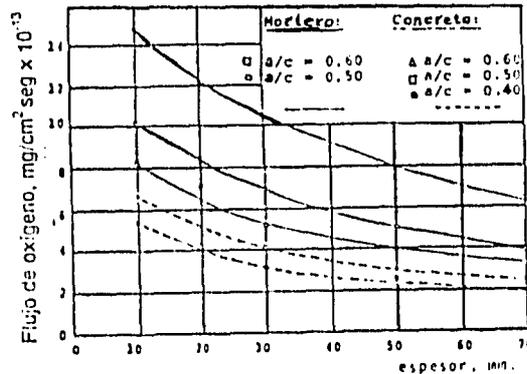


Figura 4.3.2.a Efecto de la relación agua-cemento y del espesor del recubrimiento sobre la difusión de oxígeno a través de morteros y concretos

También la difusión de O_2 se ve afectada por el grado y forma de saturación del concreto con agua, ya que la corrosión del acero aumenta en estructuras expuestas a períodos de secado y mojado, en cambio la velocidad de corrosión del acero es muy pequeña en concretos continuamente saturados con agua.

Así mismo, la difusión de Cl^- y de CO_2 se ve afectada por la relación agua-cemento y curado como se muestra en la figura 3.3.2.b. En las pastas de cemento, la difusión del cloruro está acompañada de adsorciones físicas y uniones químicas que reducen la concentración del ion cloruro durante la difusión dentro del concreto.

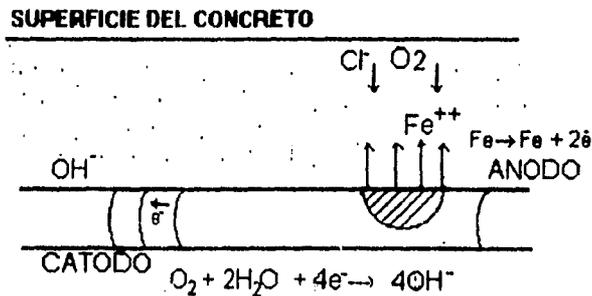


Figura 3.3.2.b Representación esquemática de la corrosión de un concreto.

4.3.3. TIPOS DE CEMENTOS.

Aunque la composición y tipo pueden afectar la corrosión, ésta se ve reducida ante la calidad del concreto. El contenido del aluminato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$ o en forma abreviada C_3A) del cemento afecta la tendencia hacia la

corrosión, pero el uso de cementos teniendo un alto contenido de C_3A no garantiza un desempeño satisfactorio.

Un cemento con un alto contenido de alcali parecería ofrecer ventajas debido a la inherente alcalinidad suministrada. Sin embargo, otros factores pueden mitigar tales consideraciones. El contenido real de C_3A puede ser diferente a los calculados, el grado al cual el total de alcali presente es con facilidad soluble, puede no coincidir entre cementos, la fineza y el contenido de sulfato del cemento y otros factores pueden influenciar la permeabilidad de la pasta y concreto.

En general es observado que los cementos ricos en C_3A proporcionan una gran protección contra la corrosión del acero de refuerzo.

El uso de cementos mezclados (puzolánicos o escorias de alto horno) pueden bajo ciertas circunstancias ser perjudiciales por la reducción en la alcalinidad proporcionada; además debe cuidarse muy bien la calidad y origen de estas condiciones, ya que se sabe de casos de corrosión acelerada al usar cemento puzolánico.

Los cementos que contienen escorias de alto horno también pueden tener influencia sobre el proceso de corrosión del acero de refuerzo, dado que si las escorias contienen más del 1% S^{2-} , pueden ser causa de corrosión del refuerzo.

Gouda y otros [15], usaron la Técnica de Polarización Galvanostática en varias escorias de alto horno en pastas de cementos, comparando sus resultados obtenidos con el cemento Portland normal. Encontraron que en escorias finamente trituradas aumenta la resistencia a la corrosión para relaciones agua-cemento de 0.25 y 0.40.

El uso de cal (20%) no tiene un comportamiento significativo en la corrosión del acero debido al hecho de que en ausencia de iones agresivos, el valor del pH es el factor más importante en la pasivación del acero

(especialmente entre pH 10 a 13.5). Así se puede ver que el valor de pH en la fase acuosa de la pasta del cemento no aumenta con la adición de cal debido a que la saturación de la cal es establecida sin la adición de cal. Por otro lado, la adición de yeso afecta el comportamiento del acero. Este comportamiento puede ser explicado sobre la base que el ion $(SO_4)^{2-}$ es agresivo y está presente a una concentración que altera la pasivación del acero. En conclusión, encontraron que las pastas de cemento conteniendo escorias trituradas de alto horno toleran considerablemente una alta concentración de $CaCl_2$ a diferencia de otras pastas. Esto puede ser explicado porque las pastas de cemento son menos permeables y contienen una alta concentración de hidróxido de calcio libre.

Por otro lado, se ha observado que la fase $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) 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 lo cual se agrega $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ al clínker durante la fabricación del cemento.

El yeso forma una cubierta de ettringita [16], alrededor de los granos de aluminato tricálcico, con lo cual retarda su reactividad. Sin embargo, el $CaCl_2$ puede formar productos insolubles con aluminatos en el cemento, siendo el más común el llamado sal de Friedel: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot xH_2O$.

La combinación del $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) con los cloruros es frecuentemente referida como benéfica, ya que reduce la velocidad de penetración de los cloruros en el concreto; Gjorv [17], menciona que no pueden esperarse enlaces químicos de los cloruros penetrantes si el $3CaO \cdot Al_2O_3$ es menor al 8.6% del porcentaje del cemento, y que para largas exposiciones de cloruros el tipo de cemento tiene una mayor influencia en la penetración de cloruros, mientras que en periodos cortos de exposición la relación agua-cemento tiene un efecto limitante principalmente sobre la capa superficial del concreto.

4.3.4. INHIBIDORES

Numerosos aditivos químicos tanto orgánicos como inorgánicos, han sido usados como inhibidores específicos de la corrosión del acero [13-15]. Algunos de los aditivos pueden retardar el endurecimiento del concreto o ser perjudiciales posteriormente en la resistencia. Entre otros, los compuestos inorgánicos reportados son dicromato de potasio, cloruro estanoso, cinc y cromato de plomo, hipofosfito de calcio y nitrito de sodio. Los inhibidores orgánicos incluyen al benzoato de sodio, etil anilina y mercaptobenzotiazol. El nitrito de sodio se ha usado con aparente efectividad en Europa.

4.3.5 ALCALINIDAD Y CONCENTRACION DE CLORUROS.

La alta alcalinidad de los medios ambientes químicos normalmente presentes en el concreto protegen al acero embebido en concreto debido a la formación de una película protectora de óxidos sobre la superficie del acero [18].

La integridad y la calidad protectora de esta película depende de la alcalinidad ó pH de la solución en los poros del concreto. El acero en concreto llega a ser más susceptible a la corrosión cuando la alcalinidad es reducida (por Carbonatación) o cuando iones cloruro están presentes en la intercara acero/pasta.

Si los cloruros son agregados en el amasado pueden combinarse con el aluminato tricálcico (C_3A), y en parte, con la fase ferrítica de los cementos para formar la llamada sal de Friedel, del tipo $(Al,Fe)_2O_3 \cdot Cl_2Ca \cdot 10H_2O$ que hace que no todos los cloruros agregados sean agresivos, ya que los que quedan combinados en esta forma no provocan corrosión.

El límite de los cloruros por debajo del cual la corrosión no se produce es dado por la relación [9,19]. Ver Figura 4.3.5.a.

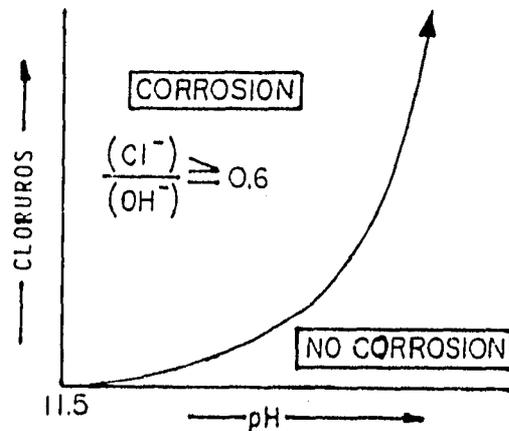


Figura 4.3.5.a Relación entre los cloruros y pH en la fase líquida y la corrosión del hierro.

Algunos autores [20], han reportado que el límite puede ser detectado por los potenciales de media celda más nobles, medidos contra un electrodo de referencia (principalmente SCE y Cu/CuSO₄).

Los cloruros pueden ser introducidos en el cemento fresco por el uso de agregados en los poros conteniendo cloruros, tales como sales para deshielo. También por el uso de aceleradores del curado (ej. CaCl₂), y a partir del medio ambiente, sales para deshielo, agua de mar, etc.

La reacción de los cloruros con la fase sulfoaluminato tricálcico hidratado en la pasta produce un compuesto correspondiente de cloro-aluminato tricálcico. Monfore y Verbeck [21], indican que del 75% al 90% de los cloruros están presentes en el compuesto de cloro-aluminato, la cantidad depende de la

cantidad total de cloruros presentes, del contenido del C_3A y del grado de hidratación del cemento. Los efectos del C_3A y la duración del curado sobre la concentración del $CaCl_2$ en solución se muestran en la figura 4.3.5.b. Además de que los cloruros pueden estar presentes en el concreto como cloruros solubles en agua o estar químicamente combinados con las fases presentes del concreto, como se mencionó anteriormente. Los cloruros solubles inducen a la corrosión, mientras que los combinados tienen poco efecto sobre el proceso.

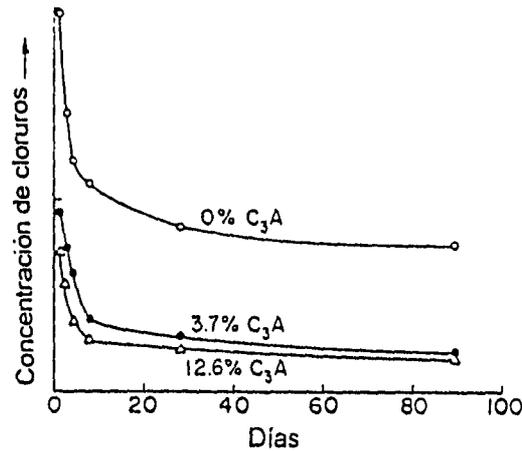


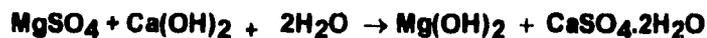
Figura 4.3.5.b. La concentración de cloruros en la solución decrece con el tiempo de hidratación y con el incremento del contenido del C_3A del cemento.

La adición de cloruro en el concreto tiene un efecto puntual sobre la corrosión del acero dependiendo fuertemente del tipo de catión [22]. El $CaCl_2$ tiene un efecto mucho más peligroso que el $NaCl$ o que el KCl . Este efecto se presenta debido a una combinación de la estructura aspera del poro y una disminución en el pH de la solución de los poros.

4.3.6 SULFATACION.

Los sulfatos presentes en la tierra, agua subterránea y agua de mar, son conocidos como una causa de deterioración del concreto y de la corrosión del acero de refuerzo [23]. Estos reaccionan con el aluminato tricálcico y con la cal del cemento Portland de los concretos.

El producto de reacción (Ettringite) incrementa el volumen y causa una expansión y rompimiento de la matriz. Cuando el concreto está en contacto con soluciones de sulfato de magnesio el valor de pH decrece significativamente y causa corrosión generalizada. De acuerdo a la siguiente reacción, existe un intercambio entre el ion calcio y el ion magnesio en el agua formando $Mg(OH)_2$ (brucita) insoluble, con la reducción subsecuente en la concentración de iones oxhidrilo.



La formación de precipitados de brucita causa la penetración de iones magnesio dentro del concreto los cuales son confinados en una zona delgada exterior cerca de la superficie.

La velocidad de ataque por agua en presencia de sulfatos depende de la facilidad con la cual el agua puede penetrar al concreto y de la composición química del concreto. Por lo tanto un concreto bien compactado con baja permeabilidad será mucho más resistente a la filtración por agua en presencia de sulfatos, que el concreto pobre en cemento.

La velocidad de corrosión del acero de refuerzo es también influenciada por la composición del cemento empleado [24,25].

La utilización de Técnicas como la Impedancia Electroquímica (EIS) han tenido gran empleo sobre todo para conocer el grado de carbonatación sufrida por las estructuras de concreto expuestas a agentes agresivos como los son en este caso los sulfatos.

5. CARBONATACION

5.1. CARBONATACION DEL CONCRETO.

El concreto proporciona al acero una protección de doble naturaleza. Por un lado, es una barrera física que lo aísla del medio ambiente, y por otro el líquido encerrado en los poros del concreto es un electrolito que lo pasiva en forma duradera.

Las soluciones del poro de esta manera tienen una muy alta concentración de hidróxidos, que también pueden ser expresado como un alto valor de pH debido a la presencia de óxidos alcalinos, como: CaO, Na₂O y K₂O [19].

La acción de los agentes atmosféricos sobre la superficie del concreto pueden reducir su alcalinidad. Los responsables de este fenómeno son los constituyentes ácidos de la atmósfera, particularmente el CO₂ y el SO₂.

La parte esencial del proceso la desempeña el CO₂, por lo que de aquí se desprende el nombre de carbonatación. Lo más característico de este proceso es la aparición de una estrecha banda que separa dos zonas con valores de pH muy diferentes, por lo general una de pH < 9 y otra de pH > 12 [26]. La consecuencia inmediata es que las armaduras pasan del estado pasivo, para unas condiciones de potencial-pH como las representadas por el punto P de la figura. 5.1.a, a la zona de corrosión del diagrama de Pourbaix.

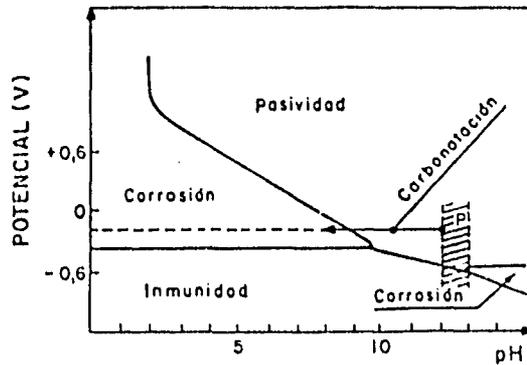
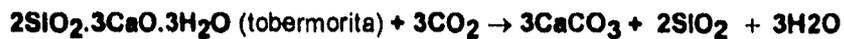
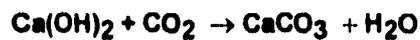


Figura 5.1.a Condiciones teóricas de corrosión, inmunidad y pasivación del sistema hierro-agua a 25 °C.

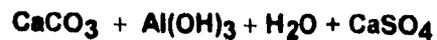
Venuat y Alexandre [26], proponen para el proceso de carbonatación de los cementos Portland las reacciones principales siguientes:



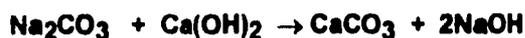
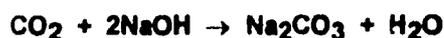
dando lugar los aluminatos a:



y los sulfoaluminatos, a las mismas sustancias más sulfato de calcio.



La carbonatación propuesta por SCHIESSI [18] abarca por otra parte, a los productos de hidratación del cemento, esto es la pasta; mientras que por otra, la carbonatación de la solución poro (compuesta por KOH, NaOH y prácticamente libre de iones Ca^{2+}).



Los compuestos de $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ provienen del gel del cemento y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es la cal producida durante el proceso de hidratación del cemento.

Afortunadamente la carbonatación es un proceso lento que sólo se hace patente después de años ó decenios, en el cual hay que distinguir:

1. Un proceso químico consistente en la reacción del CO_2 con el hidróxido cálcico de la solución contenida en los poros del concreto y/o con los componentes hidratados del mismo.
2. La difusión del CO_2 a través del concreto ya carbonatado.
3. La difusión de agua formada en la primera etapa.

La etapa 1 ocurre muy rápidamente y son las etapas 2 y 3 las que determinan la velocidad de avance de la carbonatación.

Dado que los procesos de difusión tienen lugar en los poros del concreto, es evidente la importancia del volumen ocupado por los mismos. Dentro del margen práctico de relaciones agua-cemento (0.4-0.7), siempre existe en el concreto más agua que la que se puede combinar químicamente con el cemento y es conocido que esto determina la porosidad del concreto fraguado, lo que a su vez condiciona la resistencia del mismo a la carbonatación.

La experiencia muestra que es posible producir un concreto prácticamente no-carbonatable recurriendo a relaciones agua-cemento muy bajas. Sobre el proceso influyen también otros factores internos pero en general, puede afirmarse que el proceso de la carbonatación está determinado más por la porosidad del concreto que por su composición.

Aparte de los factores internos, la carbonatación depende también de las variables del medio externo, esencialmente de la humedad, adquiriendo un desarrollo máximo para humedades medias del orden del 50%, siendo su avance extremadamente lento cuando los poros del concreto están llenos de agua. No obstante para que la carbonatación tenga lugar se necesita exige un mínimo de humedad puesto que la reacción (etapa 1) presupone la presencia de agua; sin embargo es dudoso que en la práctica se presente realmente esta limitación.

Una vez conocidas las variables que dan lugar al proceso de carbonatación y del efecto que tiene sobre la alcalinidad de la solución en los poros del concreto, se plantea la cuestión de que puede ser o no considerada como una causa suficiente para que se produzca la corrosión, a lo que se debe contestar negativamente, dado que en la práctica se encuentra que en un ambiente interior seco no se producen, por lo regular, daños aunque el recubrimiento de concreto esté carbonatado. Los casos característicos de

corrosión de concretos están asociados con la carbonatación de concretos húmedos.

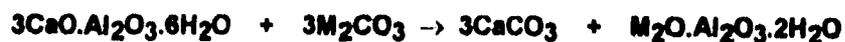
Existen diversos métodos para determinar la capa carbonatada del concreto, siendo la observación microscópica la más exacta [11]. Se utiliza una solución de 2% de Fenolftaleína en alcohol etílico que hacen visibles la zona entre el concreto carbonatado y el concreto no-carbonatado debido al cambio de pH, la capa carbonatada aparece incolora, mientras que la no-carbonatada se colorea fuertemente de rojo.

5.2. CARBONATACION DEL CEMENTO DE ALTA ALUMINA.

Los cementos de alta alúmina pueden carbonatarse en presencia de humedad y dióxido de carbono, con un incremento en la resistencia cercano al 30%.

La cinética de la velocidad de carbonatación de los cementos de alta alúmina en presencia y en ausencia de iones alcalinos, asociaciones químicas, y cambios mineralógicos ha sido determinada por los estudios sobre el efecto en soluciones de carbonatos alcalinos y sobre concretos de cementos de alta alúmina (HAC/L). La carbonatación de los cementos de alta alúmina involucra la descomposición de varios aluminatos hidratados de calcio como por ejemplo el C_3AH_6 y CAH_{10} .

El $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (representado como C_3AH_6) en presencia de carbonatos alcalinos (sodio, potasio y litio) y dióxido de carbono atmosférico da:



R.D. Blenkinsop, y otros [27]. encontraron que la velocidad de reacción está determinada por la rápida formación del carbonato de calcio y por la lenta precipitación de la alumina hidratada. La velocidad de reacción en las etapas iniciales de la carbonatación de los cementos de alta alumina es similar en la presencia de iones sodio, potasio y litio, en las etapas posteriores son más grandes en presencia de iones sodio, intermedia para los iones potasio y baja para los iones litio.

En otra clase de cementos de alta alumina descritos por HAC/L la carbonatación ocurre en forma similar al C_3AH_6 , encontrando que se necesitarían arriba de las 100 hrs. de exposición en una solución de carbonato de sodio para completar la carbonatación, la razón de esto radica en la naturaleza (composición) ó en el arreglo físico del cemento.

La velocidad de desaparición del C_3AH_6 en HAC/L es la misma para carbonato de litio, carbonato de potasio y carbonato de sodio; sin embargo la proporción del carbonato de calcio derivada apartir de esta aparente desaparición, se incrementa en el orden siguiente: iones potasio, sodio, y por último iones litio. Además hay evidencia de que en las etapas finales de la carbonatación la reacción decrece en el orden del carbonato de sodio, carbonato de potasio, y por último el carbonato de litio aunque éste no siempre proceda completamente.

El cambio de las concentraciones finales del carbonato de calcio formado apartir del HAC/L es asociado con los radios iónicos efectivos del ion litio solvatado el cual reduce la movilidad y la reacción con otras fases del calcio. En contraste el carbonato de sodio promueve más fácilmente las reacciones con el CAH10 residual ó con los aluminatos de calcio no-hidratados.

Por otra parte R.D.Blenkinson y otros [28], estudiaron la velocidad de penetración en cilindros de cementos de alta alúmina, encontrando que para soluciones de 0.1M de carbonato de sodio se obtiene la mayor velocidad de penetración de la carbonatación, no así para diferentes concentraciones de esta solución, lo que indica que la porosidad de las pastas de cementos hidratados es el factor controlante.

6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

6.1 DEFINICION.

La impedancia faradaica es un equivalente en corriente alterna a la resistencia definida en los circuitos de corriente continua [6, 29-31].

En forma generalizada al aplicar al electrodo un voltaje senoidal

$$V(t) = V_m \cdot \text{Sen } \omega t$$

de amplitud suficientemente pequeña, la respuesta en corriente es también senoidal

$$i(t) = I_m \cdot \text{sen}(\omega t + \theta)$$

y de igual frecuencia ($f = \omega/2\pi$) que el voltaje aplicado, donde θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, que para el comportamiento simplemente resistivo vale cero y para el caso de condensadores o inductores existirá cierto defasamiento entre el voltaje aplicado y la corriente resultante (reactancia capacitiva o reactancia inductiva).

La impedancia se define como el número complejo Z con componentes reales e imaginarios, definidas como un vector de módulo $|Z|$ y ángulo de fase $\theta(\omega)$.

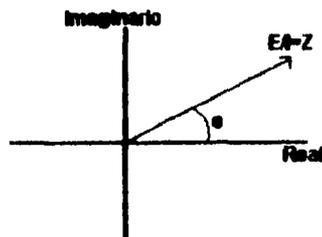
$$|Z(\omega)| = V_m / I_m$$

donde $\omega = 2\pi f$ (frecuencia angular).

En notación de número complejo, se puede describir de la siguiente manera:

$$Z = Z' + j Z''$$

donde $Z' = Z \cos\theta$, y $Z'' = Z \sin\theta$



6.1.a Representación de la impedancia como vector en el plano complejo

El objetivo de esta técnica es medir la impedancia Z como una función de la frecuencia para derivar la velocidad de corrosión ó un mecanismo de información de los valores obtenidos [31]. El uso de circuitos análogos simples para modelar la respuesta es uno de los métodos para llevar acabo esta meta.

La señal incitadora debe ser suficientemente pequeña 10mV (0.08VRMS), entonces la respuesta medida puede ser modelable mediante un orden lineal de resistores, condensadores e inductores como se muestra a continuación:

Elemento	Ecuación
Resistencia	$Z = R$
Condensador	$Z = 1 / (j\omega C) = 1/2\pi fC$
Inductor	$Z = j\omega L = 2\pi fL$

Estas ecuaciones muestran que una resistencia tiene una contribución solamente real, independientemente de la frecuencia, mientras que el condensador y el inductor tienen contribuciones netamente imaginarias.

La utilidad del método de impedancia para medir velocidad de corrosión en sistemas complicados se puede considerar para el caso en el que hay considerable capacidad eléctrica interfacial y resistencia del electrolito (un caso común en concreto).

6.2. ANÁLISIS DE LA RESPUESTA DE FRECUENCIA

La técnica de impedancia proporciona diferentes respuestas al hacer pasar una corriente alterna. La impedancia a una frecuencia dada se puede simbolizar por medio de un punto ubicado en la extremidad de un vector por tanto, en mediciones a bajas frecuencias se pueden representar por un conjunto de puntos en el plano complejo. Los diagramas más empleados en el análisis de Impedancia son los siguientes:

A) Diagrama de Nyquist: En este Diagrama se representa la parte real contra la parte imaginaria de la impedancia. En general, son curvas semicirculares como se muestra en la figura 6.2.a. Actualmente se pueden realizar barridos en

frecuencia bastante amplias ($10^6 - 10^{-4}$ Hz) para poder observar la tendencia de éste.



Figura 6.2.a Diagrama de Nyquist

B) Diagrama de Bode: En esta representación se varía el logaritmo de la frecuencia contra el logaritmo del módulo de la impedancia. La presencia de resistencias provoca la formación de mesetas horizontales mientras que pendientes negativas indican la presencia de condensadores y a veces las pendientes positivas inductores. Generalmente estos diagramas tienen la forma de "S" invertida cuando hay ausencia de inductancias en el sistema. figura 6.2.b.

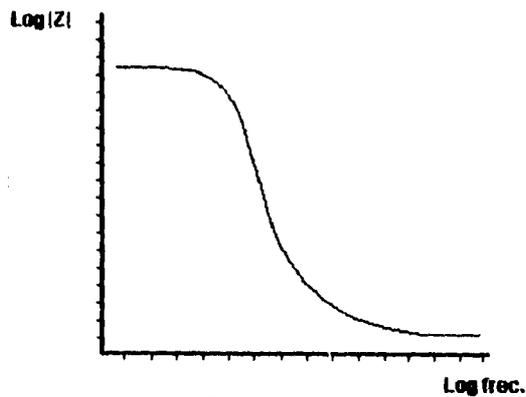


Figura 6.2.b Diagrama de Bode.

C) Diagrama de fase: Este diagrama representa la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo de la frecuencia. Obteniéndose una curva con máximos que indican la presencia de inductancias y mínimos de capacitancias. figura 6.2.c.

