



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

23

2ED

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EFFECTO DE LOS NITRITOS EN LA VELOCIDAD
DE CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO
EN CONCRETO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
VICTOR VEGA RESENDIZ



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

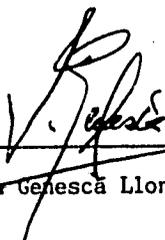
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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. Joan Genescá Llongueras
Vocal: Prof. Rubén César Vásquez Medrano
Secretario: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
1er. Suplente: Prof. Carlos Rodríguez Rivera
2do. Suplente: Prof. Carlos Rosendo Arganis Juárez

Sitio donde se desarrolló el tema: UNAM, Facultad de Química ,Edificio D,
Laboratorio de Corrosión..



Dr. Joan Genescá Llongueras.

Asesor del Tema



M en C. Tezozomoc Pérez López

Supervisor Técnico



Víctor Vega Reséndiz

Sustentante

Papá, Mamá, Abuelita, Miguel Angel

¡ lo logramos !

***Agradezco profundamente a mis padres José Luis Vega López
y María Elena Reséndiz el ejemplo, el apoyo
brindado y el amor incondicional
que tuve, tengo y tendré
por toda la
vida.***

***A mi hermano Miguel Angel V.R.:
Gracias por compartir desde la
infancia los momentos más
agradables de la vida
que nunca
olvidare.***

***A mi Abuelita Anita:
Con admiración y respeto ya que
con su amor y cariño me
alimento día con día para
seguir adelante.***

A mi alma mater:

***Siempre estará en mi el ejemplo, la perseverancia, la formación que de
ella recibí apesar de innumerables obstáculos a los que se enfrenta día
con día.***

Una GOYA por quién y sientto.

!Gracias U.N.A.M.¡

vive

Agradezco al Dr. Joan Genescá por darle rumbo a mi formación profesional.

A los integrantes del grupo de corrosión, ¡Eso de gracias por su apoyo.

A Yolanda G. C.:

Por brindarme su corazón...

A mis amigos de Metalurgia, para los cuales no es necesario poner sus nombres ya que ellos saben quienes son. Gracias por darme la oportunidad de compartir gratos momentos dentro y fuera de nuestra escuela. Y como he de olvidarme de...

Los Idolos ya que juntos hemos aprendido a valorar la vida.

vive

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO	6
3.1 Concreto y cemento	6
3.2 Materiales componentes	9
3.3 Procedimientos de construcción y propiedades físicas del concreto	26
3.4 Modelo de corrosión en concreto	33
3.5 Técnicas electroquímicas para el monitoreo de la corrosión en concreto	45
3.5.1 Medición de Potenciales de Media Celda	46
3.5.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	52
3.6 Métodos para controlar la corrosión	58
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	65
4.1 Planteamiento experimental	65
4.2 Condiciones experimentales	66
4.3 Equipo y aspectos técnicos	69
4.4 Procedimiento experimental	70
CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	72
5.1 Resultados de Potenciales de Media Celda	72
5.2 Resultados de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	77
CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	92
6.1 Análisis de Potenciales de Media Celda	92
6.2 Análisis de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	96
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	104
SUGERENCIAS	105
APÉNDICE A	106
APÉNDICE B	111
CAPÍTULO 8 BIBLIOGRAFÍA	119

RESUMEN

La durabilidad del concreto depende de muchos factores, entre los cuales se encuentra el deterioro de el acero de refuerzo, debido a que el medio que lo rodea es muy agresivo. Para el seguimiento del deterioro del acero de refuerzo en concreto se recurren a técnicas no destructivas como son la medición de Potenciales de Media Celda, así como el uso de la Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. En este trabajo se presenta el estudio del efecto inhibidor que tienen los nitritos en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo mediante las técnicas mencionadas anteriormente, mediante las cuales se puede analizar el sistema termodinámico así como el cinético.