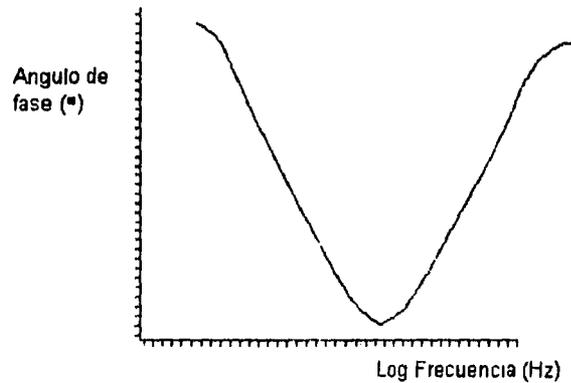


Figura 6.2.c. Diagrama de fase

6.3 FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA SENOIDAL.

Conociendo la relación que existe entre una perturbación y su respuesta a un sistema dinámico, se puede deducir una relación entrada-salida para el mismo sistema en el dominio de Laplace denominada función de transferencia [29].

Esta función se simboliza como $G(s)$, la cual en un sistema lineal es el cociente entre la transformada de Laplace de la variable de salida y la transformada de Laplace de la variable de entrada, considerando nulas las condiciones iniciales. Ver figura 6.3.a.

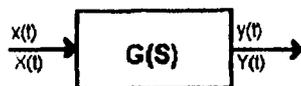


Figura 6.3 a Función de transferencia en un sistema lineal

Así, la función de transferencia será:

$$G(s) = V(s) / I(s)$$

Donde, la variable imaginaria s es igual a $j\omega$; siendo $j\omega$.

Por lo tanto $G(s)$ coincide para cualquier sistema con la impedancia compleja $Z(\omega)$ conocida también como función de transferencia senoidal. El procedimiento que emplea directamente el concepto de impedancia equivalente nos permite obtener en forma sencilla la función de transferencia senoidal en un circuito eléctrico. De esta manera no es necesario el plantamiento de sus ecuaciones diferenciales ni la transformada de Laplace correspondiente, utilizando la función de impedancia compleja podemos representar fácilmente la respuesta de un sistema físico sencillo.

6.4. CONCEPTO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

Una de las grandes ventajas de la Técnica de Impedancia Electroquímica (EIS) es que se puede hacer una analogía de elementos de un circuito eléctrico para apreciar la variación de la Impedancia con respecto a la frecuencia, de tal manera que se comportan de manera similar al electrodo que se corroe.

Randles propuso un circuito eléctrico equivalente que consistió de dos partes: la primera de un elemento simple a la que se le atribuye la resistencia de la solución R_{Ω} . La segunda parte se conoce como un elemento complejo, el cual consta de una combinación en paralelo de un elemento C_{dl} que se le atribuye la capacitancia de la doble capa electroquímica y R_t que es la resistencia a la transferencia de carga. Esta segunda parte representa la interfase de corrosión, la cual determina la velocidad de la reacción de corrosión como una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie [29,31]. Figura 6.4.a

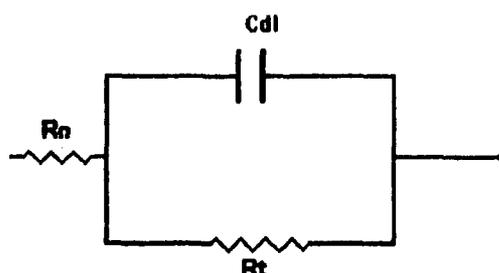


Figura 6.4.a Circuito Equivalente de Randles

Este modelo ha tenido una gran aplicación en varios sistemas electroquímicos (incluyendo al concreto). R_t y C_{dl} como mencionamos anteriormente representan la interfase de corrosión, que en un sistema controlado por activación es la cantidad medida por la técnica de R_p . Por ejemplo R_t es equivalente a R_p . Esto puede ser usado en la ecuación de Stern-Geary [29,31], para calcular la densidad de corriente de corrosión de acuerdo a la ecuación:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_t} \right)$$

ecuación 6.4.1

donde:

β_a = Pendiente anódica de Tafel

β_c = Pendiente catódica de Tafel

El comportamiento de los circuitos equivalentes, en términos de una gráfica de Nyquist (o respuesta en frecuencia) es mostrado en la figura 6.4.b.

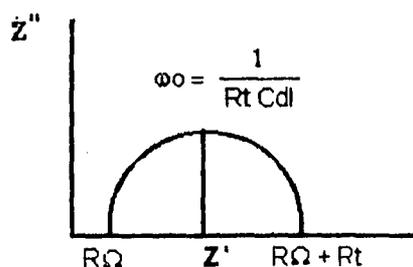


Figura 6.4.b. Diagrama de Nyquist representativo de los parámetros del circuito de Randles.

La intercepción con el eje horizontal (abcisas) representa la parte real de la celda de Impedancia, por ejemplo el componente resistivo, y el eje vertical (ordenadas) el componente imaginario, por ejemplo la reactancia capacitiva.

A frecuencia altas, típicamente a mayores de 10 KHz, el condensador Cdl conduce fácilmente, y efectivamente fuera de Rt, sólo el efecto de la resistencia de la solución y la capa permanecen.

Este punto marca la intercepción del lado izquierdo del semi-círculo y es el punto obtenido usando un puente conductor. Al ir decreciendo la frecuencia, Cdl conduce cada vez menos, y la respuesta sigue un semicírculo.

A frecuencia bajas por ejemplo a frecuencia cero o corriente directa (D.C). es aproximada, el condensador deja de conducir y la celda de Impedancia llega a ser la suma de $R_{\Omega} + R_t$ es apartir de un diagrama de Bode. Figura 6.4.c.

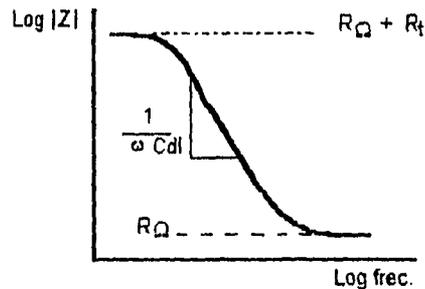


Figura 6.4.c. Diagrama de Bode representativo de los parámetros del circuito de Randles.

R_{Ω} (ohms) se lee directamente de las mesetas formadas a frecuencias altas, y a frecuencia bajas de la meseta que corresponde a la suma de $R_{\Omega} + R_t$ (ohms). La capacitancia se obtiene por la extrapolación de la sección no-horizontal de la curva hasta $\omega=1$, en donde se lee el valor recíproco de C (en Farads):

El efecto de la difusión [31]. Cuando en un sistema influyen los procesos de transferencia de masa es necesario agregar un elemento W (Impedancia de Warburg) al circuito de Randles para detallar información acerca de este proceso.

Este parámetro adicional W, está relacionado por ejemplo a la difusión de oxígeno en el concreto, en el diagrama eléctrico es puesto en serie con R_t , como se muestra en la figura 6.4.d.

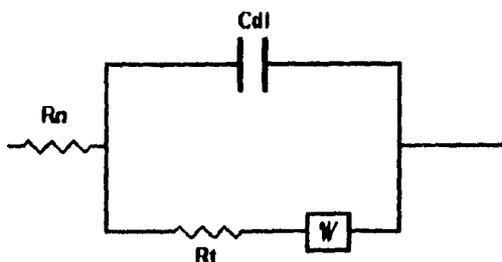


Figura 6.4.d Circuito Equivalente tipo Randles incluyendo un componente de Impedancia Warburg

Este elemento Warburg describe la Impedancia de los procesos de concentración y difusión. La Impedancia Warburg tiene la forma de número complejo de:

$$W = \sigma / \sqrt{\omega} - j\sigma / \sqrt{\omega}$$

Esta ecuación implica a que a cualquier frecuencia ω , la parte real e imaginaria de la Impedancia warburg son iguales y proporcionales a $1/\sqrt{2}$ siendo σ el coeficiente de warburg. En un diagrama de Nyquist, el proceso de transporte de masa que involucra difusión ionica es representada por una línea recta a 45° de los ejes formados con esta recta, a altas frecuencias el término $1/\sqrt{2}$ es pequeño; consecuentemente esto es observado a bajas frecuencias, como se muestra en la figura 6.4.e.

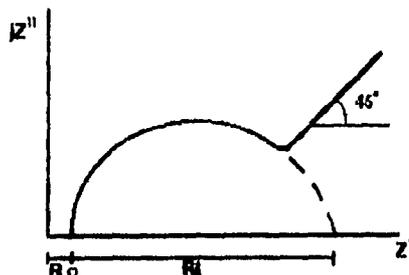


Figura 6.4.e Respuesta en la técnica EIS a un circuito equivalente tipo Randles incluyendo un componente Warburg.

Cabe hacer notar que las tendencias de los diagramas pueden variar de acuerdo a las situaciones experimentales para cada sistema electroquímico en estudio.

6.4.1. MODELO DE UN ELECTRODO PROVISTO DE CAPAS PROTECTORAS.

Este modelo tiene una gran aplicación en sistemas con recubrimientos protectores, por ejemplo en pinturas [32]. Este modelo se caracteriza por la adición de una capacitancia y una resistencia, como lo muestra la figura 6.4.1.a.

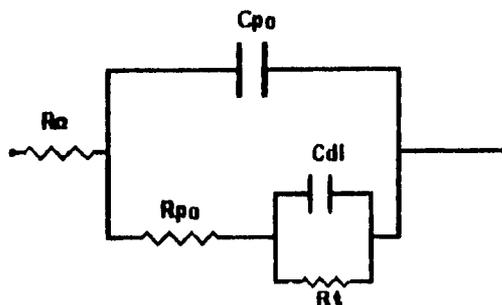


Figura 6.4.1.a Modelo de un circuito equivalente de un electrodo cubierto por una capa superficial de óxidos.

La descripción de los elementos de este modelo son los mismos al circuito equivalente descrito por Randles, a excepción de que se tiene en paralelo una resistencia atribuida a los poros de la película R_p , y una capacitancia C_p en serie, que se atribuye a la capacitancia de los poros de la película protectora.

C.H. Tsai y F. Mansfeld [33], aplicaron un modelo semejante a un sistema de nueve aceros recubiertos por un polímero, obteniendo las siguientes conclusiones.

Demostraron la utilidad de la técnica de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la degradación del recubrimiento para los nueve sistemas. La velocidad de captación de agua determinada en las primeras etapas de exposición a partir de la velocidad de cambio de C_p , fué usada como un indicador a largo plazo del desarrollo del recubrimiento.

La técnica de EIS es una herramienta sensible en el estudio de los defectos locales dentro de el recubrimiento como un resultado de vías conductivas caracterizadas por R_p . Los procesos de corrosión en la intercara metal-recubrimiento fueron evaluadas en el intervalo de bajas frecuencias por R_p y C_d

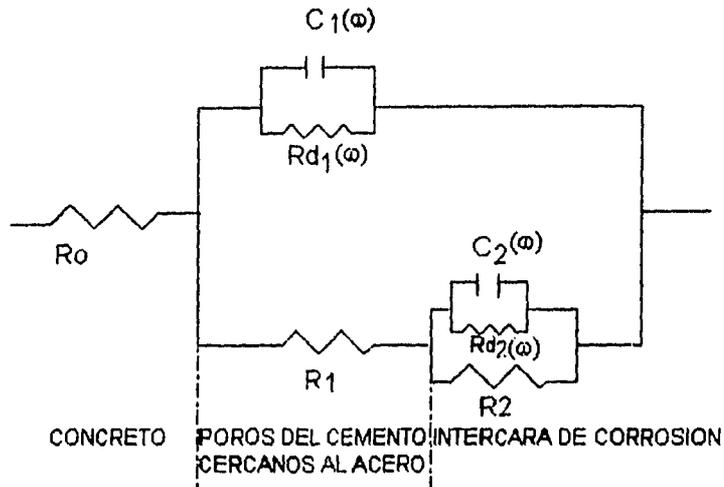
El uso de parámetros como la frecuencia de quiebra (F_b), la frecuencia mínima (f_{min}), el ángulo de fase mínimo (ϕ_{min}) y las relaciones R_1 y R_2 , fueron útiles para la determinación cuantitativa del desempeño del recubrimiento sin el análisis riguroso de los datos de Impedancia Electroquímica. Además, de que ayudan a reducir grandemente el período de medición y por lo tanto podrían ser usados en el diseño de aparatos comerciales para las pruebas de campo de recubrimientos protectores.

Cuando consideramos el uso de F_b para evaluar el desempeño del recubrimiento debe considerarse la constante dieléctrica (ϵ), la resistividad (ρ), y la relación de deslaminación (D). Las cuales son probablemente cambiadas con el tiempo de exposición. La pregunta de que si el incremento de F_b ó la disminución de R_{po} con el tiempo de exposición fue causado por los cambios de ρ , D ó por ambos se puede contestar basándonos en la dependencia del tiempo del ϕ_{min} ó F_b/f_{min} , la cual depende únicamente de la relación de deslaminación.

L.Dhovibi-Hachani, A. Raharinaivo, E. Triki y C. Fiaud [24], Investigaron los daños sufridos en concretos debido a la acción de sulfatos y su carbonatación.

Utilizaron dos tipos de cementos Portland; uno con una alta resistencia al ataque de sulfatos y el otro un cemento normal.

Los resultados obtenidos fueron interpretados apartir del siguiente modelo, Figura 6.4.1.b. Este modelo incluye la resistencia del concreto, las partes de Impedancia correspondientes a los productos formados en los poros del cemento cercanos al acero, y la Impedancia de la intercara acero-concreto.



6.4.1.b Circuito equivalente para la Impedancia Electroquímica del acero en concreto.

de acuerdo a este modelo, la Impedancia Electroquímica del acero en el concreto (Z) es dada por la siguiente ecuación 6.4.1.1.

$$\frac{1}{Z - R_0} = \frac{1}{R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + \frac{1}{Z_{d2}}}} + \frac{1}{Z_{d1}(\omega)}$$

ecuación 6.4.1.1.

donde $\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia sobre la señal aplicada, $Z_{di}(\omega)$ son partes de dispersión.

R_0 es la resistencia del concreto, R_1 es la resistencia de la capa cerrada a la barra de acero, R_2 es la resistencia de la intercara acero-concreto.

Las partes de dispersión de la Impedancia corresponden a la porosidad del cemento, que resulta en una heterogeneidad de los productos de distribución.

Los parámetros α_1 , que está relacionado con la presencia de ettriengita en concreto, y α_2 que está relacionado con la homogeneidad de la capa de óxidos formada sobre el acero, describen tal dispersión.

Para un arco dado a bajas frecuencias, parte de la dispersión de la impedancia Z_{di} obedece a: Ecuación 6.4.1.2.

$$\frac{1}{Z_{di}(\omega)} = \frac{1}{R_{di}} + jC_i(\omega)$$

ecuación 6.4.1.2

donde R_d es la resistencia de dispersión y C_i una capacitancia, ambas dependen de ω .

Los parámetros α_i (con $i = 1$ ó 2) están definidos por:

$$R_{di} = \omega C_i \tan \frac{\pi \alpha_i}{2}$$

ecuación 6.4.1.3.

Se notifica que cuando se forman productos en la pasta de cemento (en solución con hidróxido de calcio por ejemplo), la parte de impedancia a frecuencias altas desaparece.

La resistencia R_2 es similar a una resistencia de polarización, pero cuando el acero está embebido es altamente corroído y el concreto no puede ser asumido como el comienzo de una intercara para metal-electrolito. Así, R_2 es una resistencia de polarización pura. Esto significa que si la capa de concreto es asumida como homogénea, R_2 es proporcional al inverso de la velocidad de corrosión.

Pero en muchos casos, esta suposición no es realista, debido a que la intercara entre el concreto y el acero es no-homogénea.

En conclusión este modelo ha sido validado tanto por la comparación experimental de los diagramas de Nyquist como por curvas calculadas y por observaciones de la homogeneidad de productos formados cerca del acero en concreto y sobre su superficie.

7. TECNICA EXPERIMENTAL

7.1. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES.

El presente trabajo se desarrolló en dos partes, siendo descritas cada una de estas como SISTEMA I y SISTEMA II. A continuación se describen las condiciones experimentales empleadas de cada sistema.

SISTEMA I.

La construcción de la celda experimental para el SISTEMA I es la siguiente:

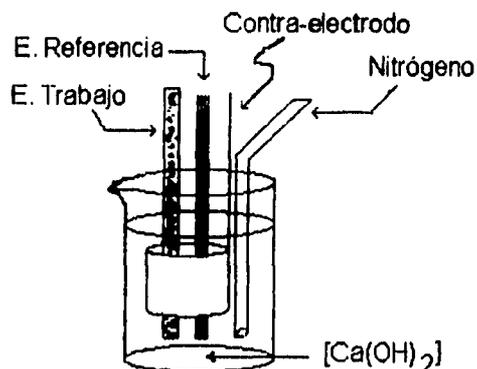


Fig. 7.1.a

Se diseñó un sistema de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo una varilla de acero comercial proveniente de la ciudad de Mérida, Yucatán. Como electrodo de referencia una barra de Titanio cubierta por una capa de óxidos cerámicos. Este electrodo de Ti/óxidos cerámicos fué fabricado por una empresa americana llamada ELGARD, la cual proporcionó este electrodo a la Universidad por medio del CINVESTAV, Unidad Mérida [31].

El electrodo de Ti/óxidos cerámicos fué analizado a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (S.E.M), para obtener información de la superficie del electrodo, así como también de su parte interior. El resultado de este análisis es mostrado en la tabla 7.1.a

Resultados analíticos

Composición química del alma del electrodo.

Elemento	% Peso	% Atómico	Intensidad neta
Ti	98.99	99.71	330.59
Ru	0.16	0.08	0.44
Pt	0.85	0.21	0.31

Composición química de la superficie del electrodo.

Elemento	% Peso	% Atómico	Intensidad neta
Ti	0.57	2.19	5.33
Ru	0.60	1.09	2.40
Ta	36.05	36.52	101.03
Ir	62.77	60.20	83.20

Tabla 7.1.a

Como contra-electrodo, se utilizó una lámina de acero inoxidable en forma de un cilindro la cual cubría totalmente el área del electrodo de trabajo, con el fin de asegurar un campo eléctrico uniforme.

Con estas condiciones se buscaba simular químicamente el proceso de carbonatación del concreto, para lo cuál se requería tener una solución de hidróxido de calcio como electrolito (el cuál simula mejor las condiciones químicas del concreto) a diferentes valores de pH (en un rango de 8 a 12.5).

Por lo tanto, debido a esta condición de trabajo se partió de una solución de hidróxido de calcio saturada ($[Ca(OH)_2]=8 \times 10^{-3}$), a la cual se le agregaron alícuotas de una solución de Bicarbonato de sodio ($[NaHCO_3]=0.1M$) con el fin de obtener el valor de pH deseado experimentalmente.

También dentro de las condiciones experimentales se corrieron igual número de pruebas en ausencia de oxígeno, con el fin de observar la influencia de este factor en el proceso de carbonatación. Para evacuar el oxígeno de la celda, se burbujeó Nitrógeno durante 15 minutos antes de realizar cada una de las pruebas, y se mantuvo el flujo durante todo el tiempo de la misma.

Para validar esta primera parte (SISTEMA I), se empleó la técnica de pérdida de peso. En pequeños frascos de aproximadamente unos 250 ml, se llenaron (aproximadamente a 3/4 partes de su capacidad) con cada una de las soluciones de hidróxido de calcio empleadas a diferentes valores de pH, se colocaron pequeñas probetas de la varilla de acero de área definida en cada uno de los frascos con las soluciones descritas anteriormente durante 51 días de exposición. Al término de este período, en cada una de las probetas de acero se hizo una limpieza química (decapado), y se registró su peso final para calcular la velocidad de corrosión del acero (en mm/año).

Las conexiones y condiciones experimentales empleadas en el equipo Impedancia para cada valor de pH experimental son las siguientes:

Conexiones en la celda experimental (SISTEMA I).

Electrodo de trabajo = Varilla de acero

Electrodo de referencia = Ti/óxidos cerámicos

Contra-electrodo = Lámina de acero inoxidable

Condiciones experimentales empleadas en el equipo de Impedancia.

Frecuencia máxima = 3.5 kHz

Frecuencia mínima = 50 mHz

Amplitud = 10 mV (0.08 VRMS)

Área del electrodo de trabajo = 2.77 cm²

Resistencia de la interfase = 10,000 Ω.

No de lecturas por experimento = 30

SISTEMA II.

La construcción de la celda experimental (mostrada en la figura 7.1.a), es la siguiente:

Se diseñó un sistema de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo una barra de Ti/óxidos cerámicos (ver tabla 7.1.a.), como electrodo de referencia el de calomelanos saturado (ECS), como contra-electrodo una lámina de acero inoxidable y como electrolito una solución de hidróxido de calcio saturada ($[Ca(OH)_2]=8 \times 10^{-3}$), a diferentes valores de pH.

Para lograr el pH deseado se agregaron alicuotas de una solución de bicarbonato de sodio ($[\text{NaHCO}_3]=0.1\text{M}$), a la solución de hidróxido de calcio. Al igual que en la primera parte, se burbujeó Nitrógeno durante 15 minutos antes de efectuar la prueba y durante la misma, con el fin de observar la respuesta del sistema en ausencia de oxígeno, y por lo tanto comparar dicha respuesta con su contra parte, en presencia de oxígeno. Para evaluar el efecto del oxígeno en el proceso de carbonatación.

Las conexiones y condiciones experimentales empleadas en el equipo de Impedancia para cada valor de pH experimental son las siguientes:

Conexiones en la celda experimental (SISTEMA II).

Electrodo de trabajo = Ti/óxidos cerámicos.

Electrodo de referencia = ECS

Contra-electrodo = Lámina de acero inoxidable.

Condiciones experimentales empleadas en el equipo de Impedancia.

Frecuencia máxima = 4KHz

Frecuencia mínima = 50mHz

Amplitud = 10mV (0.08VRMS)

Área del electrodo de trabajo = 4.806 cm²

Resistencia de la interfase = 10,000 ohms

No de lecturas por experimento = 30

Los datos reportados para los dos sistemas, se obtuvieron de diagramas experimentales de Impedancia. Con ayuda de un equipo analizador de frecuencia VOLTECH CV2001, junto con una interfase potencioestática CAPCIS MARCH.

Los resultados se rescataron en una computadora PC GAMMA XT, por medio de un software proporcionado por la universidad de Manchester cuyo nombre comercial es SHEILA.

Las respuestas obtenidas para cada uno de los sistemas a través del equipo de Impedancia, fueron a su vez analizados con otro paquete de simulación propuesto por el profesor Bernard a. Boukamp [31], el cual relaciona cada uno de los parámetros involucrados con un elemento eléctrico, a través de un circuito eléctrico, cada uno representando los fenómenos electroquímicos que ocurren en el sistema acero-concreto.

7.2. Experimentación.

Una vez determinadas las condiciones experimentales para cada sistema, se procedió a la realización de cada prueba. El procedimiento experimental fue el mismo para ambos sistemas (tanto para las pruebas con oxígeno, como en ausencia del mismo). La excepción para cada sistema fue el tipo de electrodo de trabajo empleado.

Procedimiento.

1. Diseño y construcción de la celda experimental según las condiciones experimentales para cada sistema
2. Medición del potencial de corrosión ($E_{corr.}$), con respecto a un electrodo de referencia, utilizando un multímetro.
3. Conexión de los tres electrodos de la celda hacia la interfase del equipo de Impedancia.

4. Programación de las condiciones experimentales del equipo de Impedancia.
5. Introducción de datos en la computadora.
6. Inicio de cada una de las pruebas de Impedancia, comenzando al mismo tiempo la captura de datos en la computadora.
7. Al finalizar cada una de las pruebas, se mide otra vez el potencial de corrosión, con el fin de observar la variación de este durante el transcurso de la prueba.

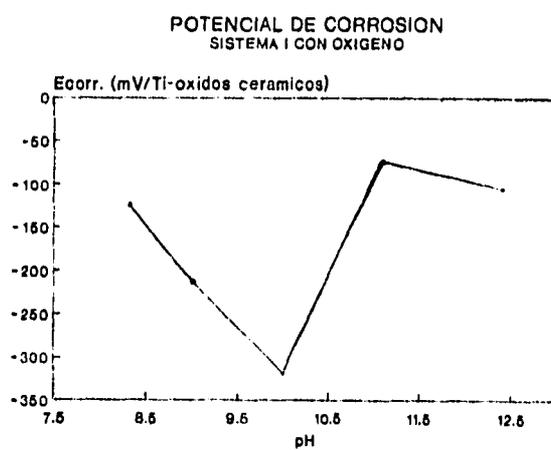
8. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

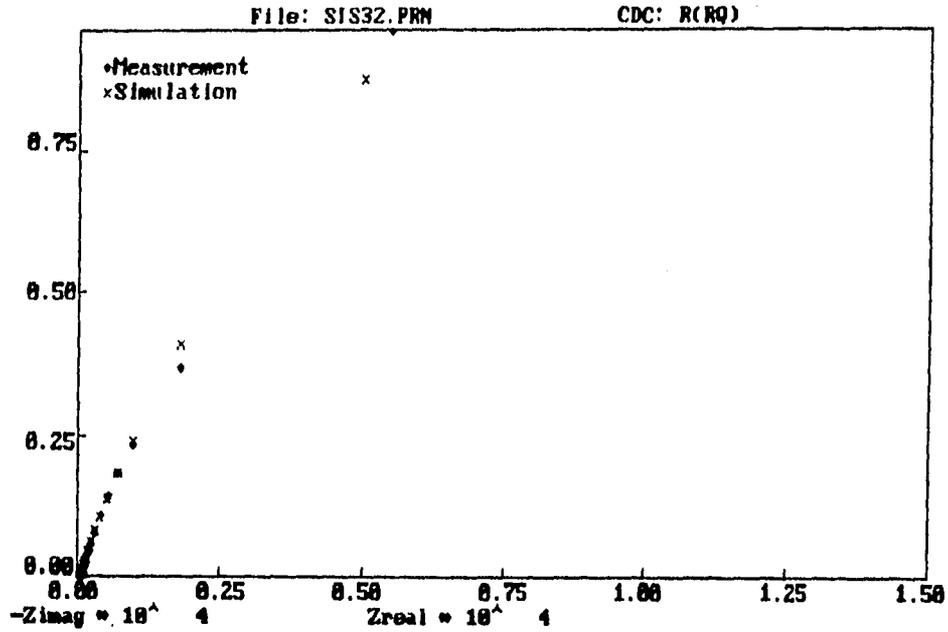
De acuerdo a las condiciones experimentales descritas en el capítulo anterior, se obtuvieron los siguientes resultados para el SISTEMA I (con y sin oxígeno).

- (a) Gráfica de variación del potencial de corrosión ($E_{corr.}$) con respecto a la variación del pH experimental.
- (b) Gráficas de simulación realizadas para los diagramas de Nyquist obtenidos con la técnica de Impedancia, para cada valor de pH experimental.
- (c) Gráficas de errores en función de la frecuencia para cada valor de pH experimental.
- (d) Tabla de valores obtenidos para cada parámetro simulado en esta primera parte, según las condiciones ya expresadas anteriormente.
- (e) Tabla de resultados obtenidos por la técnica de pérdida de peso y su respectiva gráfica de velocidad de corrosión con respecto a la variación del pH experimental.

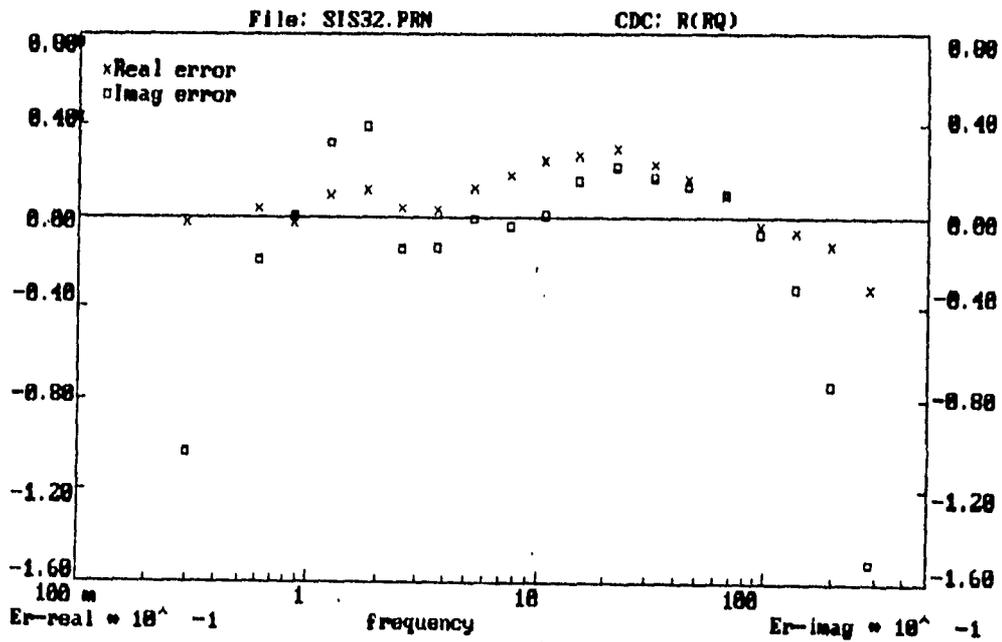
8.1 SISTEMA I. Con oxígeno.

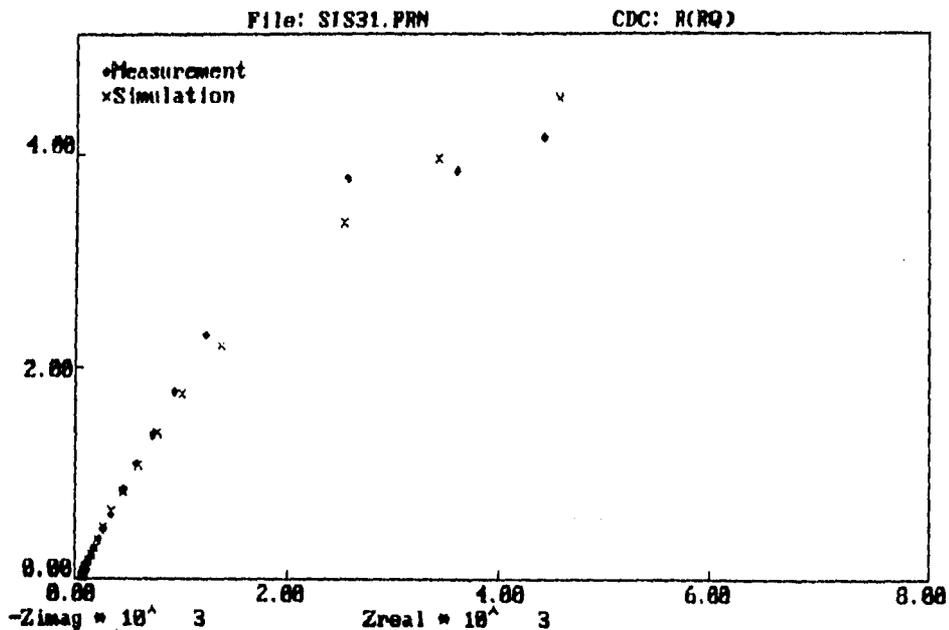
8.1.(a) Variación del potencial de corrosión ($E_{corr.}$), en donde la variable fué el pH.



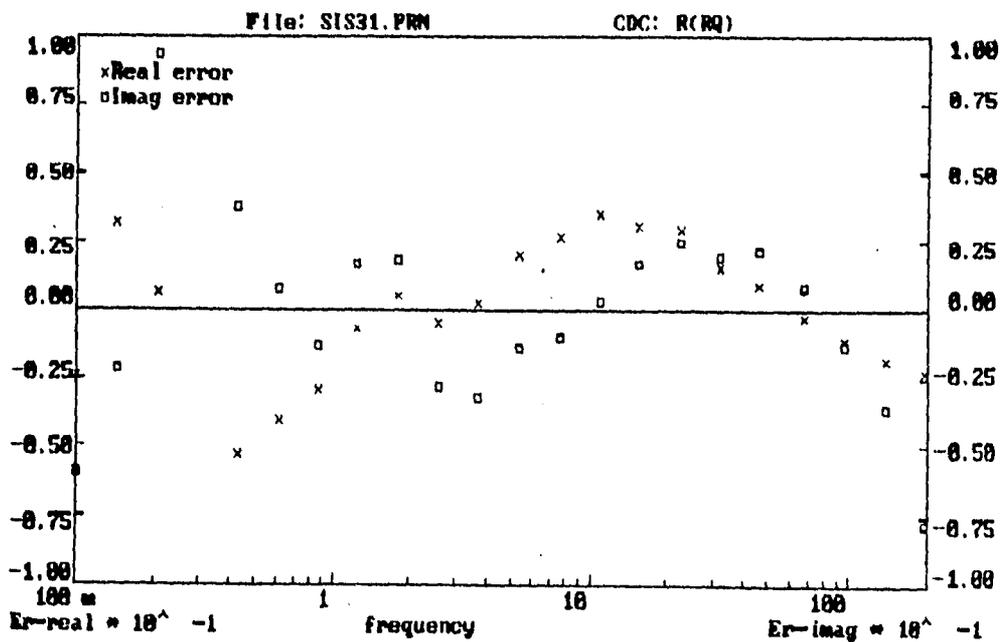


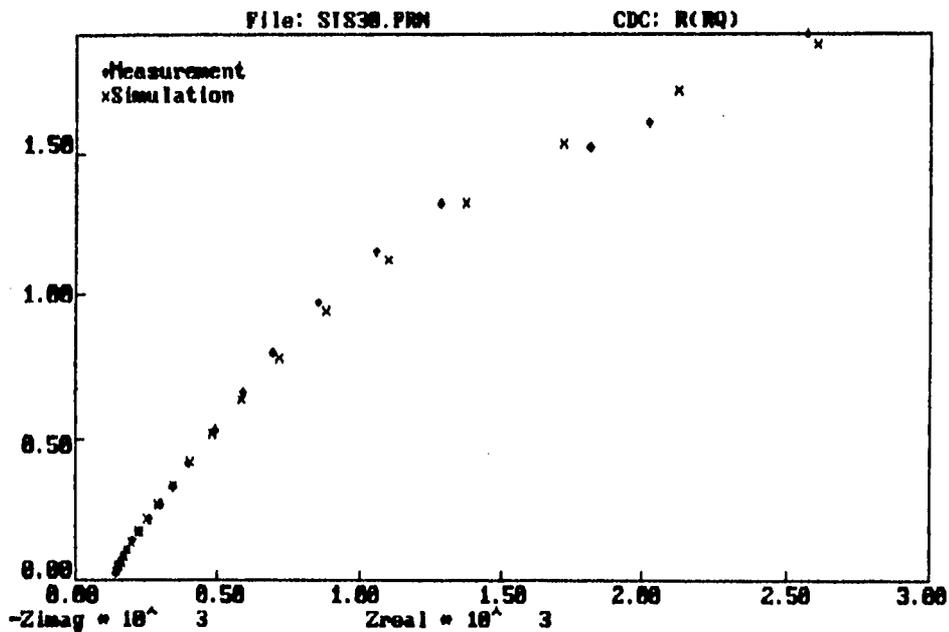
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 8.3



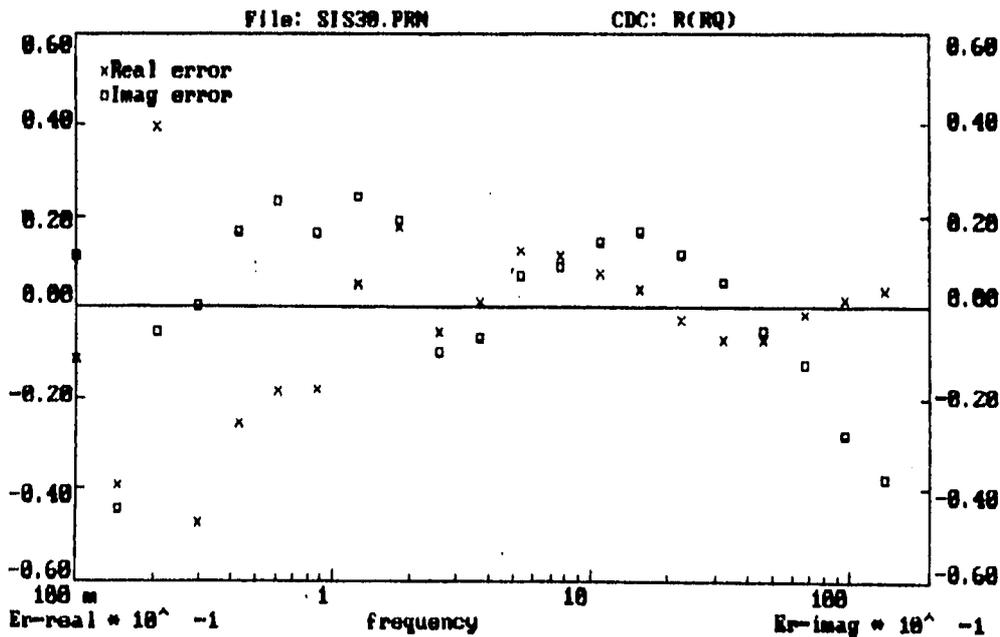


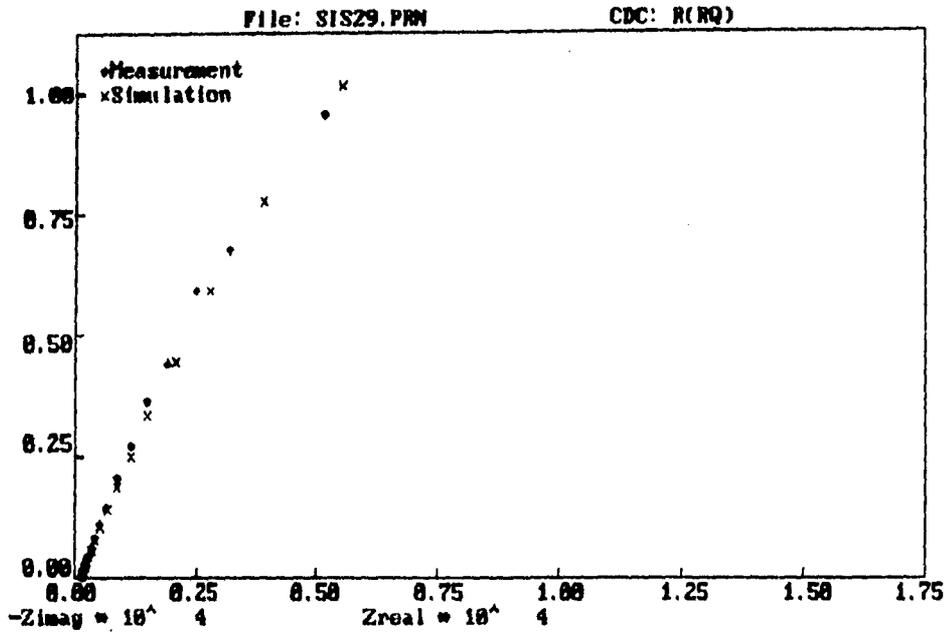
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 9.0



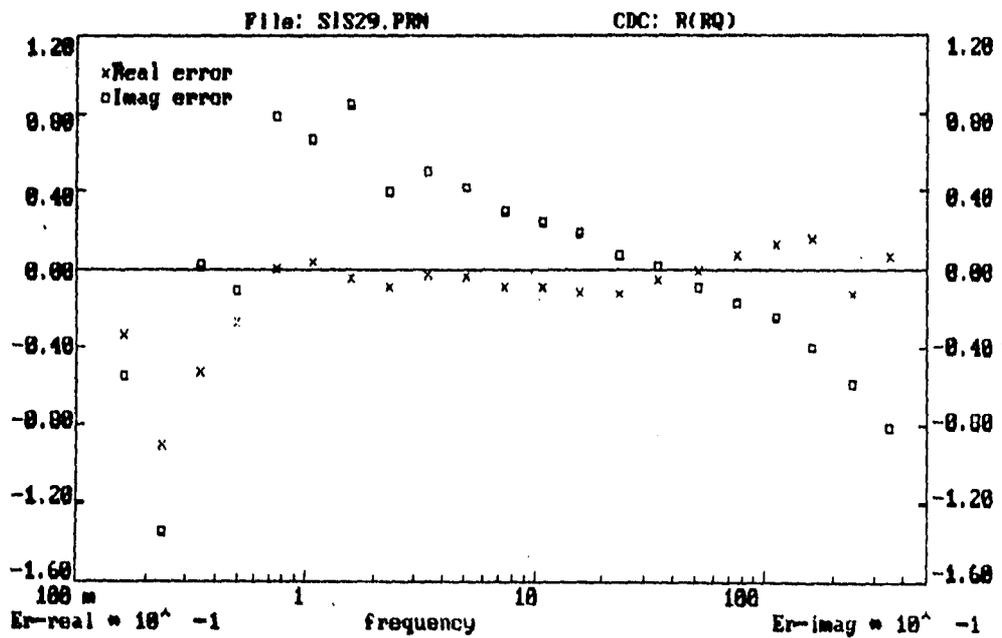


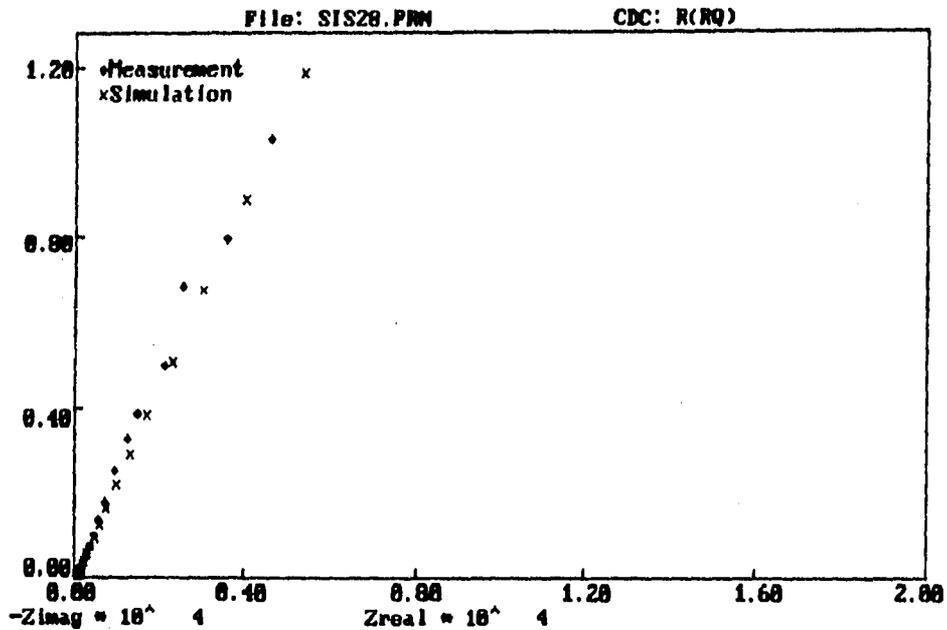
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 10.0



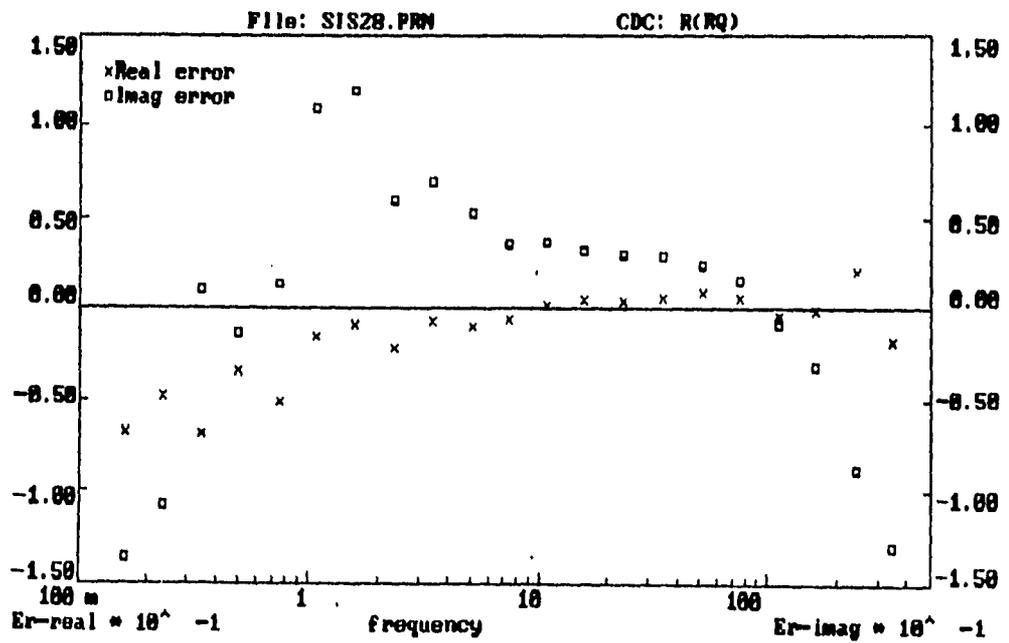


(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 11.1





(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de Ca(OH)_2 , pH = 12.4



8.1.(d). La tabla No.1 muestra los valores obtenidos para cada uno de los parámetros involucrados en las condiciones ya descritas del SISTEMA I. Con oxígeno.

pH experimental.	Potencial inicial mV/Ti.	Circuito equivalente.	Valores de la simulación.
8.3	-124	R(RQ)	R Ω =53.093 Rt=4.866E4 Q=1.316E-4 n=0.7977
9.0	-213	R(RQ)	R Ω =63.384 Rt=1.501E4 Q=1.7040E-4 n=0.7612
10.0	-319	R(RQ)	R Ω =120.74 Rt=7.1004E3 Q=3.0544E-4 n=0.6604
11.1	-74	R(RQ)	R Ω =132.81 Rt=7.448E4 Q=8.1995E-5 n=0.7807
12.4	-105	R(RQ)	R Ω =62.006 Rt=8.653E5 Q=7.6705E-5 n=0.7394

Tabla No.1

observación: Los valores de los parámetros de la simulación son reportados por unidad de área en cm² (área del electrodo de trabajo).

8.1.(e). Tabla de resultados obtenidos por la técnica de pérdida de peso.

pH	Peso inicial (gramos)			Peso final (gramos)			Área de las probetas (cm ²)			Velocidad de corrosión (mm/año)		
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3
8.3	3.178	3.106	3.367	3.157	3.077	3.341	3.769	3.502	4.037	51.1E-3	75.7E-3	57.7E-3
9.0	3.357	3.408	3.228	3.326	3.387	3.188	4.037	4.049	3.843	71.1E-3	47.8E-3	97.4E-3
10.0	3.407	3.775	3.128	3.361	3.735	3.097	3.99	4.08	3.711	108.5E-3	91.5E-3	87.3E-3
11.1	3.303	3.180	3.382	3.248	3.138	3.325	4.128	3.902	3.967	123E-3	90.2E-3	132.3E-3
12.4	3.165	3.312	3.218	3.146	3.303	3.200	3.878	3.887	3.777	44.2E-3	22.6E-3	42.3E-3

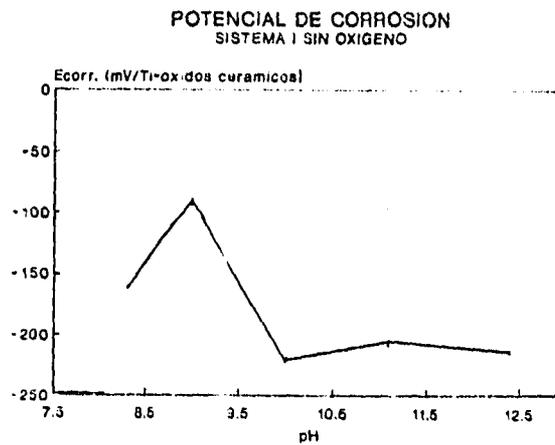
$$\rho_{Fe} = 7.8 \text{ g/cm}^3$$

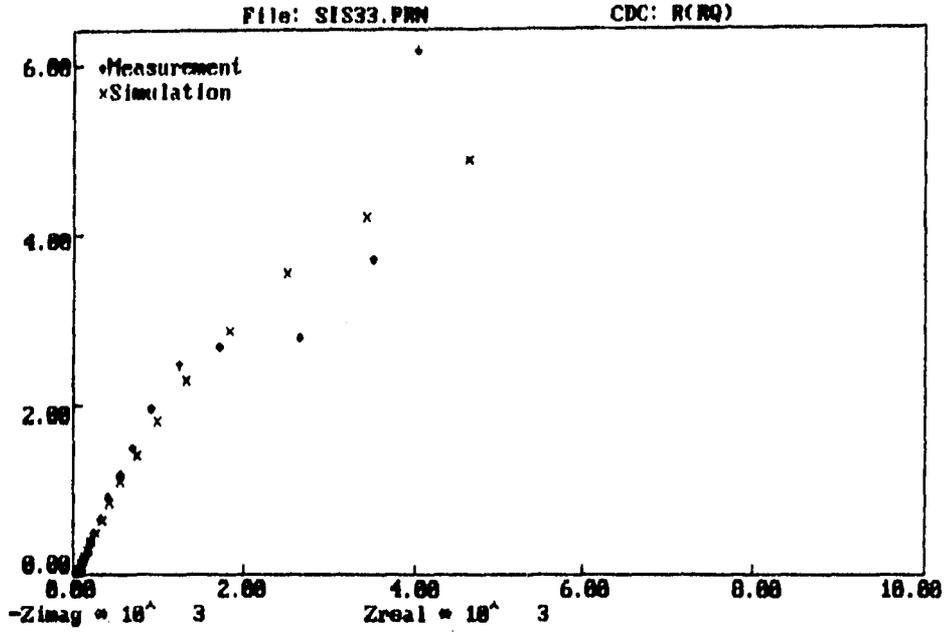
Tiempo de exposición = 51 días

El ensayo de pérdida de peso se hizo por triplicado en cada una de las soluciones de Ca(OH)₂, para cada valor de pH experimental nombrando cada ensayo como ω_1 , ω_2 ω_3 .

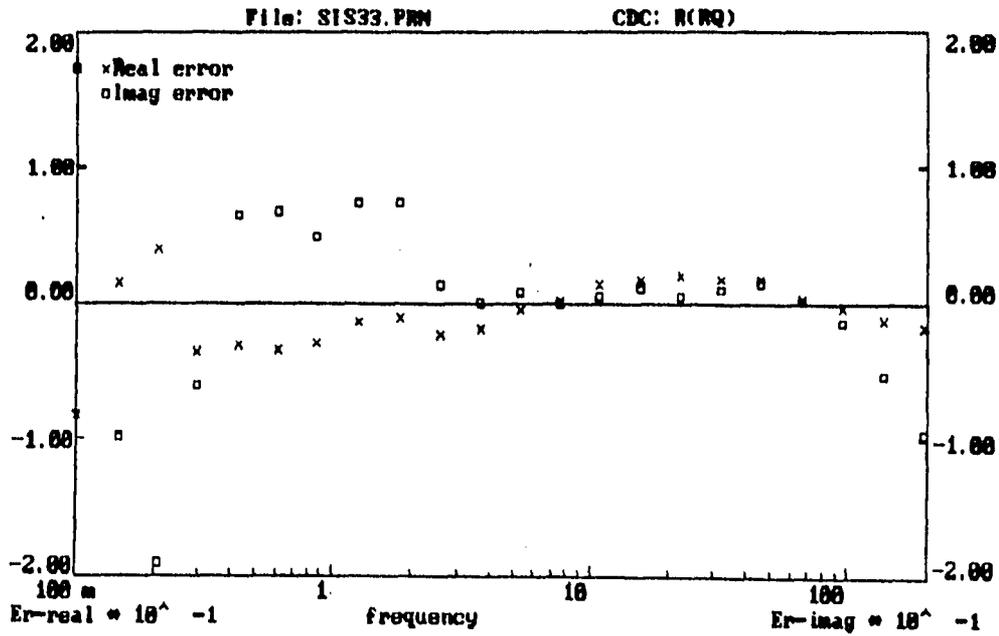
8.1.1. SISTEMA I. Sin oxígeno.