El empleo de inhibidores es una alternativa para la protección del acero embebido en concreto debido a que no altera las propiedades del concreto, ni mucho menos reacciona con los componentes del cemento, además de su fácil empleo y bajo costo.

ABSTRACT

Durability of concrete is dependent of many factors. Among these the deterioration of reinforcement steel is one of the most important. This deterioration can be caused by aggressive environmental factors. In order to prevent this process of deterioration one can use techniques like the Half Cell Potential as well as the Electrochemical Impedance Spectroscopy. This paper will present the study of nitrite inhibitors that affect the corrosion speed in reinforcement metals using the techniques before mentioned, because through them it can be analyzed the thermodynamic and kinetic.

The use of inhibitors is a viable alternative for the protection of reinforcing steel in concrete structures because they neither alter the properties of the concrete nor react with components of cement and besides they are very easy to work and of low cost.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El proceso de corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto constituye un fenómeno de naturaleza electroquímica, debido a lo anterior, es de importancia mencionar que en el Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química se han venido desarrollando una serie de estudios relacionados con el sistema acero-concreto bajo ciertas condiciones experimentales. Tales condiciones, permiten comprender el cómo se lleva a cabo el mecanismo de corrosión, también podemos encontrar ayuda para responder preguntas, como pueden ser; ¿Qué variables inician la corrosión?, así como, ¿Qué variables son las causantes de la propagación de la corrosión del acero de refuerzo en concreto?.

Grandes esfuerzos se han hecho para eliminar o disminuir la corrosión del acero de refuerzo, tanto en empresas privadas y gubernamentales, así como investigaciones en Institutos y Universidades. Un ejemplo de empresas que han tratado de controlar la corrosión son PEMEX (Petróleos Mexicanos) y CFE (Comisión Federal de Electricidad), ya que estas empresas han tenido que enfrentar los costos de reposición de las estructuras dañadas, los cuales son bastante altos.

Filosóficamente parece existir un deseo innato en el hombre por la durabilidad, en términos de palabras tales como permanente, constante, perdurable y durable, por sólo mencionar unas cuantas. Durante el transcurso del tiempo se han estudiado una gran cantidad de variables que afectan la durabilidad del concreto, las cuales se pueden clasificar en materiales componentes, procedimientos de construcción, propiedades físicas, naturaleza de exposición y tipo de carga.

Con lo que respecta a materiales constituyentes, lo más importante en el concreto es el cemento portland. Esto se ha realizado en forma intuitiva, pero también se ha ilustrado estadísticamente. Esto implica que las propiedades del

cemento, al momento de emplearlo en el concreto, deben ser tales que estimulen la resistencia, la estabilidad y la solidez.

El agregado fino en el concreto debe ser de granulometría y forma individual adecuadas, químicamente inerte; tiene que contener pocos materiales nocivos y que debe incluir propiedades físicas básicas duraderas en términos de densidad, dureza, absorción y elasticidad.

El agua de mezclado debe ser compatible con todos los demás componentes y debe estimular, más que impedir, la hidratación química del cemento portland. De manera similar, los aditivos deben ser mutuamente compatibles en un sentido químico.

Todos los componentes individuales deben estar dispuestos, tomando en consideración las teorías de diseño de mezclas, en las proporciones correctas. De lo contrario, puede obtenerse, y se ha obtenido, concreto no durable a partir de elementos individualmente durables.

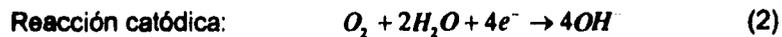
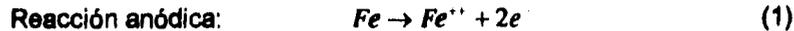
Otra causa del problema de la falta de durabilidad del concreto reforzado comprende el acero de refuerzo ahogado en el mismo. La oxidación del acero provoca un incremento del volumen con la consiguiente presión expansiva sobre el recubrimiento de concreto. En algún punto, cuando la resistencia última de tensión del recubrimiento de concreto es excedida, se forma una grieta. Esta a su vez permite el ingreso adicional de agentes oxidantes que aceleran el proceso de descascaramiento.