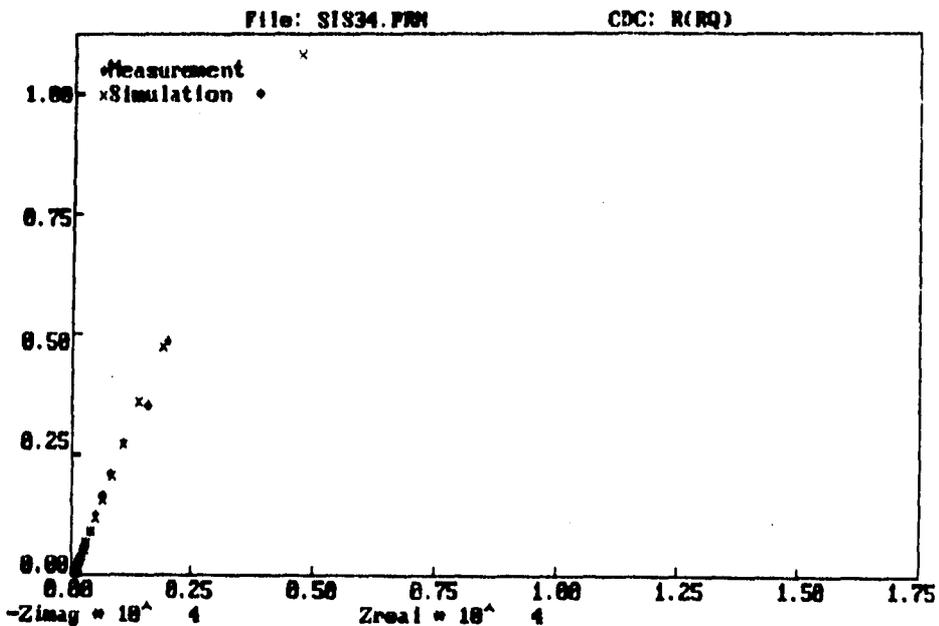
8.1.1.(a) Variación del potencial de corrosión (E_{corr}), en donde la variable fué el pH.



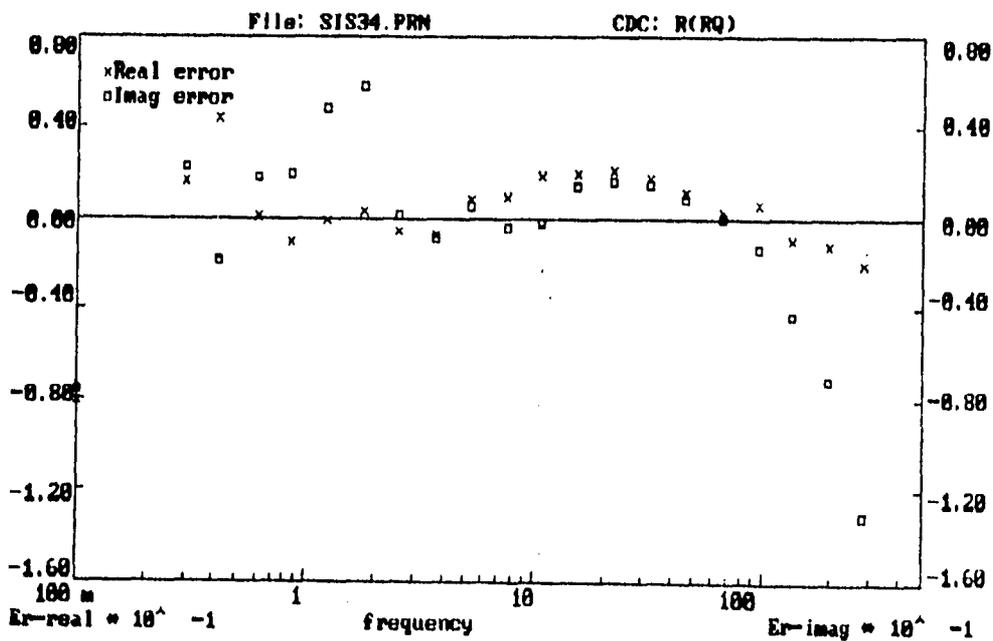


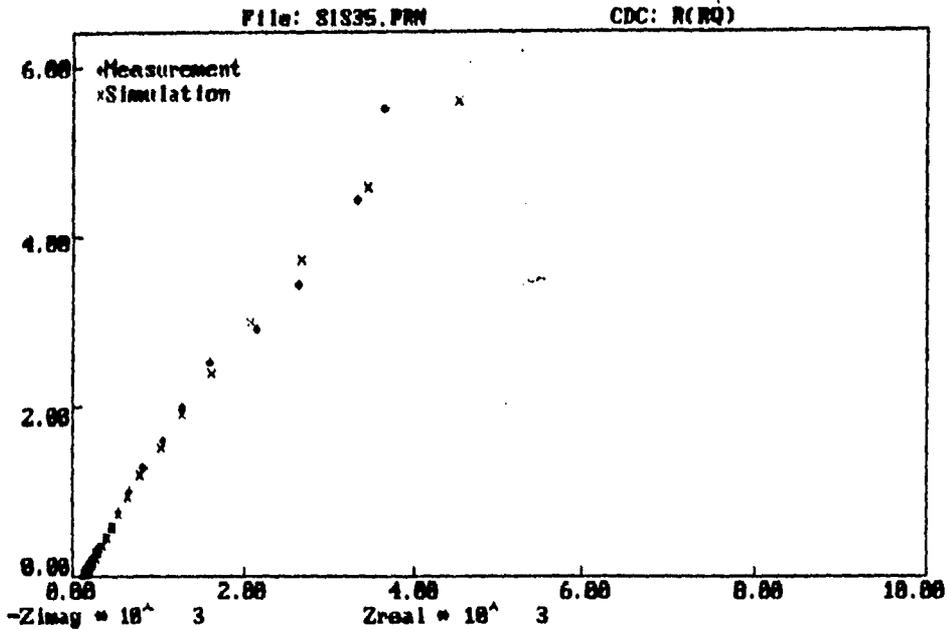
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 8.3



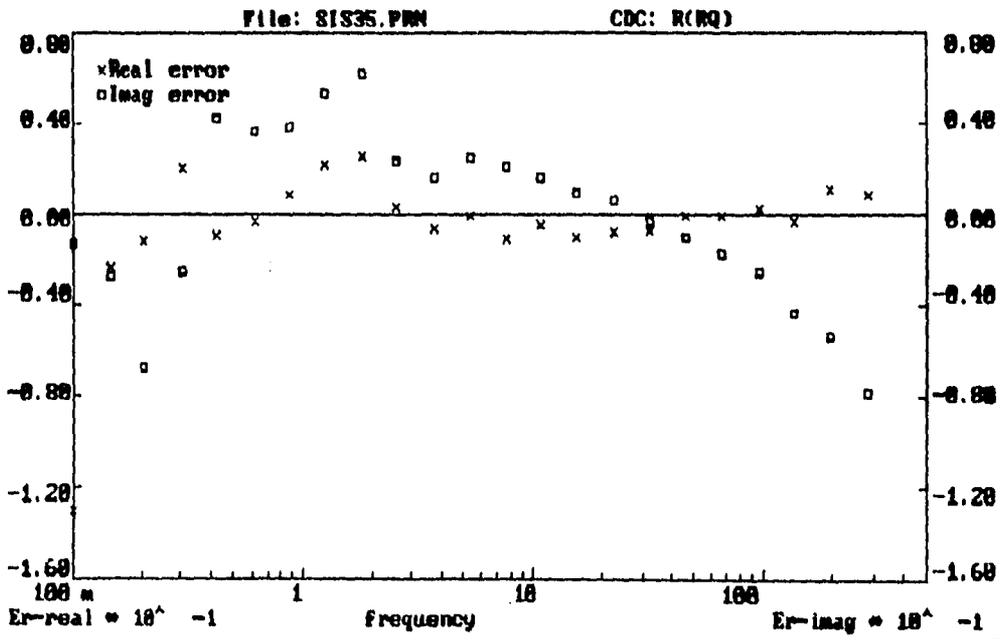


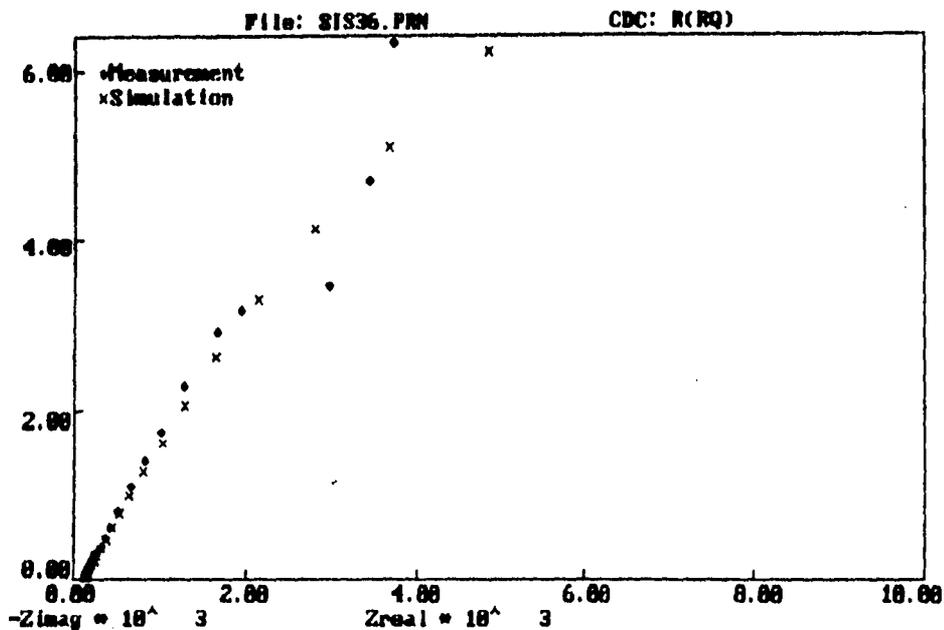
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de Ca(OH)_2 , pH = 9.0



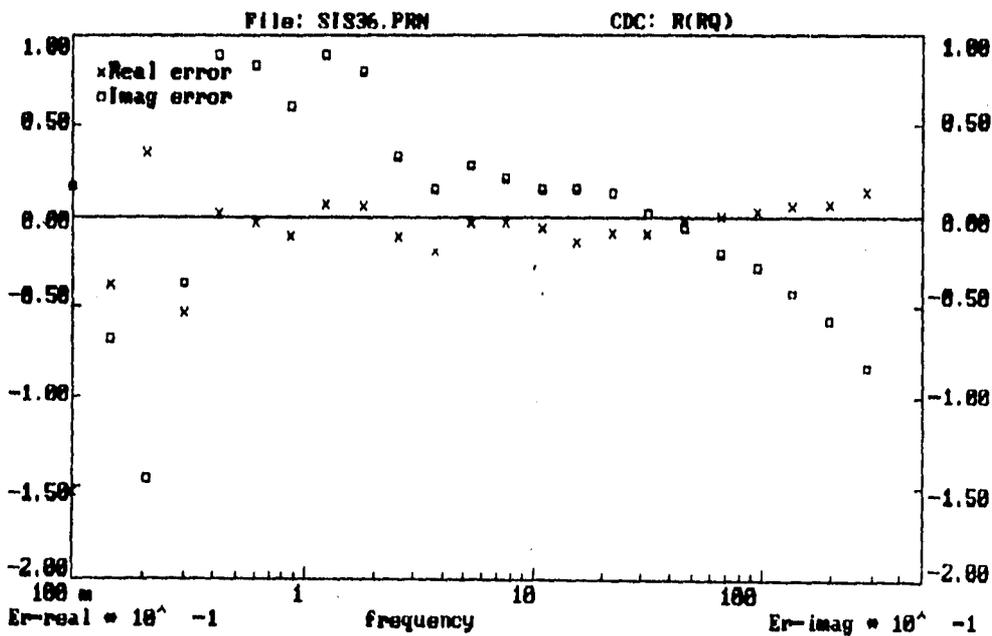


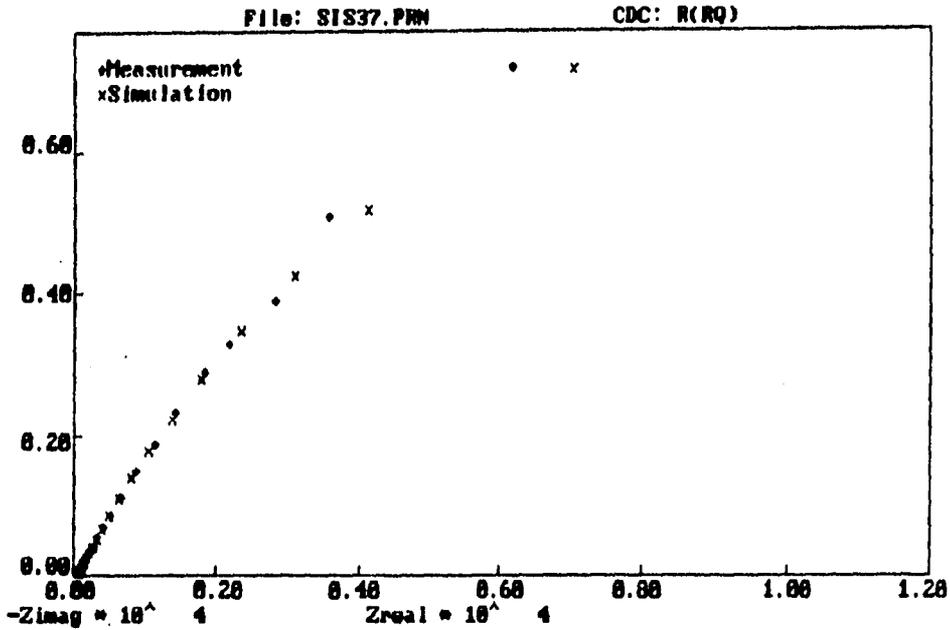
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 10.0



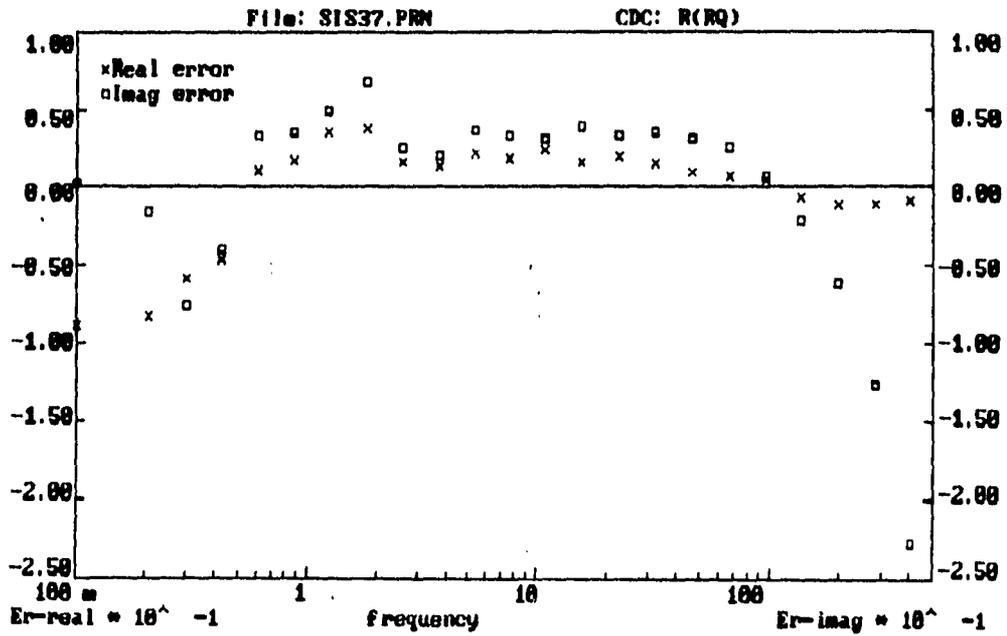


(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 11.1





(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 12.4



8.1.1.(d) La tabla No.2 muestra los valores obtenidos para cada uno de los parámetros involucrados en las condiciones ya descritas del SISTEMA II. Sin oxígeno.

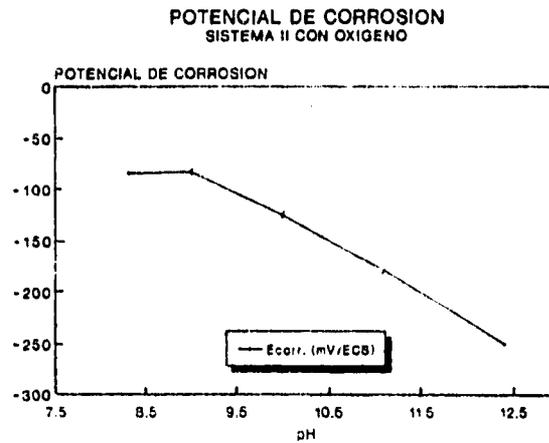
pH Experimental	Potencial inicial mV/Ti.	Circuito equivalente.	Valores de la simulación.
8.3	-162	R(RQ)	R Ω =50.052 Rt=1.6412E4 Q=1.6624E-4 n=0.7697
9.0	-91	R(RQ)	R Ω =62.692 Rt=1.5344E5 Q=1.1933E-4 n=0.7870
10.0	-221	R(RQ)	R Ω =127.03 Rt=3.6050E4 Q=1.7231E-4 n=0.6877
11.1	-205	R(RQ)	R Ω =122.19 Rt=3.5453E4 Q=1.5718E-4 n=0.7125
12.4	-213	R(RQ)	R Ω =54.254 Rt=2.8899E4 Q=1.1099E-4 n=0.7077

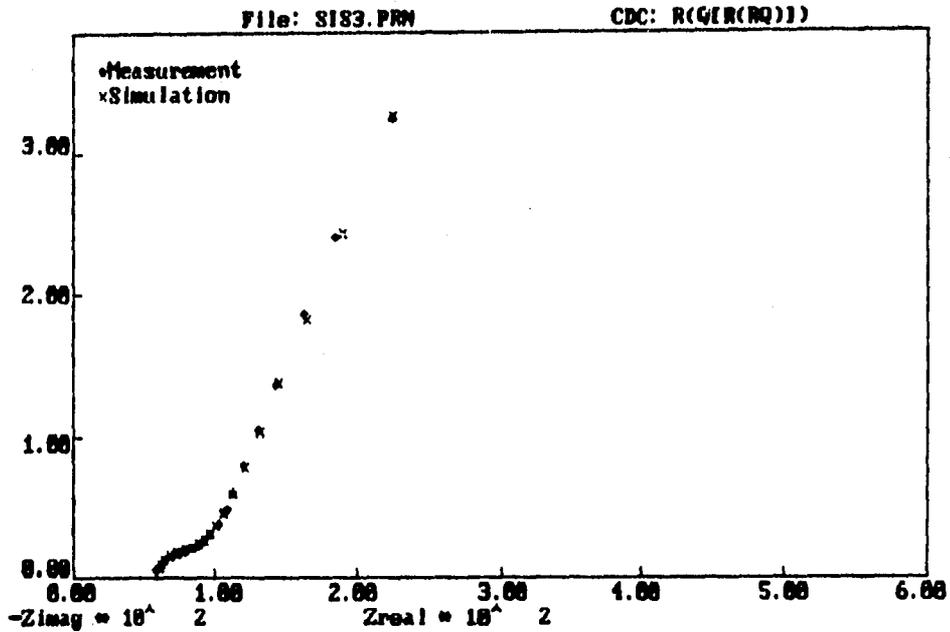
Tabla No.2

observación: Los valores de los parámetros de la simulación son reportados por unidad de área en cm² (área del electrodo de trabajo).

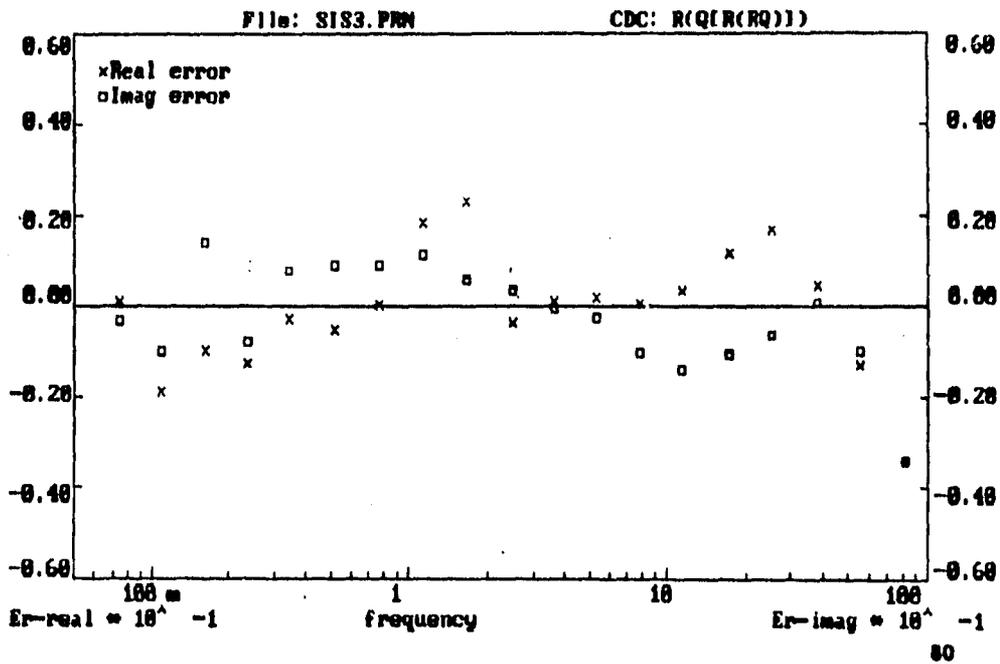
8.2. SISTEMA II. Con oxígeno.

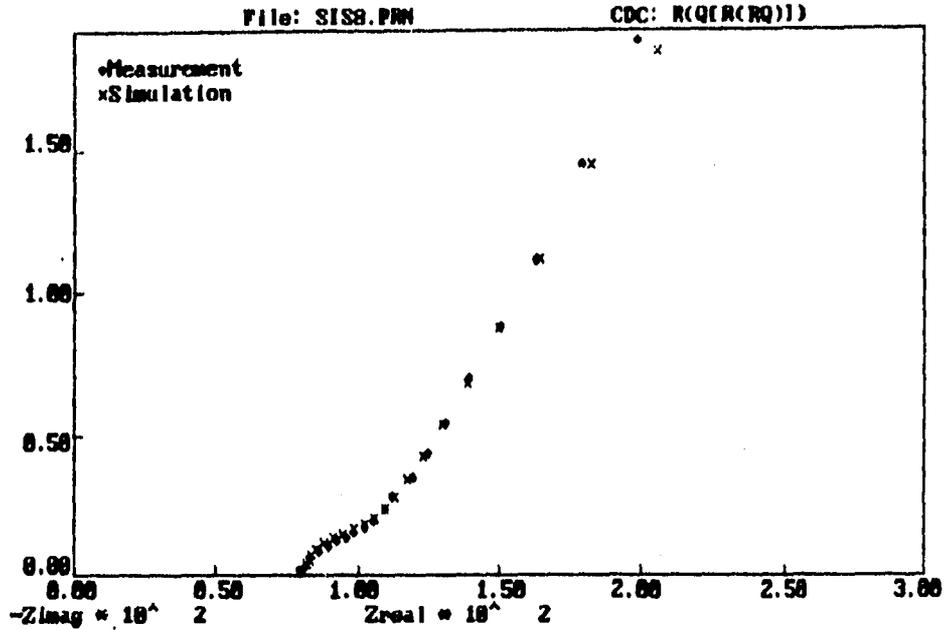
8.2. (a) Variación del potencial de corrosión (E_{corr}), en donde la variable fué el pH.



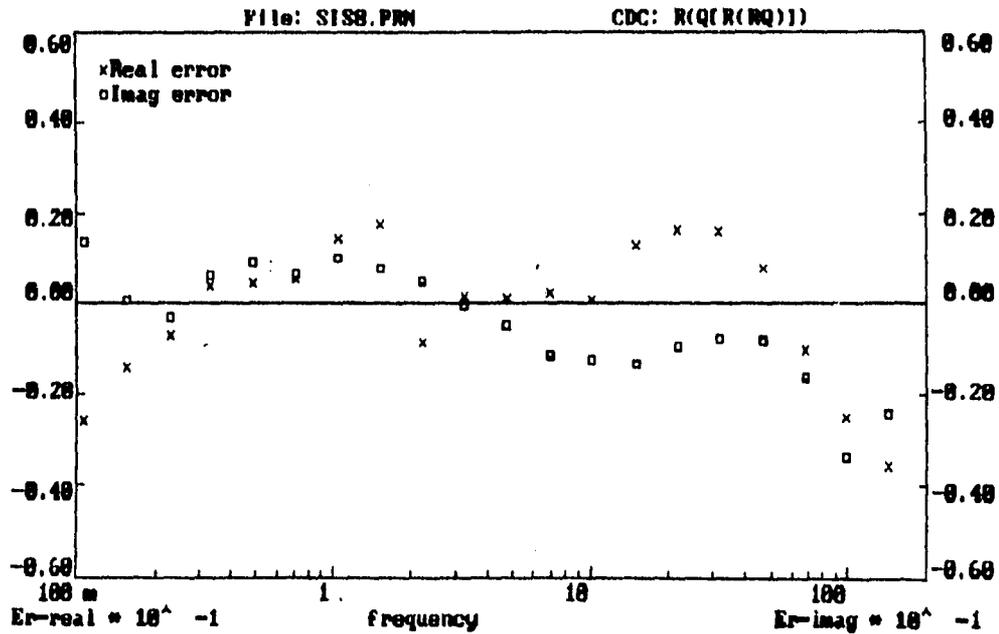


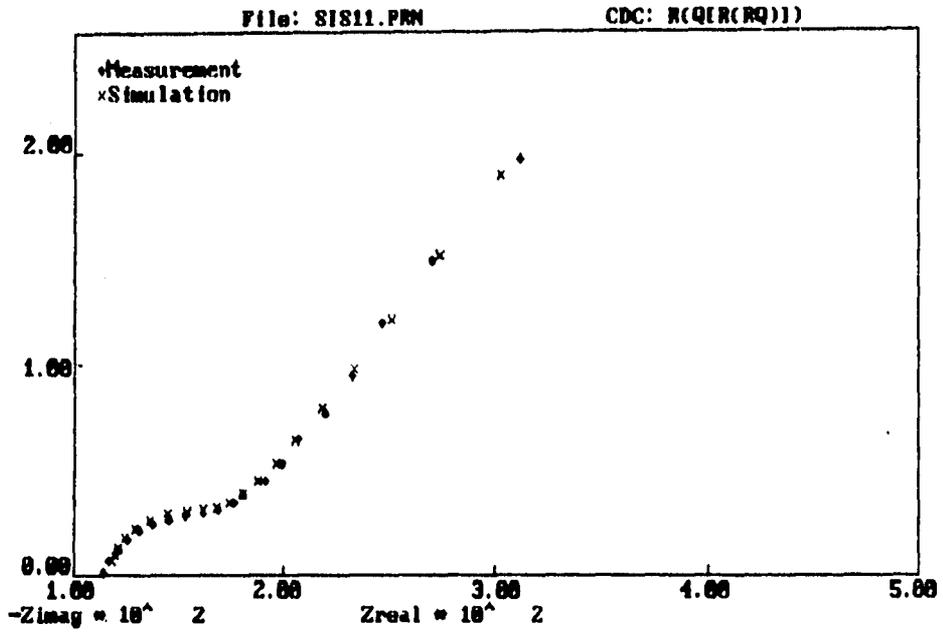
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 8.3



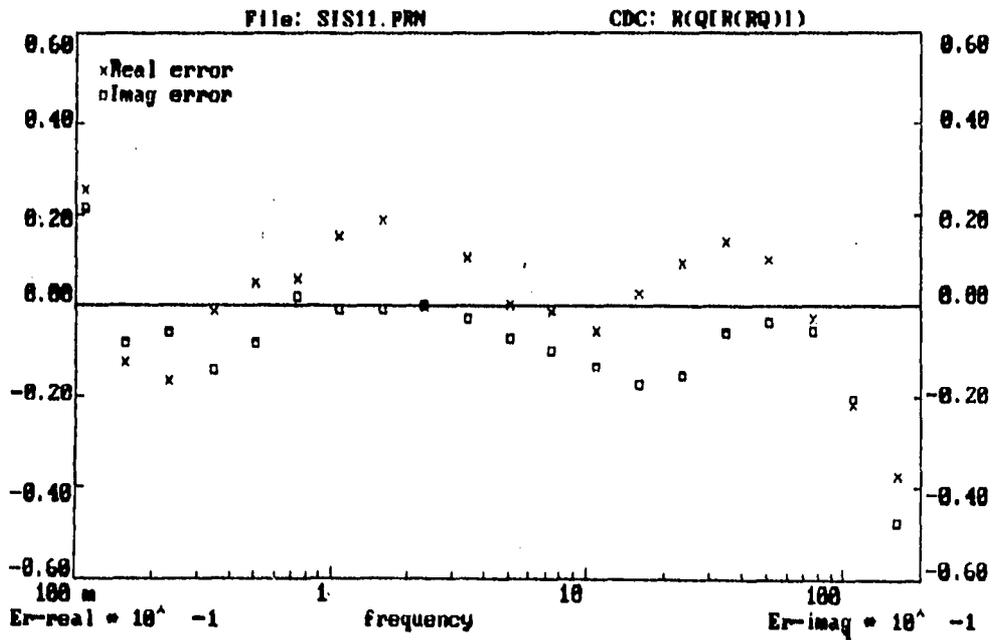


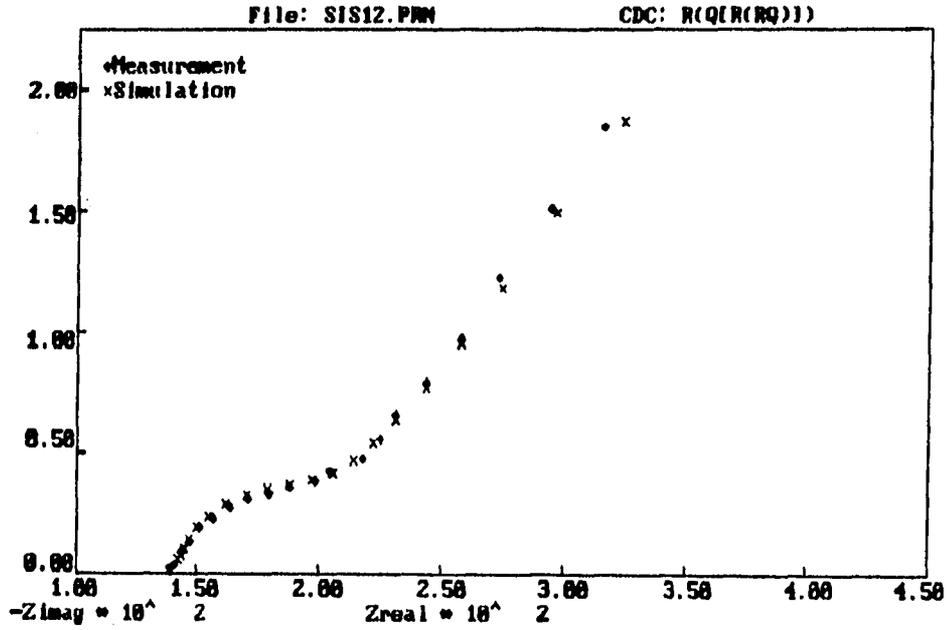
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 9.0



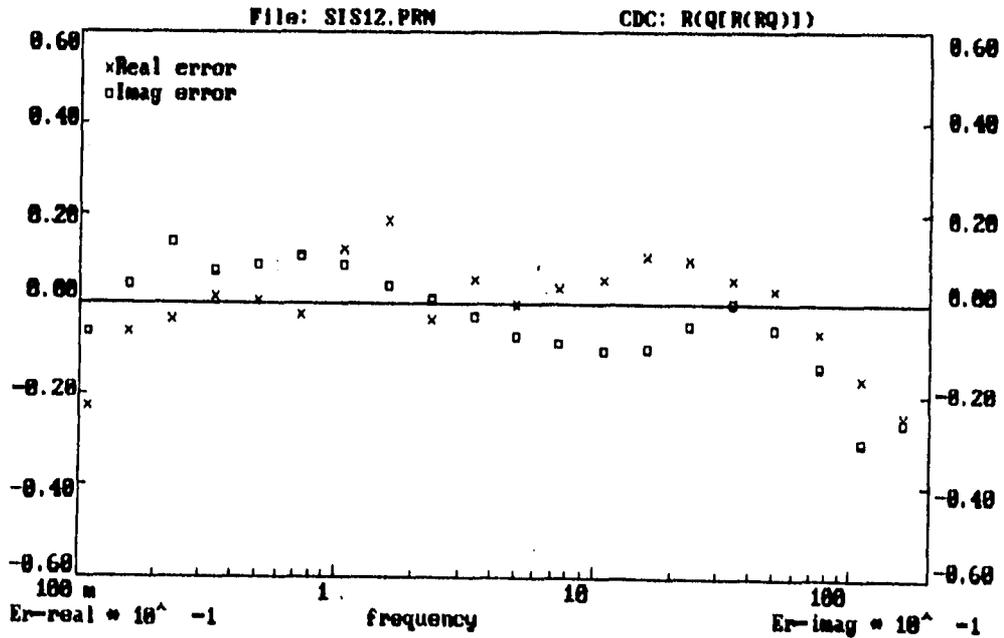


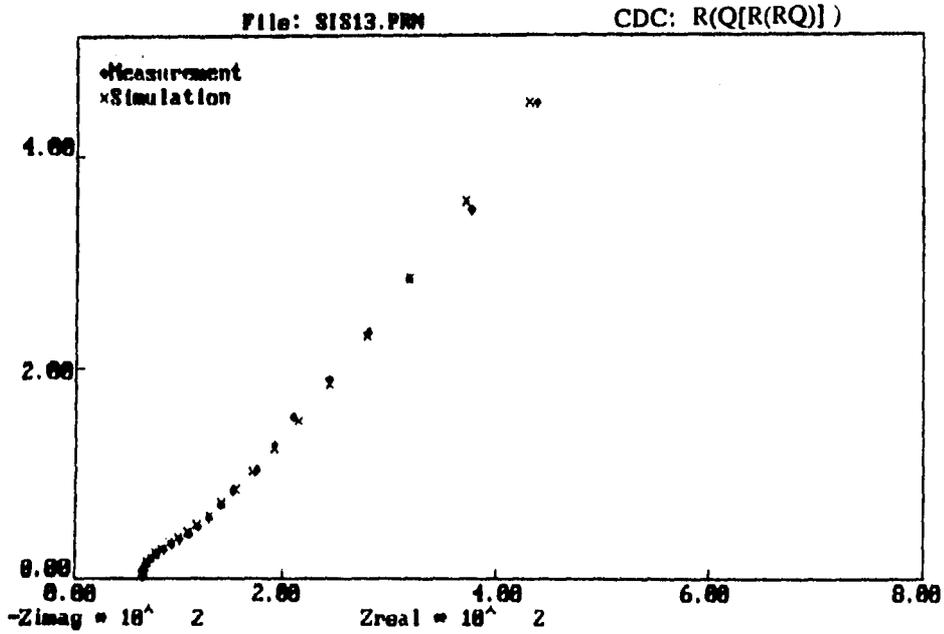
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 10.0



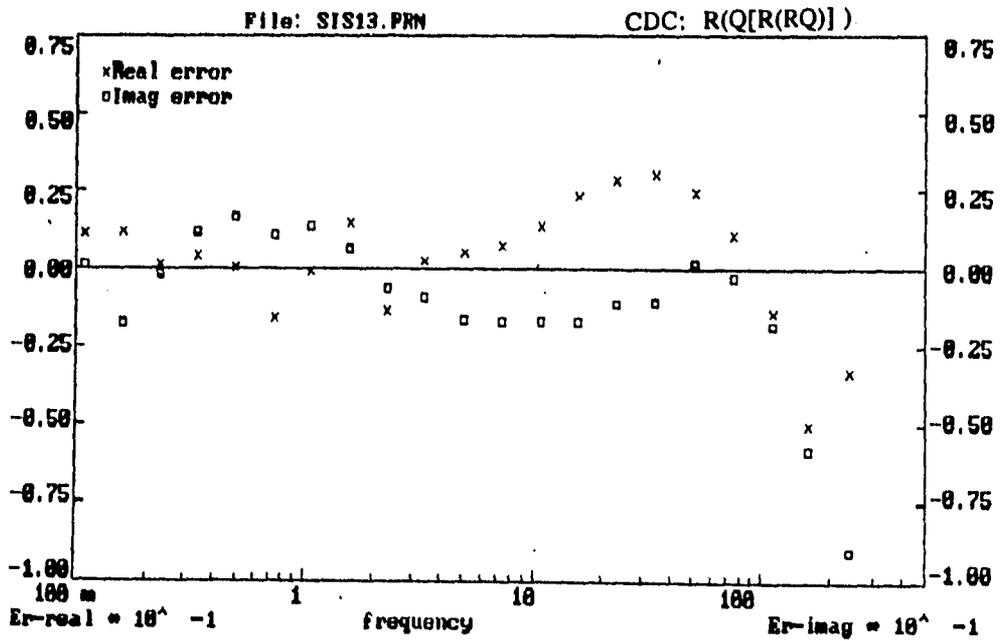


(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 11.1





(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 12.4



8.2. (d) Tabla No.3 de valores obtenidos para cada parámetro incluidos en esta segunda parte. Con oxígeno.

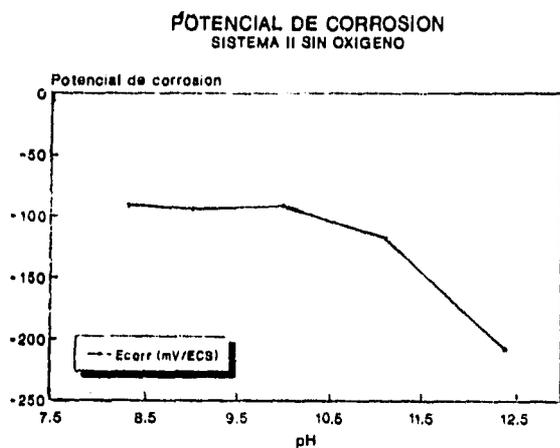
pH Experimental	Potencial inicial mVECS.	Circuito equivalente.	Valores de la simulación.
8.3	-84	R(C[R(RQ)])	R=59.214 Cpo=3.8673E4 F Rpo=39.439 Rt=24.501 Q=4.7466E-3 n=0.7415
9.0	-83	R(C[R(RQ)])	R=80.960 Cpo=6.6684E-4F Rpo=31.806 Rt=15.850 Q=5.6668E-3 n=0.6701
10.0	-126	R(C[R(RQ)])	R=118.01 Cpo=1.67E-4F Rpo=50.39 Rt=42.153 Q=5.306E-3 n=0.5882
11.1	-179	R(C[R(RQ)])	R=141.21 Cpo=3.4288E-4F Rpo=67.518 Rt=47.881 Q=5.4910E-3 n=0.6099
12.4	-250	R(C[R(RQ)])	R=65.762 Cpo=8.5091E-5F Rpo=43.147 Rt=33.679 Q=2.1857E-3 n=0.5626

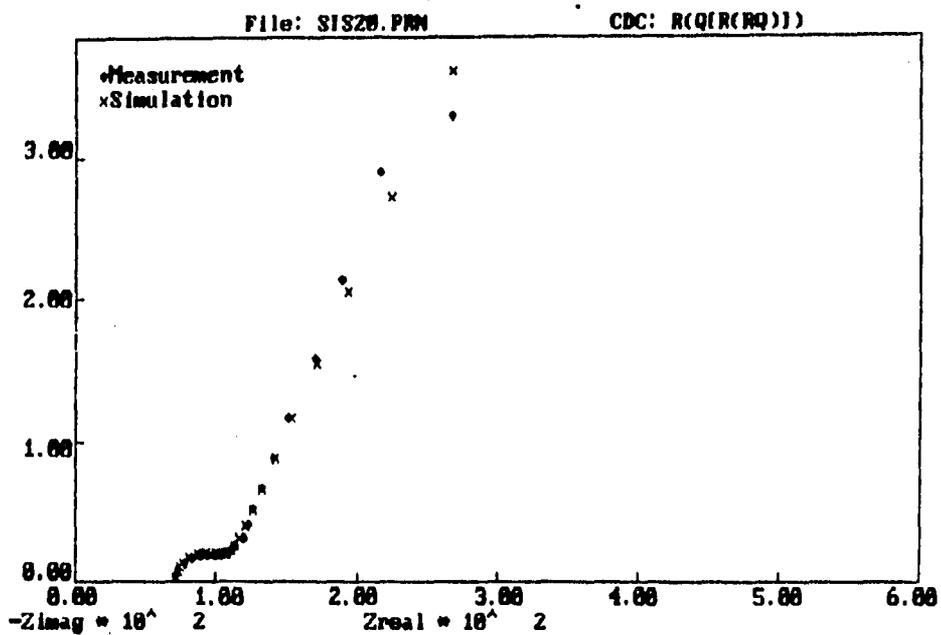
Tabla No.3

observación: Los valores de los parámetros de la simulación son reportados por unidad de área en cm² (área del electrodo de trabajo).

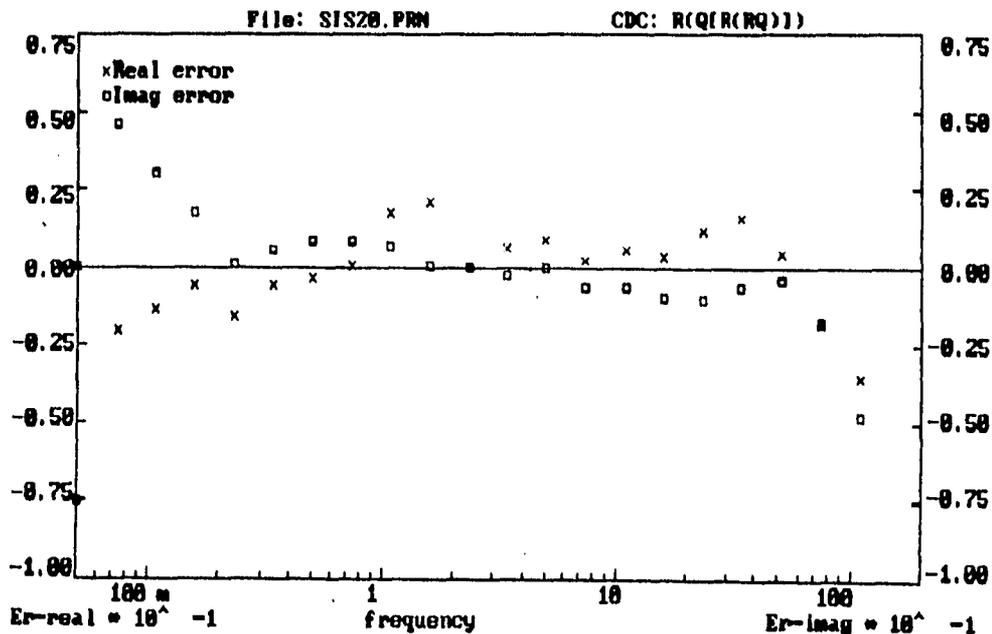
8.2.1. SISTEMA II. Sin oxígeno.

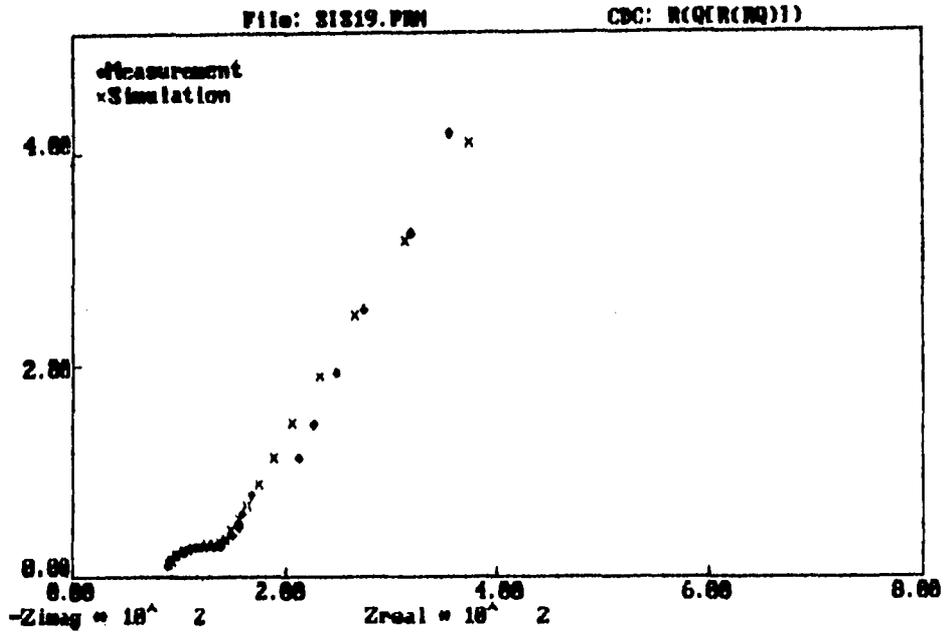
8.2.1 (a) Variación del potencial de corrosión (E_{corr}), en donde la variable fué el pH.



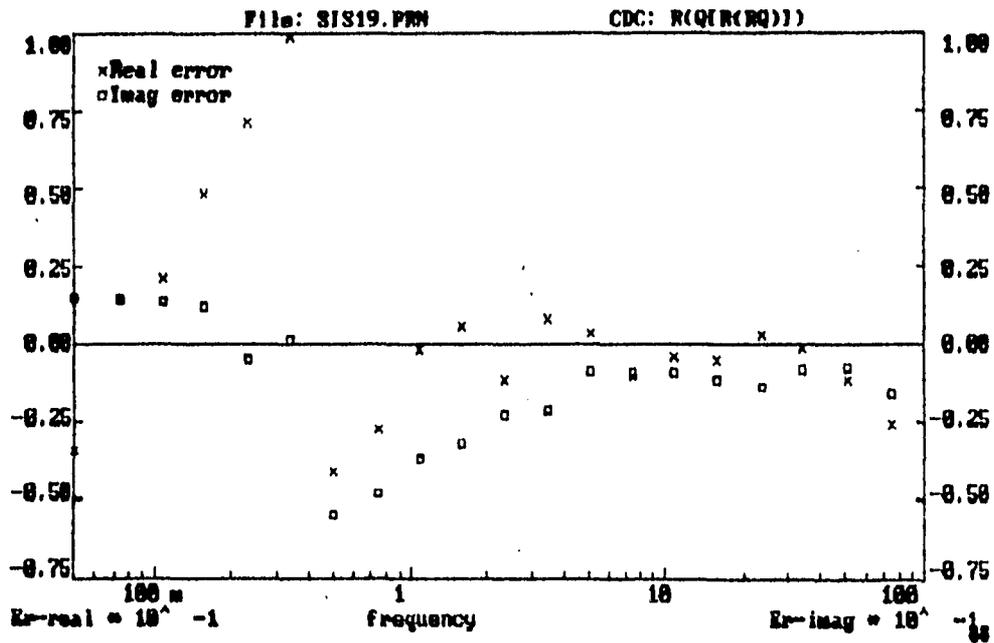


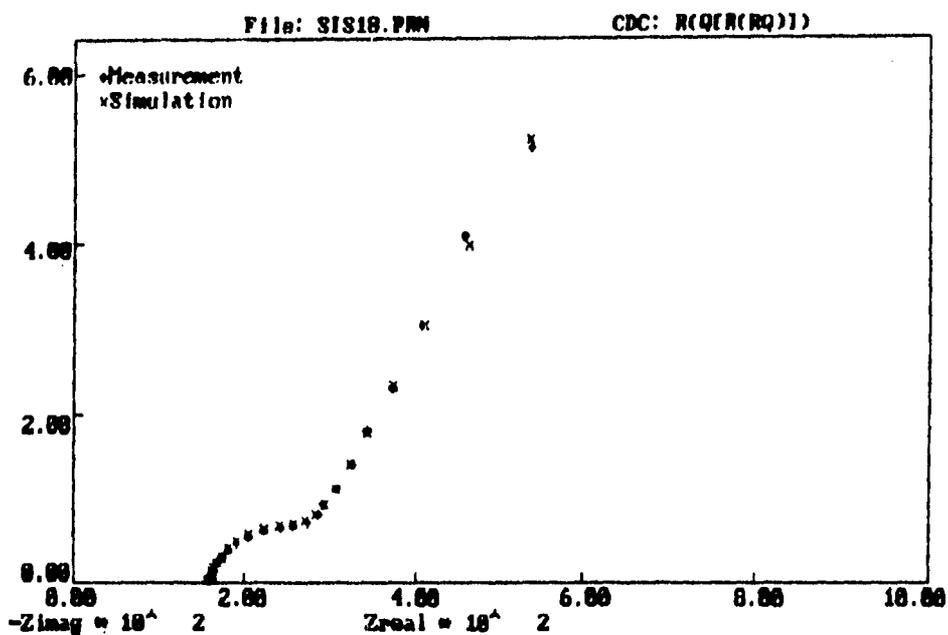
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 8.3