Los primeros indicios de problemas inminentes usualmente son la presencia de manchas de color café en la superficie del concreto. Esto es indicativo de oxidación del acero que se encuentra bajo el recubrimiento de concreto. La oxidación es más común y ocurre con mayor rapidez cuando la estructura está expuesta a Cloruro de Calcio, a otras sales descongelantes o al Cloruro de Sodio en el caso del agua de mar.

El agua y la sal se filtran a través de los poros y grietas del concreto y atacan las varillas de refuerzo. Cuando el acero se oxida, su volumen se expande creando elevadas fuerzas de tensión en el concreto, que son la causa del agrietamiento.

Por definición, la corrosión es el deterioro o destrucción del material, y es causada por la reacción de éste con su ambiente. La corrosión es un proceso electroquímico y para que una celda electroquímica funcione, son necesarios tres elementos básicos: ánodo, cátodo y electrolito.

Las reacciones típicas que ocurren en el ánodo y el cátodo son:



El hierro tiene una considerable tendencia a entrar en solución. El área en donde los iones entran en solución es conocida como el ánodo, y se generan electrones (ecuación 1). Para poder mantener el equilibrio, los electrones deben ser consumidos en superficies adyacentes del metal y los iones hidróxidos se forman en el cátodo en presencia de oxígeno y agua (ecuación 2). El Hidróxido Ferroso se deposita en las áreas anódicas de la superficie del metal; usualmente se convierte en óxido férrico en presencia de oxígeno, para producir la conocida oxidación café-rojiza que veremos en la superficie del concreto en este caso. La velocidad de corrosión es controlada por la reacción en el cátodo. En consecuencia, cualquier condición ambiental que influya en esta reacción afectará de igual manera la velocidad de corrosión.

El concreto húmedo actúa como el electrolito que contiene principalmente Hidróxido de Calcio, cuya conductividad se incrementa en presencia de iones de sal.

El control de los niveles de corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto se ha confiado tradicionalmente a la aparente impermeabilidad del concreto mismo, al uso de aditivos resistentes a la corrosión de los sulfatos, a la adecuada relación agua/cemento de la mezcla original y al sobredimensionamiento de la capa de concreto.

En el este trabajo se presenta una de las tantas formas de prevenir la corrosión del acero de refuerzo en concreto, en este caso se utilizó un inhibidor de la corrosión como lo es el nitrito de sodio [$NaNO_2$].

Para observar el comportamiento del inhibidor se realizó un seguimiento de mediciones mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica con el fin de entender el mecanismo de corrosión del acero de refuerzo, así como también se requirió la utilización de la técnica de Potencial de Media Celda como un método para delinear la actividad corrosiva del acero de refuerzo en estructuras de concreto.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Objetivo General :

◆ Estudiar el efecto inhibitor que tienen los Nitritos a diferentes concentraciones en el concreto en un medio agresivo como es la presencia de cloruros (Cl^-) en agua.

Objetivos Particulares:

◆ Aplicar la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica al sistema de estudio para obtener diagramas experimentales de Nyquist y Bode, mediante los cuáles, se pretende estudiar y analizar el comportamiento electroquímico así como el mecanismo de corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto en presencia de Nitritos.

◆ Aplicar la técnica de Potencial de media celda, con el fin de conocer el estado en que se encuentra la varilla de acero embebido en el concreto con respecto al tiempo y en un ambiente agresivo.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 CONCRETO Y CEMENTO.

Antes de hablar de la corrosión del sistema bajo estudio es necesario conocer ciertas propiedades y características que toda persona interesada en la corrosión del acero de refuerzo en concreto debe de conocer.