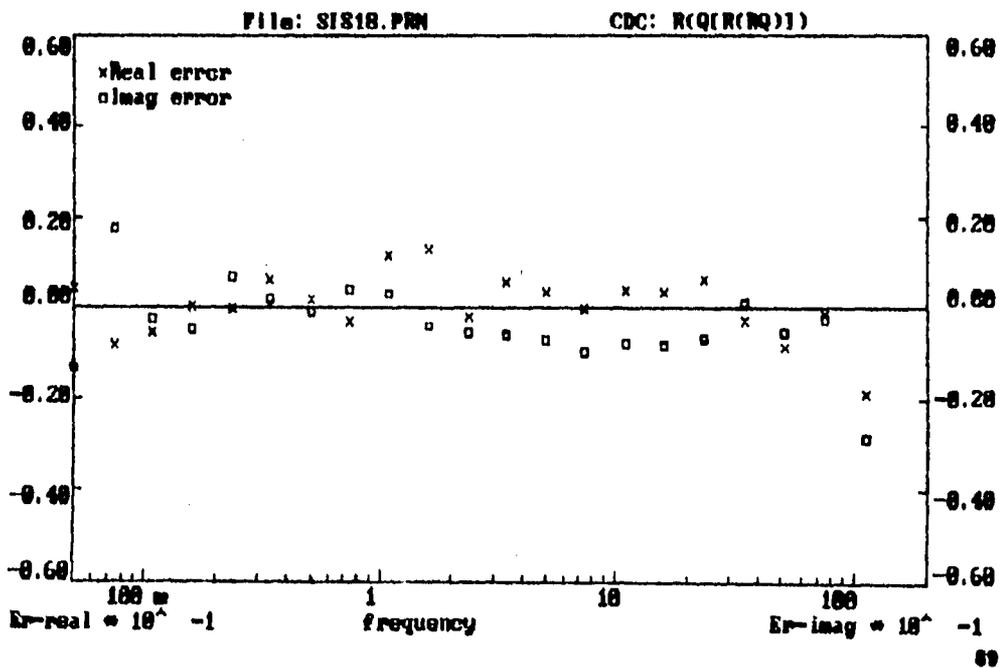


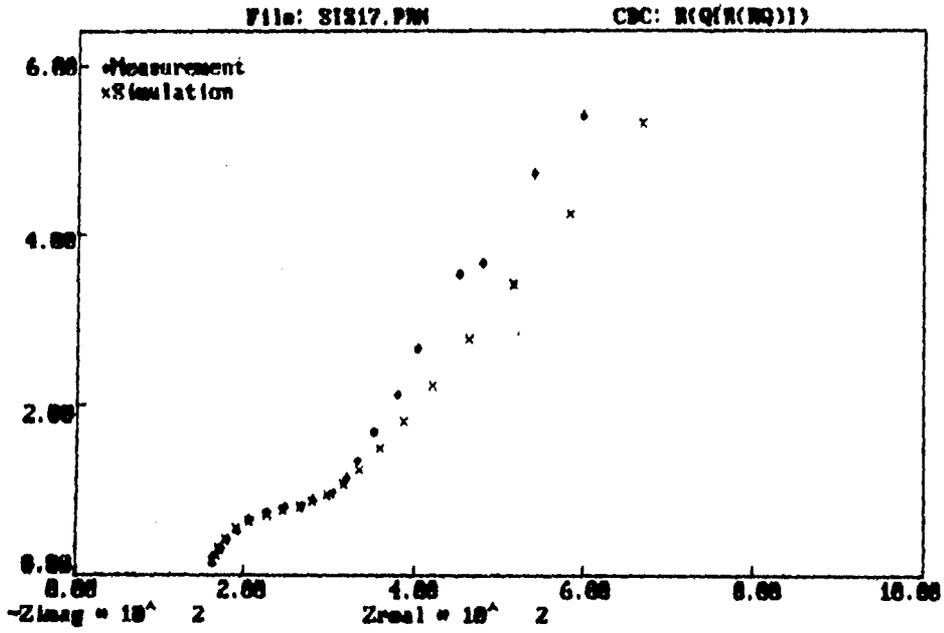
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{pH} \approx 9.0$



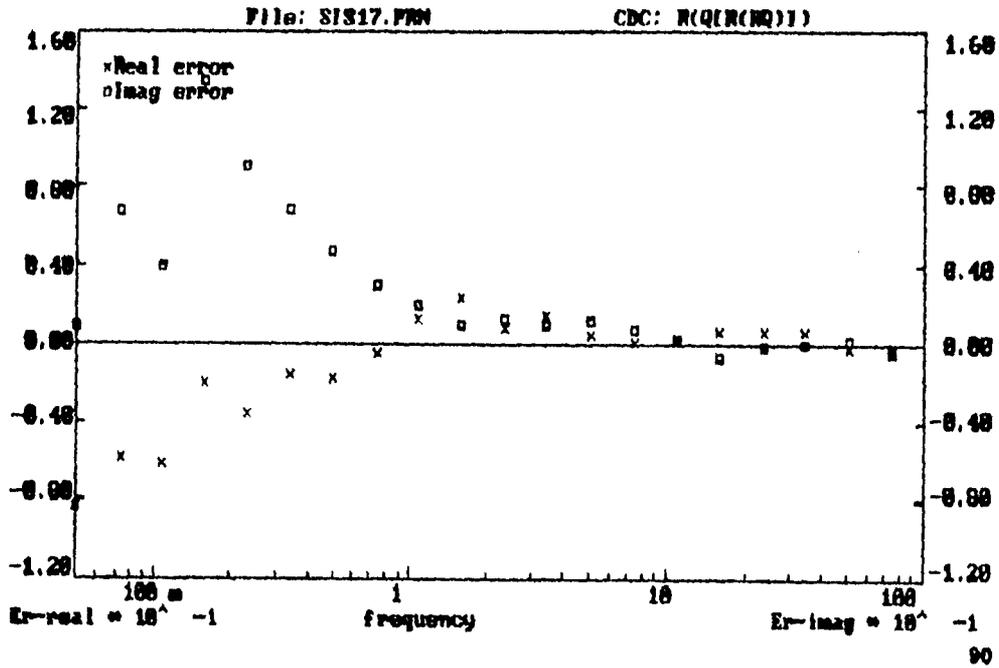


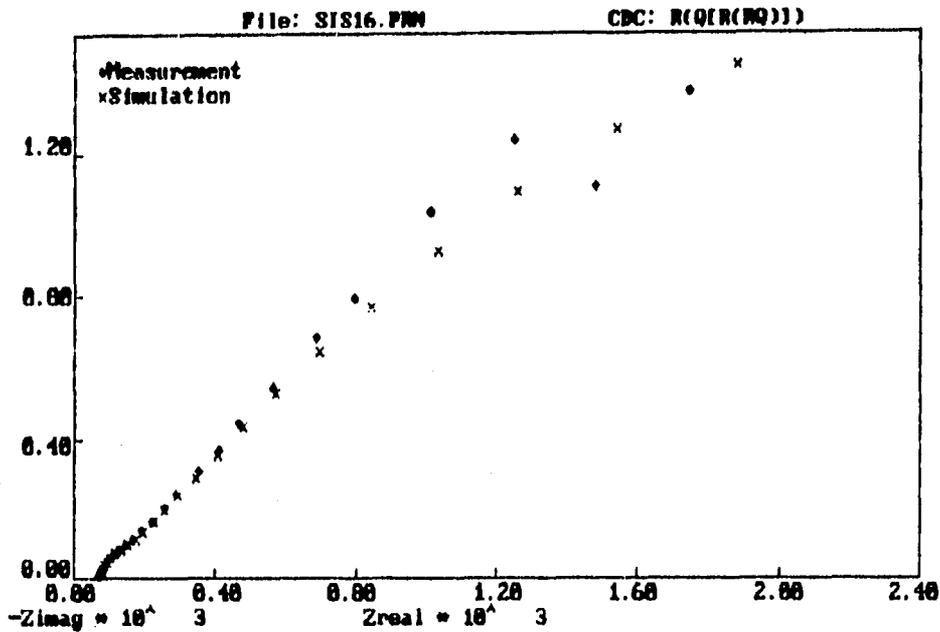
(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 10.0



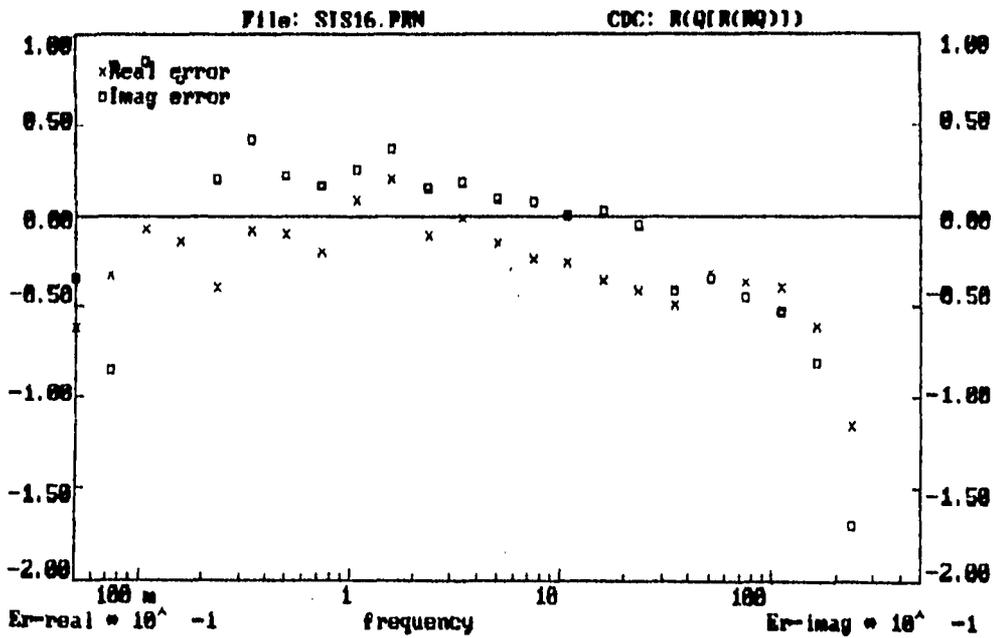


(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 11.1





(b) y (c) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias para cada valor de pH de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 12.4



8.2.1. (d) Tabla No.4 muestra los valores obtenidos para cada parámetro involucrados en esta segunda parte. Sin oxígeno.

pH Experimental	Potencial inicial mV/ECS.	Circuito equivalente.	Valores de la simulación.
8.3	-90	R(C[R(RQ)])	R=72.227 Cpo=2.601E-4F Rpo=38.166 Rt=1.035E4 Q=5.8284E-4 n=0.7529
9.0	-94	R(C[R(RQ)])	R=86.168 Cpo=1.785E-4F Rpo=52.801 Rt=4.7074E3 Q=4.5135E-3 n=0.7160
10.0	-92	R(C[R(RQ)])	R=159.67 Cpo=3.377E-4F Rpo=142.33 Rt=5.8533E3 Q=3.737E-3 n=0.7595
11.1	-118	R(C[R(RQ)])	R=161.81 Cpo=1.5023E-4F Rpo=118.86 Rt=100.42 Q=2.929E-3 n=0.5733
12.4	-208	R(C[R(RQ)])	R=75.339 Cpo=3.3197E-5F Rpo=88.644 Rt=7.8363E3 Q=6.8226E-4 n=0.5811

Tabla No.4

observación: Los valores de los parámetros de la simulación son reportados por unidad de área en cm^2 (área del electrodo de trabajo).

9. DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados son analizados, a partir de la medición del potencial de corrosión ($E_{corr.}$), de los valores obtenidos de la simulación de datos experimentales, así como también de las diferentes respuestas en frecuencia (gráficas de Nyquist y Bode).

Todas estas respuestas del sistema son suficientes para establecer un análisis sobre los diferentes mecanismos que ocurren durante el proceso de carbonatación.

9.1. SISTEMA I.

Al realizar la simulación de los datos experimentales, se encontró que el circuito equivalente de ajuste en términos del código de descripción del circuito (CDC) es un $R(RQ)$ para cualquier variación de pH en el sistema, por lo que se propone un modelo conocido como el de Randles, donde la equivalencia física y eléctrica se muestra a continuación:

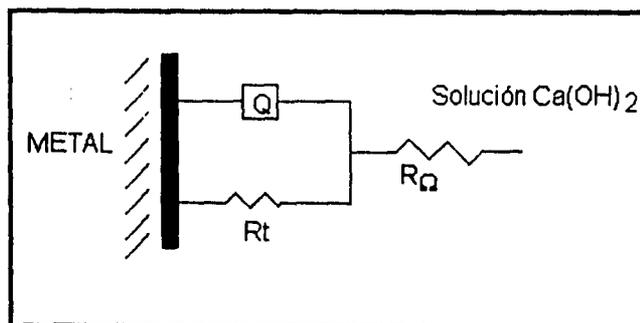


Figura 9.1.a

Interpretación Física.

Este circuito eléctrico contiene tres elementos que serán interpretados ayudándonos con los parámetros citados en la tabla 8.1.d. (Tabla No.1).

El primero $R\Omega$ se le atribuye como la resistencia del electrolito o la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia; la disminución del valor de $R\Omega$ al decrecer el pH, explica la disminución sufrida por la capa pasiva formada sobre el acero; de acuerdo a lo siguiente:

$$R\Omega = R\Omega' + R_p$$

donde el valor total de $R\Omega$ es una suma de resistencias atribuidas a la capa pasiva (R_p) y a la distancia del electrodo de referencia a ésta capa ($R\Omega'$), donde el parámetro R_p es el que controla el valor total de $R\Omega$ al ser directamente proporcional; es decir que cuando R_p decrece lo hará también el parámetro $R\Omega$.

Los valores para la $R\Omega$, son reportados en la gráfica 9.1.a, la cual muestra que la resistencia del electrolito disminuye en forma continua conforme el valor de pH de la solución de Ca(OH)_2 disminuye.

Dentro de este modelo de Randles, se tiene en paralelo una combinación de un resistor (R_t) y un elemento de fase constante (Q). Esta parte es llamada también interfase de corrosión, donde el valor de R_t representa la resistencia a la transferencia de carga la cual bajo un proceso controlado por activación se establece que:

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

donde:

$$B = \beta_a \beta_c / 2.3 (\beta_a + \beta_c)$$

donde, R_t es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. En la gráfica 9.1.b. se nota claramente que para una disminución en una unidad de pH, el valor de R_t baja drásticamente, hasta alcanzar un valor de pH=10, para después aumentar en un menor grado.

Para el tercer elemento encontramos que en esta primera parte simulada se comporta como un Elemento de Fase Constante (Q) ó en inglés (CPE), el cual está relacionado con los procesos de difusión. (gráfica 9.1.c). Este elemento está en función del valor que se tenga de n ; es decir:

para $n=0$ ésta representa una resistencia.

para $n=1$ un condensador.

para $n=0.5$ un elemento Warburg, y

para $n= -1$ una inductancia.

Si suponemos que para todos los valores de pH experimentales un Elemento de Fase Constante (Q) se comporta como un condensador (C), siendo que a partir de éste parámetro se puede deducir el valor de C_{po} (capacitancia de la película pasiva) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$1/C = 1/C_{po} + 1/C_{dl}$$

Ecuación 9.1

donde, C_{dl} es una capacitancia de la doble capa asociada a la doble capa electroquímica, y toma para esta parte un valor constante e igual a $10\mu F/cm^2$. C_{po} es una capacitancia asociada a la capa porosa, y C es la capacitancia obtenida directamente de los valores de la simulación (ver Tabla 8.1.d)

De acuerdo a la ecuación anterior, se puede resumir en la siguiente tabla (9.1.d), los valores para Cpo en cada pH experimental.

pH	Cdl ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	simulación C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Cpo ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
8.3	10	131.62	10.82
9.0	10	170.40	10.62
10.0	10	305.44	10.33
11.1	10	81.99	11.34
12.4	10	76.70	11.50

Tabla 9.1.d

La gráfica 9.1.c nos muestra la variación de Q (Elemento de Fase Constante), con respecto a la variación del pH. Este elemento muestra la tendencia de aumentar su valor, conforme el valor de pH disminuye. La gráfica 9.1.e muestra el valor de la capacitancia de la capa porosa (Cpo), deducido de la ecuación 9.1, la cual muestra un comportamiento constante en todo el rango de pH estudiado.

El valor del potencial de corrosión, aunque es un parámetro termodinámico, nos es útil en el pronóstico de la corrosión. En la gráfica 8.1.a, se muestra el comportamiento del valor del potencial de corrosión (E_{corr}) con respecto a los diferentes valores de pH. Es importante tener en cuenta que el electrodo de Ti/óxidos cerámicos es más negativo, que el de calomelanos; por lo que se tiene un factor de -55 mV, el cual servirá para tener los potenciales del electrodo de Ti/óxidos cerámicos referidos a una fuente común como el de calomelanos (E.C.S) [31]. Tomando en cuenta lo anterior, observamos que a valores de pH

altamente alcalinos, la probabilidad de corrosión es significativa, pero que para valores de pH cercanos a 10 es aún más probable la corrosión de la estructura.

9.1.1. SISTEMA I. Sin oxígeno.

Esta parte es similar a la parte con oxígeno, a diferencia de que las mediciones del potencial de corrosión, respuestas del sistema a la técnica de Impedancia (EIS) se llevaron a cabo en ausencia de oxígeno, por lo tanto el circuito equivalente encontrado para esta parte y los valores de los parámetros involucrados en este modelo, nos ayudarán a entender la importancia del oxígeno dentro del proceso de carbonatación.

Para el análisis de esta parte se usaron los valores obtenidos de la simulación, así como también las diferentes respuestas en frecuencia (gráficas de Nyquist y Bode), ya que el circuito equivalente en términos del código de descripción del circuito (CDC) es R(RQ) para cualquier variación de pH, por lo cual se propone un modelo conocido como el de Randles.

Para hacer una interpretación eléctrica y física, nos ayudaremos de la figura 9.1. .a, y de los valores obtenidos en la tabla 8.1.1.d.

Como se mencionó anteriormente, este circuito eléctrico consta de tres elementos siendo el primero $R\Omega$, que se atribuye a la resistencia del electrolito o a la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia; la disminución del valor de $R\Omega$ al decrecer el pH, como se explicó anteriormente implica la disminución sufrida por la capa pasiva formada sobre el acero

En la gráfica 9.1.1.a se muestra el comportamiento de $R\Omega$, la cual muestra una tendencia a crecer en un rango de pH entre 10.0 a 12.4 mientras que a valores de pH menores el valor de la $R\Omega$ decrece en forma continua.

El valor de R_t representa la resistencia a la transferencia de carga, la cual bajo un proceso controlado por activación se explicó anteriormente

El comportamiento del valor de R_t se muestra en la gráfica 9.1.1.b en donde se mantiene casi constante, a excepción del valor encontrado a pH=9.0

De acuerdo al análisis anterior, el tercer elemento del circuito eléctrico es un Elemento de Fase Constante (Q), el cual está relacionado con los procesos de difusión, para lo cual como mencionamos anteriormente, el comportamiento de Q depende del valor obtenido para n, entonces podemos suponer que se trata de una condensador (C), en donde se tiene implícita la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), y a una capacitancia asociada a la capa de óxidos porosos (C_{po}). De acuerdo a la ecuación 9.1, obtenemos el valor para C_{po} en cada pH experimental, suponiendo a $C_{dl}=10 \mu F/cm^2$ y tomando el valor de C directamente de los valores de la simulación.

pH	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	simulación C($\mu F/cm^2$)	C_{po} ($\mu F/cm^2$)
8.3	10	166.24	10.64
9.0	10	119.33	10.91
10.0	10	172.31	10.61
11.1	10	157.18	10.68
12.4	10	110.99	10.99

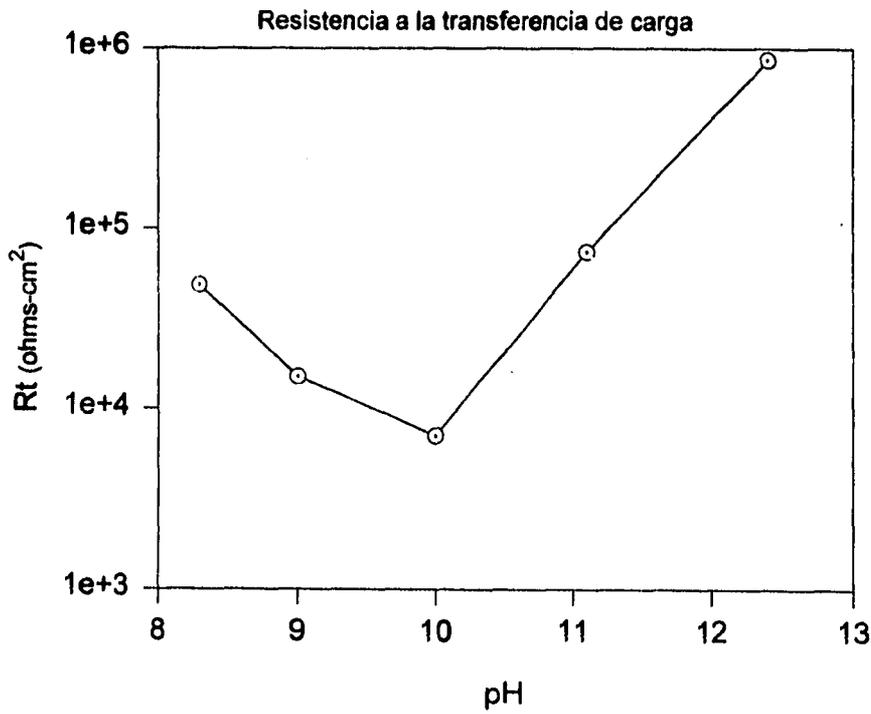
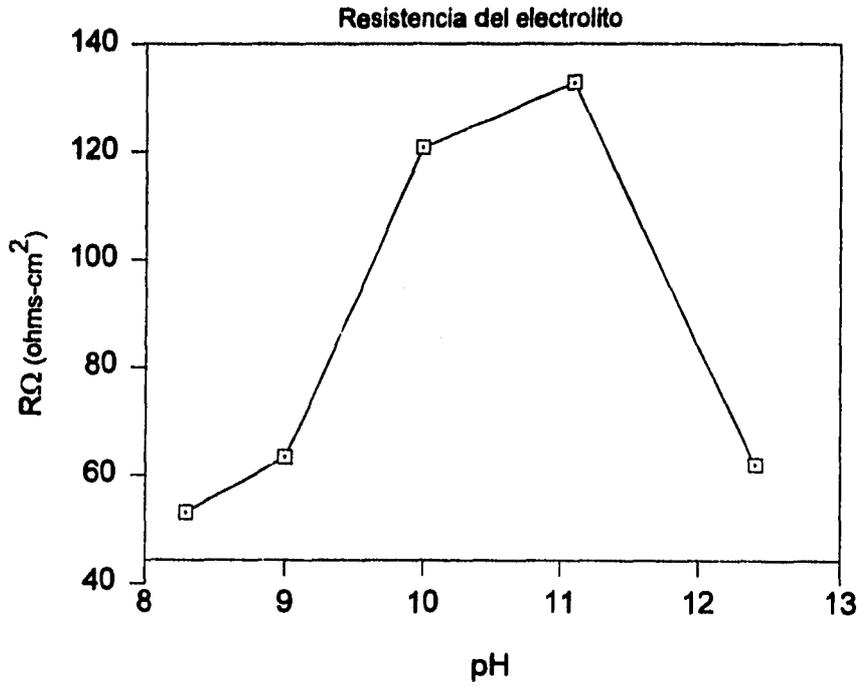
Tabla 9.1.1.c

Observando los valores obtenidos, gráfica 9.1.1.d nos indica que el comportamiento es similar en todos los valores de pH, no encontrándose alguna variación importante, e igual comportamiento lo muestra la grafica 9.1.1.e.

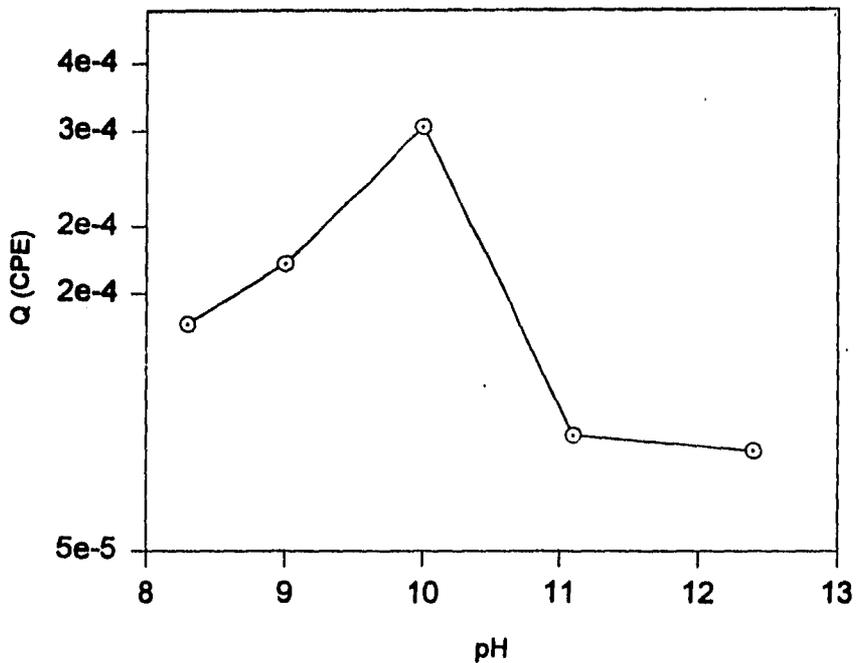
El valor del potencial de corrosión, aunque es un parámetro termodinámico, nos es útil en el pronóstico de la corrosión. En al gráfica 8.1.1.a, se muestra el comportamiento del valor del potencial de corrosión en los diferentes valores de pH. Este valor se mantiene entre -200 y -250 mV entre un rango de valores de pH de 10.0 a 12.4, pero enseguida se vuelve más positivo, hasta un valor de -91mV conforme se disminuye una unidad más de pH, y por último disminuye al menor valor de pH experimental empleado, es decir para un pH=8.3, se tiene un potencial de corrosión de -162mV.

Para validar esta primera parte ó SISTEMA I, se determinó la velocidad de corrosión (en mm/año) con respecto a la variación del pH, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno para la varilla de acero. El resultado se muestra en la gráfica 9.1.1.f, la cual determina que existe un intervalo de valores de pH (entre 9 y 11), en donde se obtiene la mayor velocidad de corrosión.

SISTEMA I. CON OXIGENO

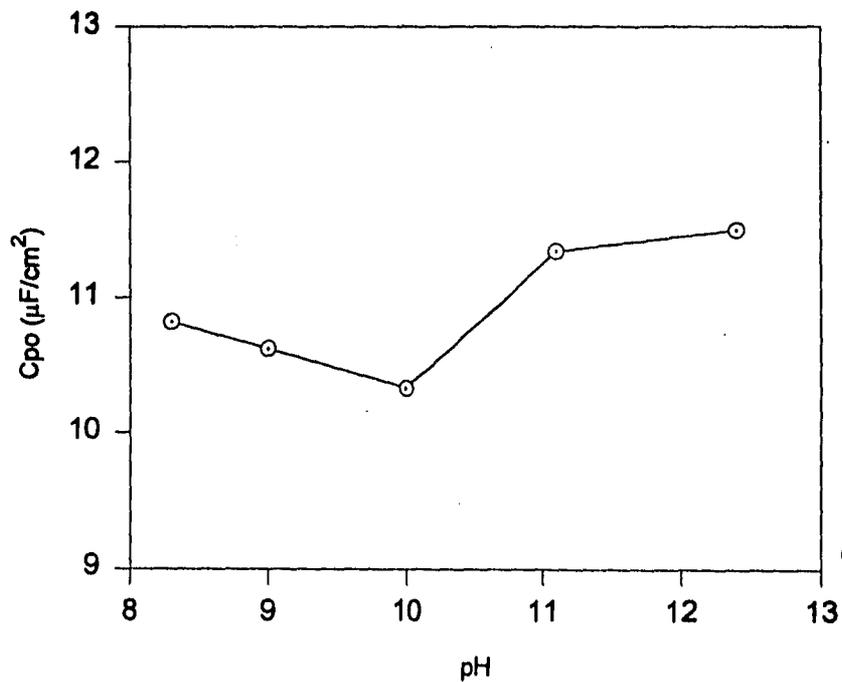


Elemento de Fase Constante



Gráfica 9.1c

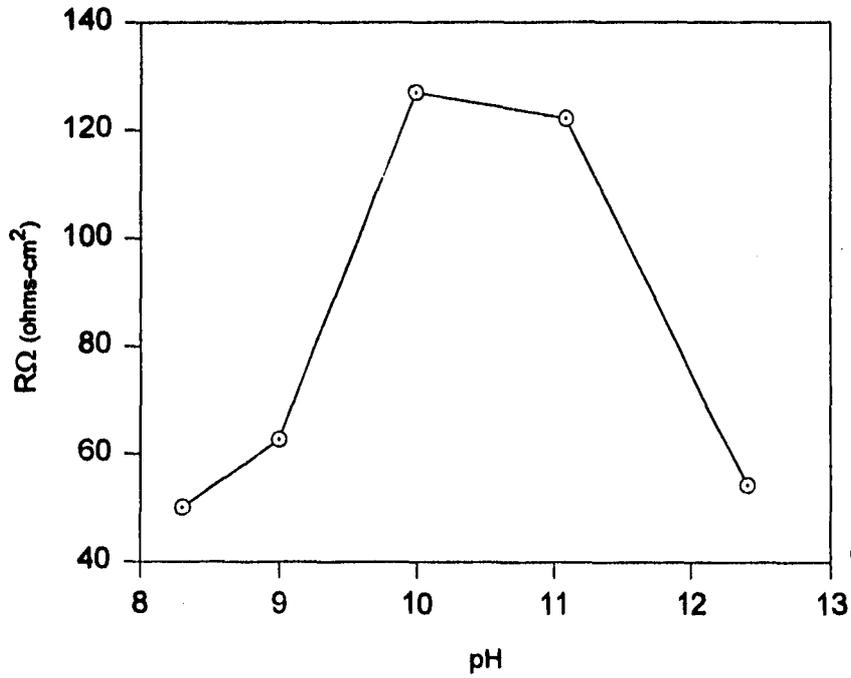
Capacitancia de los óxidos porosos



Gráfica 9.1e

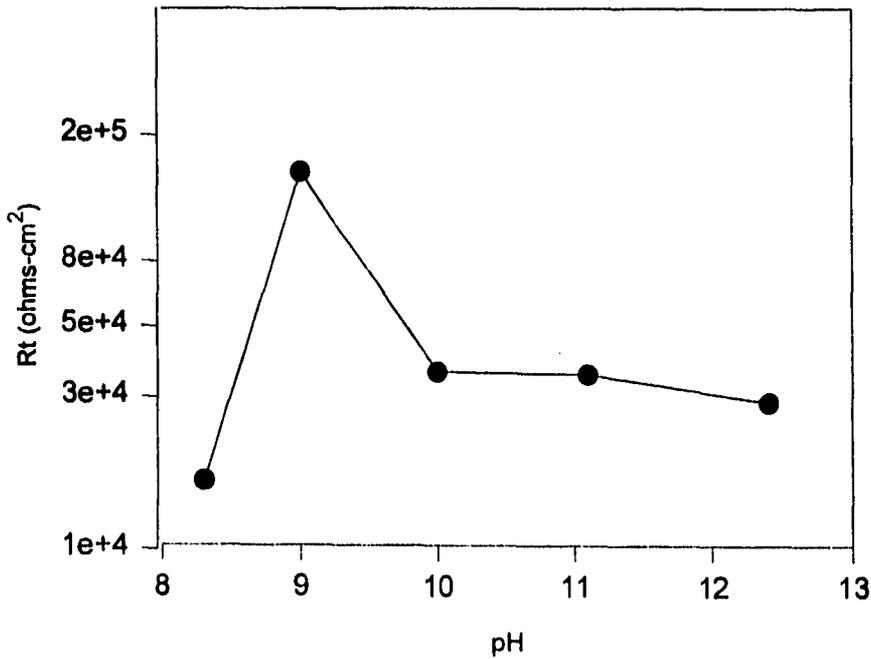
SISTEMA I. SIN OXIGENO

Resistencia del electrolito

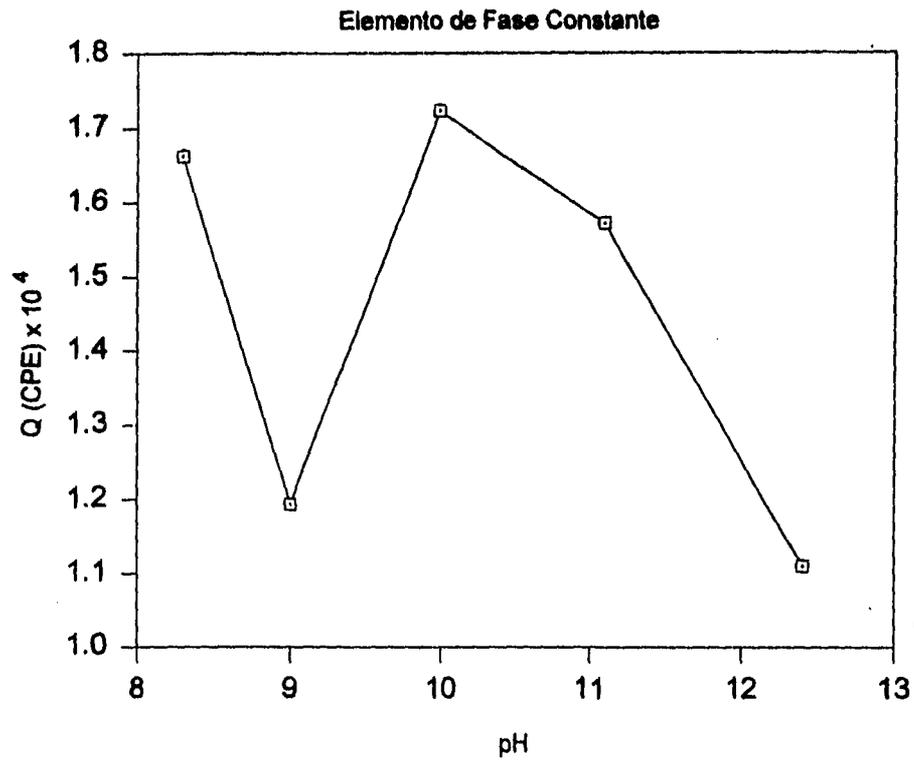


Gráfica 9.1.1a

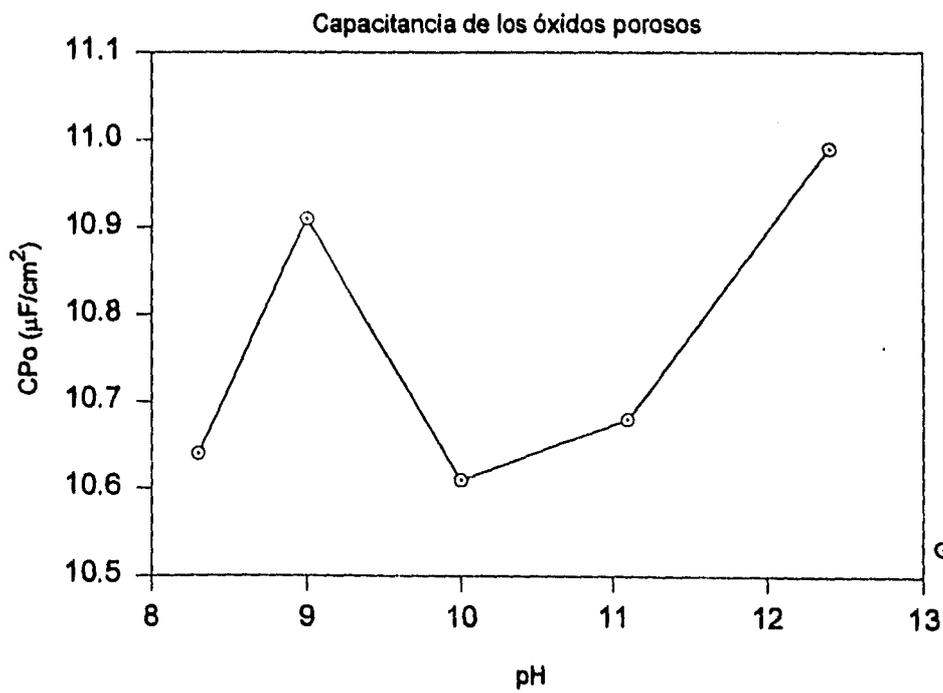
Resistencia a la transferencia de carga



Gráfica 9.1.1b

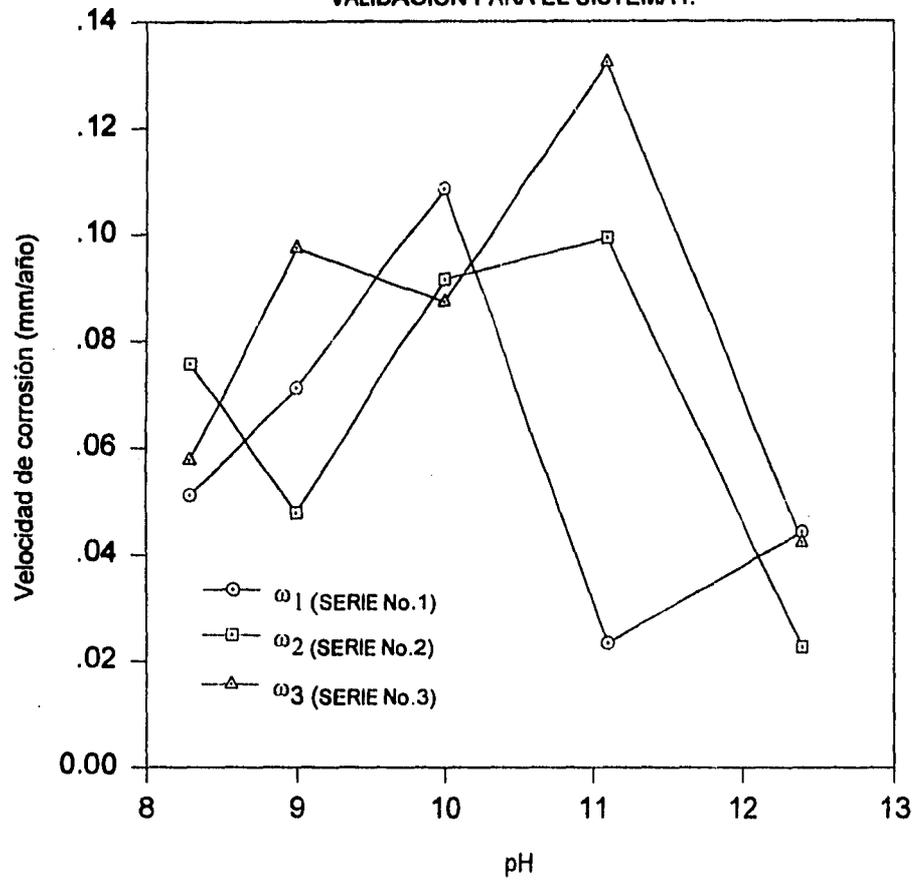


Gráfica 9.1.1d



Gráfica 9.1.1e

DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION
VALIDACION PARA EL SISTEMA I.



Gráfica 9.1.1f

Los resultados son presentados y analizados, apartir de mediciones de potencial, respuesta del sistema a la técnica de Impedancia (EIS), del circuito equivalente encontrado al realizar la simulación, y de los valores para cada parámetro descrito por el circuito equivalente.

Todas estas respuestas del sistema son suficientes para establecer un análisis sobre las diferentes etapas que ocurren durante el proceso de carbonatación.

9.2 SISTEMA II. Con oxígeno

Al realizar la simulación de los datos experimentales, se encontró que el circuito equivalente de ajuste en términos del código de descripción del circuito (CDC) es un $R(C[R(RQ)])$ para cualquier variación de pH en el sistema, lo cual propone un modelo conocido como modelo de un electrodo cubierto con capas protectoras donde la equivalencia física y eléctrica se muestra a continuación.

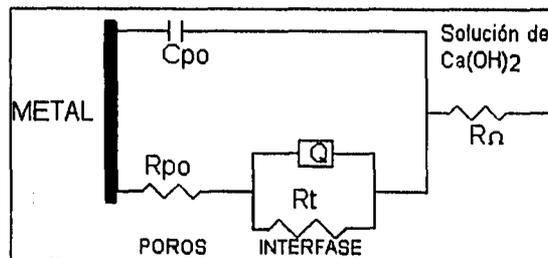


Figura 9.2.a

Interpretación Física.

Este modelo puede ser dividido en tres partes, donde la primera de estas partes la constituye la resistencia del electrolito $R\Omega$. En la gráfica 9.2.a se muestra que esta resistencia disminuye conforme disminuye el valor de pH experimental.

La segunda parte, se encuentra formada por un elemento complejo en paralelo con $R\Omega$. Este a su vez contiene dos elementos simples: primeramente se tiene una capacitancia asociada a la capa de óxidos porosos (C_{po}) y el segundo elemento simple es una resistencia atribuida a la película porosa (R_{po}). Observando en las gráficas de respuesta en frecuencia o diagramas de Nyquist obtenidos, es la parte formada por un semi-círculo obtenido a frecuencias altas.

Graficando la capacitancia a los óxidos porosos (C_{po}) y la resistencia a la película porosa (R_{po}) contra el pH (ver gráfica 9.2.b) tenemos:

La resistencia de la película porosa, decrece conforme el valor del pH disminuye, y la capacitancia asociada a esta capa de óxidos porosos incrementa en forma continua al decrecer el valor del pH.

La tercera parte en que se divide este modelo eléctrico corresponde a dos elementos en paralelo, también llamada interfase de corrosión. El primero es formado por una resistencia a la transferencia de carga (R_t), y un elemento de fase constante (Q).

En un sistema controlado por activación, la resistencia a la transferencia de carga R_t es equivalente a R_p (que puede ser determinada por la técnica de Resistencia a la Polarización). Esto puede ser usado en la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_t}$$

donde:

β_a es la pendiente anódica de Tafel.

β_c es la pendiente catódica de Tafel.

La variación de R_t es mostrada en la gráfica 9.2.c., la cual tiende a disminuir conforme el valor de pH en la solución de Hidróxido de Calcio disminuye. Por último, la interfase de corrosión contiene un elemento en paralelo con R_t , llamado Elemento de Fase Constante en inglés CPE (Q), el cual como mencionamos anteriormente, esta en función del valor de n . En este caso podemos relacionar este parámetro Q a un elemento Warburg (W), el cual a su vez esta relacionado con los procesos de difusión, en donde la Impedancia Warburg tiene la forma compleja:

$$W = \sigma/\sqrt{\omega} - j \sigma/\sqrt{\omega}$$

donde:

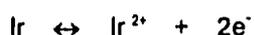
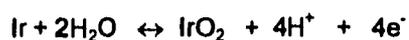
$$\omega = 2\pi f$$

σ es el coeficiente de Warburg.

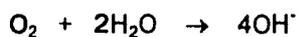
En la gráfica 9.2.c se muestra la pendiente obtenida directamente de las gráficas de Nyquist, la cual muestra para todos los valores de pH que es mayor a 45°, lo que demuestra que este elemento se comporta como una pseudo-capacitancia.

En este sistema las reacciones involucradas son las siguientes:

1. Reacción anódica:



2. Reacción catódica:



a pH>4

El análisis de la gráfica 8.2.a indica que conforme el valor del pH disminuye, el potencial de corrosión se vuelve más positivo, lo que indica el entrar a la zona activa de corrosión.

9.2.1 SISTEMA II. Sin oxígeno..

Esta parte es similar a la parte con oxígeno, a diferencia de que las mediciones del potencial de corrosión, respuestas del sistema a la técnica de Impedancia (EIS) se llevaron acabo en ausencia de oxígeno, por lo tanto el circuito equivalente encontrado para esta parte y los valores de los parámetros involucrados en este modelo, nos ayudarán a entender la importancia del oxígeno dentro del proceso de carbonatación.

Para las condiciones experimentales empleadas en el Sistema II sin oxígeno, se encontró que el circuito eléctrico en términos del Código de Descripción del Circuito (CDC) que mejor simulaba para cualquier valor de pH es el siguiente: $R(C[R(RQ)])$, el cual se muestra en la figura 9.2.a.

Interpretación Física:

Este modelo puede ser dividido en tres partes, siendo descritas a continuación:

La primera parte esta constituida por una resistencia que se atribuye a la resistencia del electrolito $R\Omega$. La cual ya se explicó anteriormente

La variación de $R\Omega$ con respecto a la variación del pH se muestra en la gráfica 9.2.1.a, la cual muestra que para valores menores a $\text{pH}=11$, la resistencia del electrolito tiende a disminuir en forma continua

La segunda parte en que se puede dividir el modelo, está representada por dos elementos en paralelo, esta segunda parte nos proporciona información acerca de la capa de óxidos; el primer elemento corresponde a una capacitancia asociada a la capa de óxidos porosos (C_{po}), la cual tiene un comportamiento que al ir decreciendo el pH, aumenta su valor hasta $\text{pH}=10$, donde tiene una ligera disminución en $\text{pH}=9.0$ y un aumento al valor de pH más bajo (gráfica 9.2.1.b), comparando los resultados obtenidos para este sistema tanto en presencia de oxígeno como en ausencia, observamos un comportamiento similar, lo que indica que esta capa de óxidos protectores está cambiando con y sin oxígeno presente.

La tercera parte contiene una combinación en paralelo de un resistor R_t y un elemento de fase constante (Q) (gráfica 9.2.1.c), El parámetro R_t ya fue analizado para un proceso controlado por activación. Los altos valores obtenidos de este elemento, indican que la falta de oxígeno tiende a disminuir la velocidad de reacción catódica (que en este caso es la reducción del oxígeno). El otro

elemento que constituye esta interfase de corrosión es un Elemento de Fase Constante Q (CPE), el cual está relacionado con los procesos de difusión, en la gráfica 9.2.1.d se expresa el valor de la pendiente obtenida directamente de los diagramas de Nyquist. Se observa que a medida que se disminuye el valor del pH de la solución de Hidróxido de Calcio, el valor de la pendiente nos muestra un comportamiento pseudo-capacitivo.

El análisis de la gráfica 8.2.1.a nos muestra la variación del potencial de corrosión E_{corr} (mV/ECS) con respecto a la variación del pH, se observa que el potencial es más positivo al disminuir el valor de pH, hasta aproximadamente a un valor de $pH=10.0$, a partir del cual se mantiene constante.

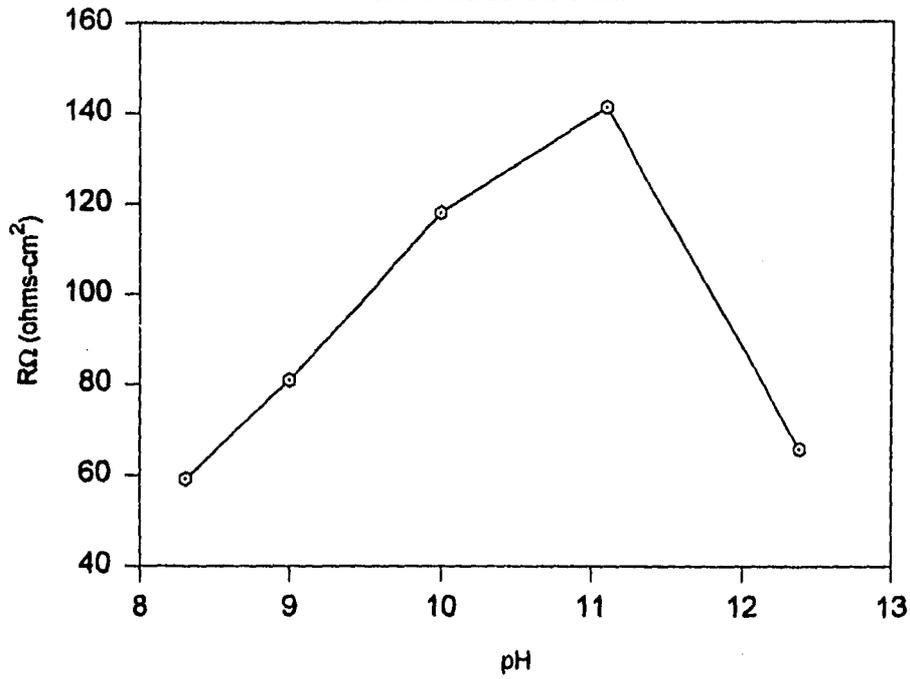
Esta variación del potencial de corrosión indicaría el pasar de un estado oxidado pasivo a un estado activo.

9.3 La comparación de la respuesta de Impedancia para el electrodo de Ti/óxidos cerámicos y la varilla de acero se resumen en las gráficas 9.3 y 9.3.2

De las gráficas 9.3 y 9.3.2, muestran que a bajas frecuencias (en un rango de 0.1Hz y 0.5Hz), se encuentra la mayor diferencia entre las respuestas de Impedancia de los dos electrodos, para cada una de las condiciones experimentales empleadas. Esto nos hace pensar que al trabajar en este rango de frecuencias, la respuesta en Impedancia medida para un sistema acero-concreto es propia de la varilla de acero utilizada como electrodo de trabajo.

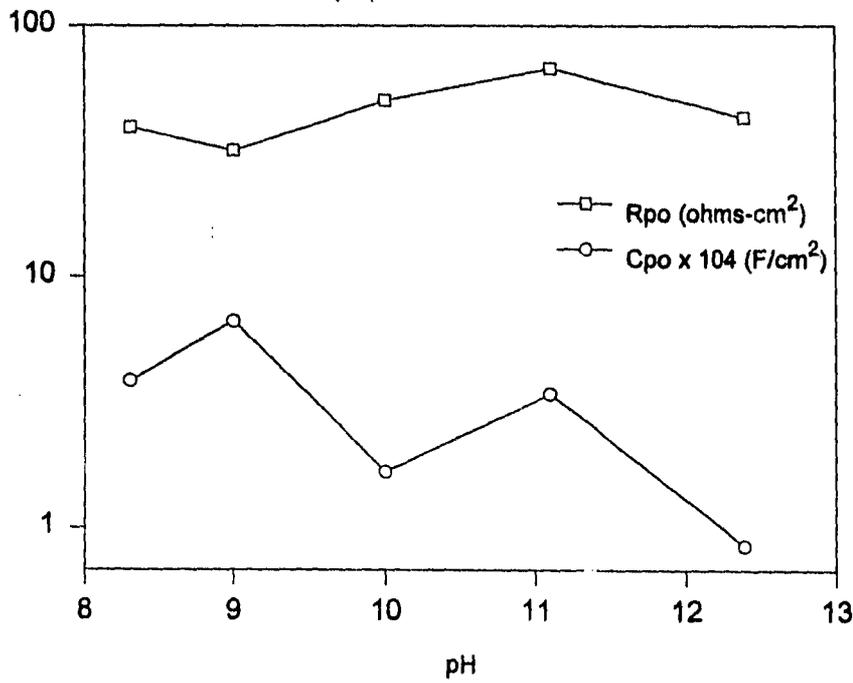
SISTEMA II. CON OXIGENO

Resistencia del electrolito

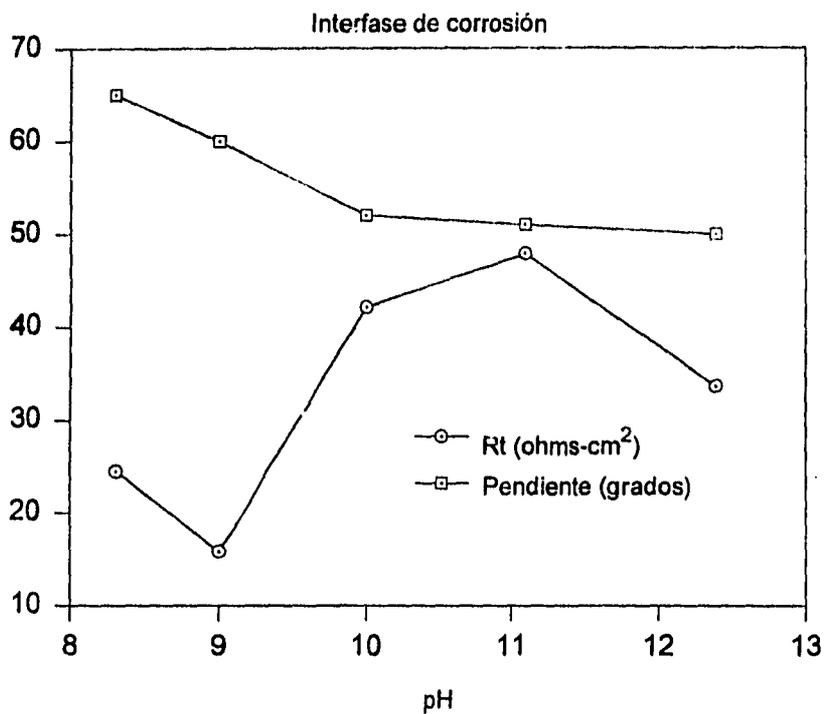


Gráfica 9.2a

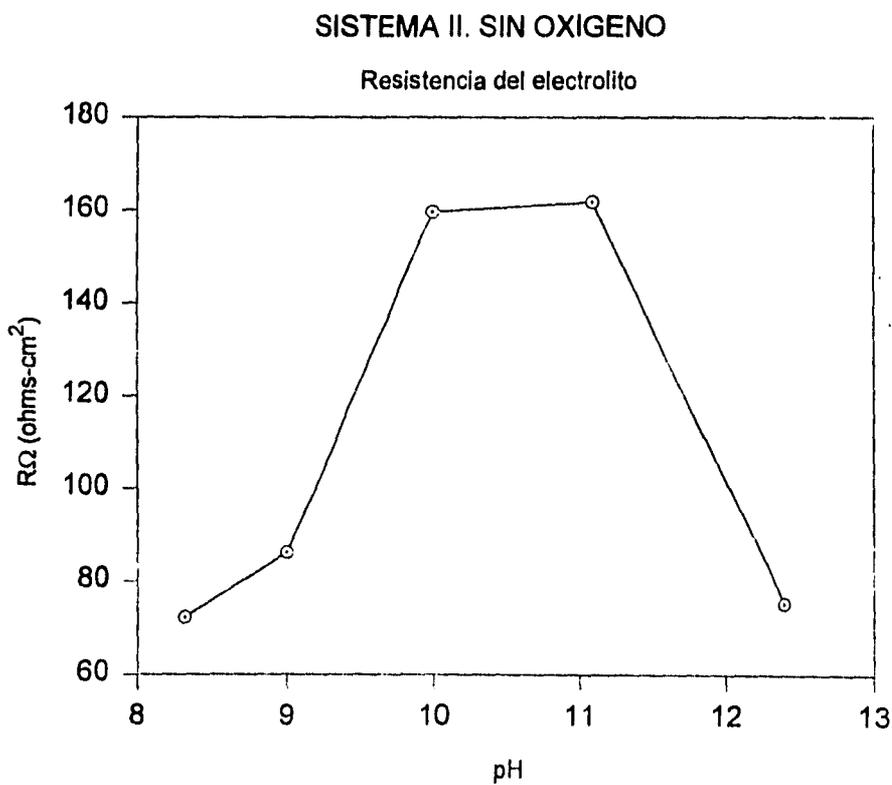
Capa protectora de óxidos



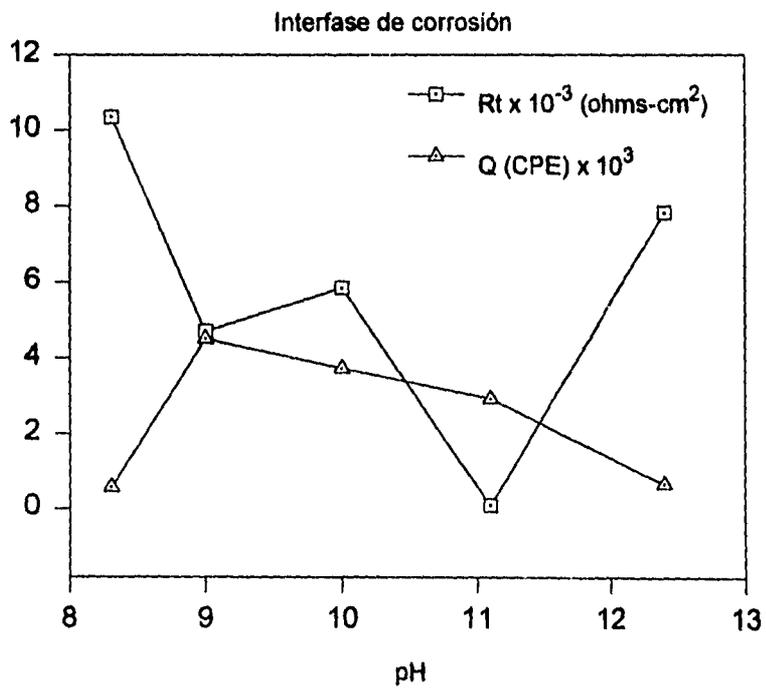
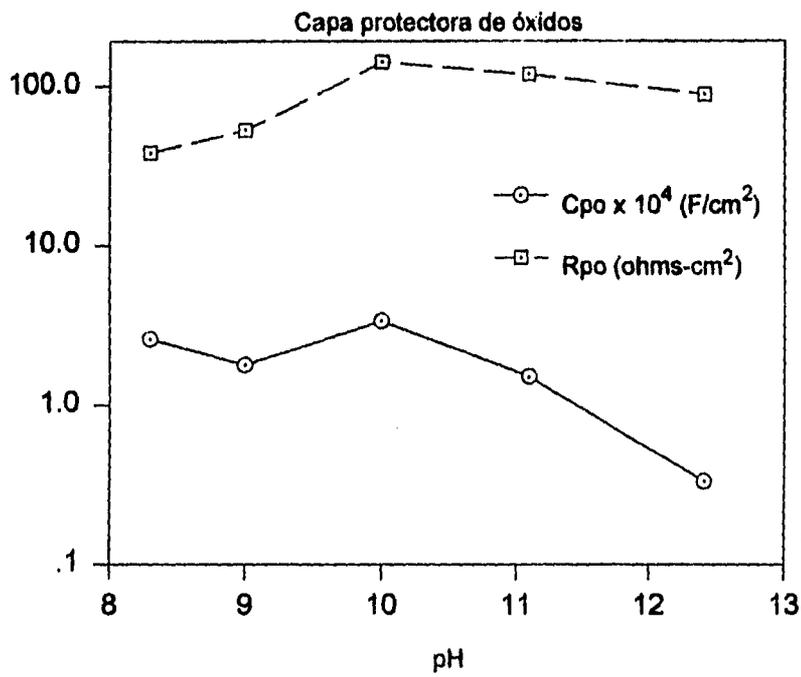
Gráfica 9.2b

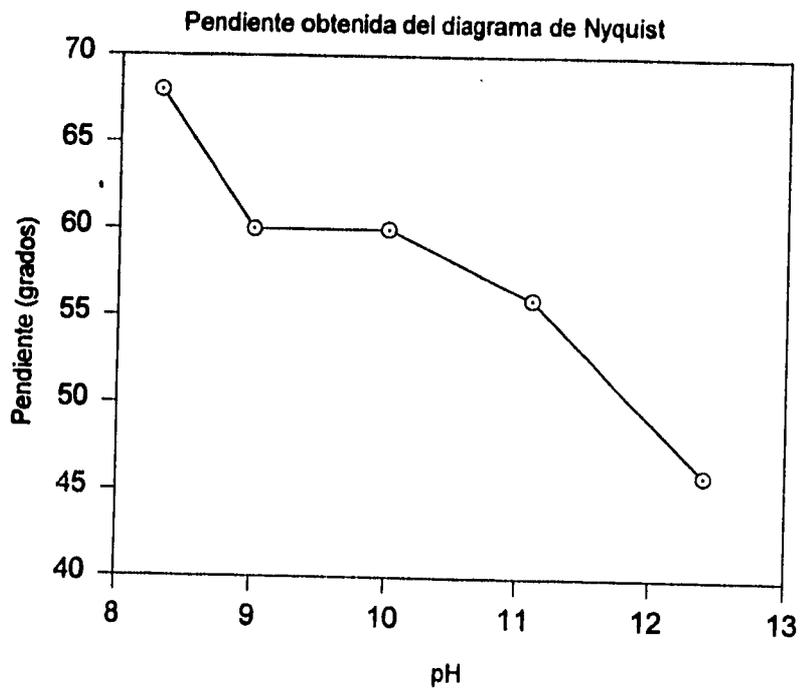


Gráfica 9.2c



Gráfica 9.2.1a

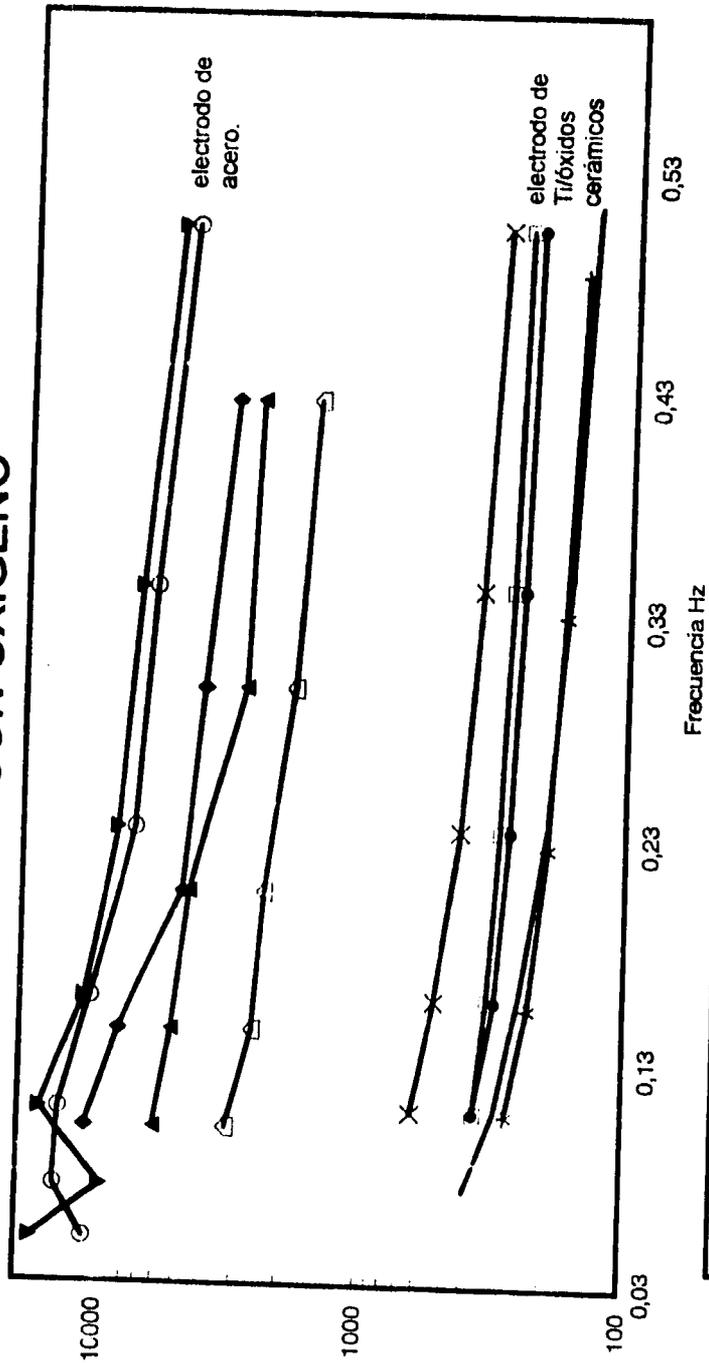




Gráfica 9.2.1d

SISTEMA I y II

CON OXIGENO



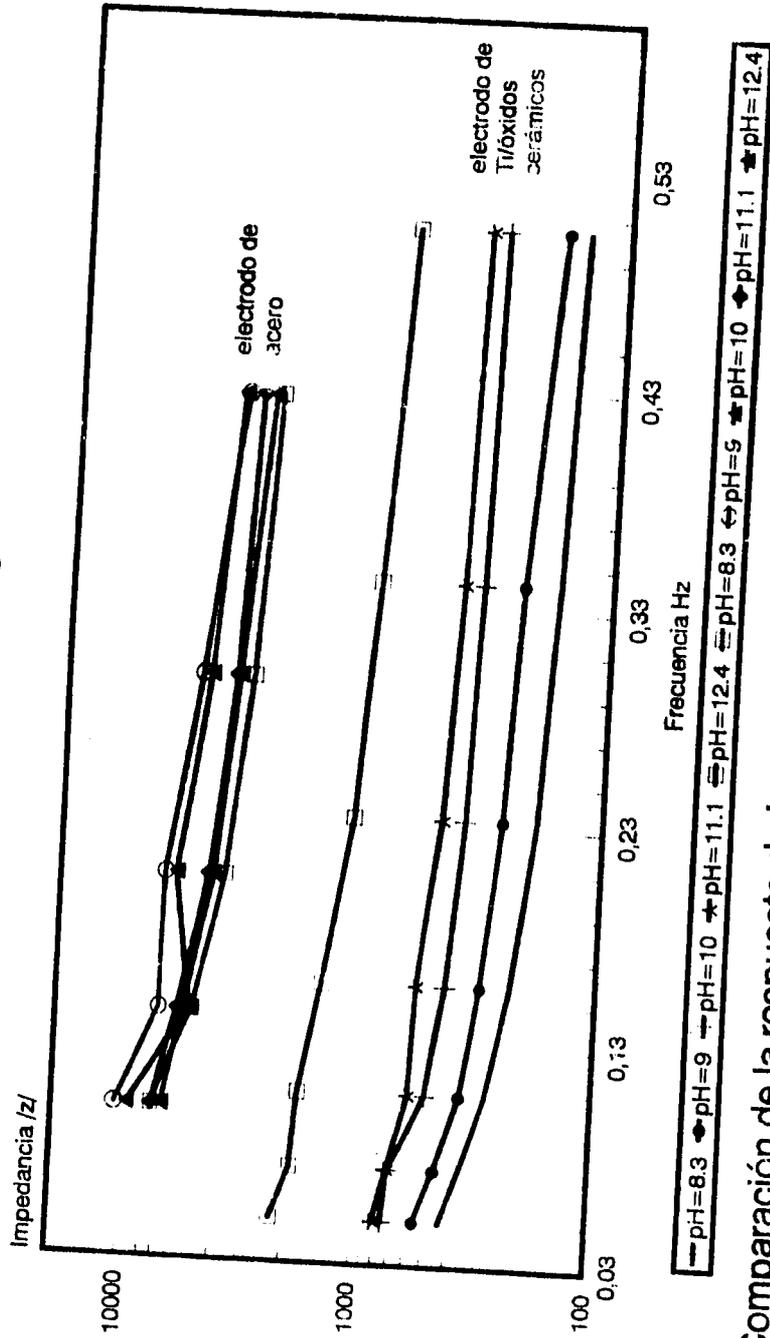
— pH=8.3 ✦ pH=9 ◻ pH=10 ◻ pH=11.1 ✦ pH=12.4
 — pH=8.3 ✦ pH=9 ◻ pH=10 ◻ pH=11.1 ✦ pH=12.4

comparación de la respuesta de impedancia para el Ti y Acero

Gráfica 9.3.

SISTEMA I y II

SIN OXIGENO



Comparación de la respuesta de Impedancia para el Ti y Acero

Gráfica 9.3.2

CONCLUSIONES.

1. Se comprobó que la técnica de Impedancia Electroquímica (EIS) es una herramienta útil en el seguimiento del proceso de carbonatación.
2. Los resultados obtenidos para todas y cada una de las condiciones empleadas, demuestran que el oxígeno no tiene una influencia marcada en el proceso de carbonatación, ya que en ausencia o presencia del mismo se tiene un comportamiento semejante.
3. Para el SISTEMA I, el circuito eléctrico encontrado tiene como limitación, el no proporcionar información directa acerca de la capa de óxidos formados sobre la superficie del electrodo de trabajo. Aunque se puede hacer uso de otros parámetros expresados por este modelo (R(RQ)), como son: la resistencia del electrolito ($R\Omega$) y la resistencia a la transferencia de carga (Rt), para inferir el estado en que se encuentran las estructuras de concreto.
4. Los resultados obtenidos para esta primera parte ó SISTEMA I, indican que existe un rango de valores de pH (entre un pH de 9 y un pH de 11), donde se hace más evidente la corrosión de la varilla de acero (electrodo de trabajo).
5. Para validar el SISTEMA I, se determinó la velocidad de corrosión con respecto a la variación del pH (gráfica 9.1.2.e), la cual demuestra que existe un rango de valores de pH (entre un pH de 9 y un pH de 11), en el cual se tiene la mayor velocidad de corrosión (en mm/año), debido a la neutralización de la solución de Hidróxido de Calcio $[Ca(OH)_2]$.

6. Los resultados obtenidos para el SISTEMA II, muestran un circuito equivalente diferente al primer sistema. El uso de otros parámetros, como son: una resistencia y una capacitancia asociada a la capa de óxidos porosos (R_{po} y C_{po} respectivamente), ayudan a un mejor entendimiento sobre la deterioración de la capa de óxidos pasivantes.

7. Para el SISTEMA II, se demuestra que la técnica de Impedancia Electroquímica (EIS), es una herramienta útil en la determinación de los cambios sufridos por la capa de óxidos protectores. Donde la resistencia asociada a la capa de óxidos porosos (R_{po}), así como también la capacitancia asociada a esta capa (C_{po}), podrían ser usados como parámetros indicadores del daño por corrosión sufridos por las estructuras de concretos expuestos en medios agresivos.

8. También por medio de esta técnica se demuestra que la disminución de la alcalinidad de la solución (debido a la reacción de neutralización con el CO_2), afecta la formación de la capa de óxidos pasivantes sobre la superficie del acero.

BIBLIOGRAFIA

1. Hoppe, B.B.; Alan, K; y Manning, D.G. "Corrosion and electrical Impedance in concrete". Cement and Concrete Research. USA. Vol.15 N.3 May. 1985 pp.525-234.
2. Andrade, C.; Maribona, J.R; y otros. "The effect of macrocells between active and pasive areas of steel reinforcements". CORROSION SCIENCE. Vol.33, N.2, 1992, pp.237-249.
3. Yunny, M., y otros "Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión". Ingeniería Hidráulica en México, enero-abril de 1991, pp. 21-35.
4. Hamid, A.; Al-Tayyib, J.; y Mohammand, S.K. "Corrosion rates measurements of reinforcing steel in concrete by electrochemical techniques". ACI. Materials Journal. Vol. 85, N.3, Mayo-Junio 1988, pp.172-177.
5. Flis, J., y otros. "Electrochemical measurements on concrete bridges for evaluation of reinforcement corrosion rates". CORROSION. Vol.49, N.7, July 1993, pp.601-613.
6. Sagües, A. "Critical issues in electrochemical corrosion measurements techniques for steel in concrete". Paper N.141. Corrosion/91, National Association of Engineers. 1991, pp.1-21.
7. ASTM C876-80. "Standar test method for half cell potentials of reinforcing steel in concrete".
8. John, D.J.; y otros. "Electrochemical techniques for the investigations and monitoring of the corrosion of reinforcing steel in concrete".Industrial problems, Treatment and control techniques proc. of the 1st. Arab. Conf. on corros, 1984. Edited by V. Asworth Global Corrosion Consultants, N.K. pp. 485-498.
9. Andrade, C. "Corrosión localizada del acero en contacto con el hormigón". Rev. Iber. Corros. y Prot. XV(4), 1984 pp.27-34.
10. Alland, M.L.; y Cherry, B.W. "Factor controlling the amount of corrosion for cracking in reinforced concrete". CORROSION ENGINEERING. Vol.48, N.5, May 1992, pp.426-430.
11. Hamada, M. "Neutralization (Carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel". Proceedings of the 5th. International Symposium on the Chemistry of cement, Tokyo. 1968, Vol. III, pp.343-384.
12. Meyer, Adolf. "Investigations of the Carbonation of concrete". Supplementary paper III-52 in 5th. International Symposium on Chemistry of cement Tokyo, 1968, pp. 394-401.

13. Miranda, H. M. y López, G.W. "Estudio de la velocidad de corrosión de los refuerzos metálicos en estructuras de concreto". Tesis, Facultad de Química, UNAM. 1988.
14. Verberck, G. "Mechanism of corrosion of steel in concrete". Corrosion of metals in concrete. S.P.49, 1975, pp. 39-46.
15. Gouda; y otros. "Hardened portland blast-furnace slag cement pastes". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.5, N.1, 1975 pp. 1-13.
16. Mehta, P.K. "Mechanism of expansion associated with Ettringite formation". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.3, N.1, 1973, pp.1-6.
17. Gjørsv, O.E., y Vennesland, O. "Diffusion of chloride ions from seawater into concrete". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.9, N.2, 1979, pp.229-237.
18. Alcocer, O.I. "Carbonatación de estructuras de concreto reforzado". Tesis, Facultad de Química. UNAM. 1994.
19. Kyösti, Tuutti. "Corrosion of steel in concrete". SWEDISH CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Institute, N.4. 1982, pp.17-56.
20. Richard F. Stratfull. " Comments on the identification of a chloride threshold in the corrosion of steel in concrete". CORROSION. Vol.43, N.8, Agosto 1987, pp. 483-485.
21. Monfore, G.E.; y Verbeck, G.J. "Corrosion of prestressed wire in concrete". ACI. Journal Proceedings. Vol. 57, N.5 November 1960. pp. 491-516.
22. Hansson, C.M. "The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.15, N.1, 1985, pp. 65-78.
23. Abdul Majeed, A.J.; y Nabil, F.I. "Corrosion of reinforced concrete foundations in Kuwait". Industrial problems, Treatment and control techniques proc. of the 1st. Arab. Conf. on corros, 1984. Edited by V. Asworth Global Corrosion Consultants, N.K. pp. 523-537.
24. L. Dhouibi-Hachani., E. Triki., A. Raharinaivo., C. Fiaud. "Assessing the corrosion of rebars in concrete deteriorated by sulphates and carbonation". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.21, 1991 pp. 258-267.
25. Tzyy-Ping Cheng.; Ju-Tung Lee.; y Wen-Tai Tsai. "Corrosion of the reinforcements in artificial sea water and concentrated sulphate solution". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.20, N.2, 1990 pp. 243-252.

26. González, J.A.; y otros. " Corrosion en hormigón. Corrosion de las armaduras por carbonatación del hormigón". Rev. Iber. Corros. y Prot. XV(4), 11-19 (1984).
27. Blenkinsop, R. D.; y otros. "The carbonation of high alumina". Cement, part 1. CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.15, N.2, 1985 pp. 276-284.
28. Blenkinsop, R. D.; y otros. "The carbonation of high alumina". Cement, part 2. CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.15, N.3, 1985 pp. 385-390.
29. Ayala, R. V. "Mecanismos de envejecimiento de aluminio en atmósferas marina". Tesis, Facultad de Química, UNAM. 1993.
30. K. Hladly; L. M. Callow.; y J. L. Dawson. "Corrosion rates from Impedance measurements. An Introduction". Br. Corros. J., Vol.15 N.1, 1980 pp.20-25.
31. Castañeda, L. H. "Estudio del proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto mediante la técnica de Impedancia Electroquímica". Tesis, Facultad de Química, UNAM. 1994.
32. Walter, G. W. "The application of Impedance Spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals". CORROSION SCIENCE. Vol.32, N.10, 1991, pp. 1041-1058.
33. Tsai, C. H.; y Mansfeld, F. "Determination of coating deterioration with EIS: Part II. Development of a method for field testing of protective coatings". CORROSION SCIENCE. Vol.49, N.9, September 1993 pp. 726-737.
34. Zdenek Saumand. " Effect of CO₂ on porous concrete". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.2, N.5, 1972 pp. 541-549.
35. Suzuki, K. "Formation and carbonation of C-S-H in water". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.15, N.2, 1985 pp. 213-224.
36. Ho, D. W. S., y Lewis, R. K. " Carbonation of concrete and its prediction". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.17, N.3, 1987 pp. 489-504.
37. Pihlajavaara, P. K. "Effect of carbonation on microstructural properties of cement stone". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.4, N.2, 1974 pp. 149-154.
38. Hope, B. B. "Corrosion rates of steel in concrete". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.16, N.5, 1986 pp. 771-781.
39. Francois, R. "Effcet of damage in reinforced concrete on carbonation or chloride penetration". CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol.18, N.6, 1988 pp. 961-970.

-
40. Parrott, L. J.; y Killoh D. C. "Carbonation in a 36 year old in-situ concrete". **CEMENT AND CONCRETE RESEARCH**. Vol.19, N.2, 1990 pp. 649-656.
 41. Ping, T. "Corrosion of reinforcements in artificial sea water and concentrated sulphate solution". **CEMENT AND CONCRETE RESEARCH**. Vol.20, N.2, 1990 pp. 243-252.
 42. Dewaele, P. J. "Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation". **CEMENT AND CONCRETE RESEARCH**. Vol.21, N.4, 1991 pp. 441-454.
 43. Andrade, C. "Corrosion steel behavior in high alumina ". **CEMENT AND CONCRETE RESEARCH**. Vol.21, N.4, 1991 pp. 635-646.
 44. Revertegat, E. "Effect of the pH on the durability of cements pastes". **CEMENT AND CONCRETE RESEARCH**. Vol.22, 1992 pp. 259-272.
 45. Kobayashi, K.; y Uno, Y. "Influence of alkali on carbonation of concrete, Part 1, Preliminary test with mortar specimens". **CEMENT AND CONCRETE RESEARCH**. Vol.19, N.5, 1989 pp. 821-826.
 46. Kayyali, O. A. "Chloride penetration and the ratio of Cl^-/OH^- in the pores of cement paste". **CEMENT AND CONCRETE RESEARCH**. Vol.18, N.6, 1988 pp. 895-900.
 47. Alonso, C., Andrade, C., y González, J. A. "Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types". **CEMENT AND CONCRETE RESEARCH**. Vol.8, N.5, 1988 pp. 687-698.
 48. Glass, G. K., Page, C. L., y Short, R. "Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars". **CORROSION SCIENCE**. Vol.32, N.12, 1991 pp. 1283-1294.
 49. Yonezawa, T., Ashworth, V., y Procter, R. P. M. "Pore solution composition y chloride effects on the corrosion of steel in concrete". **CORROSION ENGINEERING**. Vol.44, N.7, July 1988 pp. 489-499.