El concreto u hormigón[ver apéndice A] sigue siendo aún el material más importante en el mundo para la construcción y la ingeniería civil. La palabra concreto siempre se ha empleado como sinónimo de algo que es sólido, confiable, inamovible; un material durable, que no necesita mantenimiento, con una vida de servicio casi infinita. Sin embargo, algunas fallas recientes, que se han difundido mucho en todo el mundo, han ocasionado que no sólo el público en general sino también la misma industria pongan en duda esta definición.

¿Qué ha ocurrido? Los principales motivos de preocupación se derivan primero de diversas fallas del hormigón, de cambios significativos en la estructura de la industria de la construcción y en los métodos de producción del hormigón y de su

uso, y por último, de las considerables presiones sociales y económicas que siguieron a la primera crisis del petróleo y la recesión más reciente.

Entre los problemas o fallas recientes que han ocurrido para empañar la imagen del concreto, se incluyen:

1 Corrosión del acero de refuerzo, ya sea debida a la inclusión de cloruro de calcio o de otras sales provenientes de aditivos o agregados. Externamente por sales descongelantes, o en estructuras marinas superiores a la zona de marea alta.

2 Técnicas de construcción deficientes, apresuradas, sobre todo en el Medio Oriente donde las sales del suelo contaminan los agregados y el agua.

3 Deterioro interior del concreto por la reacción álcali-sílice, y reducciones de resistencia debidas a la transformación de hormigón a base de cemento de alta alúmina.

4 La ocurrencia de grietas no estructurales durante el fraguado y endurecimiento debido a esfuerzos térmicos y de humedad..

Estos problemas varían desde los molestos o preocupantes (como el agrietamiento por contracción plástica a temprana edad), hasta los financieramente catastróficos, donde un mayor deterioro puede provocar reparaciones costosas, de varias veces el costo inicial de la construcción, como por ejemplo en losas de puentes en E.U. y Europa. Esto ha tenido como resultado comentarios negativos hacia el hormigón. Estos problemas ya no son meramente nacionales o internacionales, sino intercontinentales.

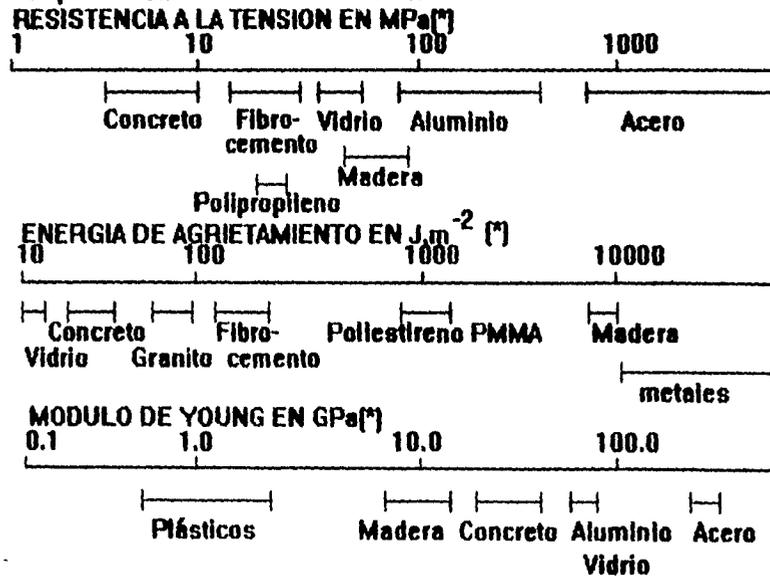
El concreto, por el contrario, es un material muy económico en energía. En efecto, esto se demuestra en la tabla 1 anexa, donde se encuentran anotados los contenidos energéticos de los principales insumos utilizados en la construcción. Dicho contenido aparece en volumen o por masa. No obstante, la utilidad de esta comparación es limitada ya que en un cierto número de aplicaciones dichos productos se utilizan por su comportamiento. Al comparar este comportamiento en la tabla 2 adjunta, podemos observar que el hormigón es el material de más baja anotación.

TABLA 1

materiales	Contenido energético por unidad de volumen.	Contenido energético por unidad de masa.
Concreto	1	1
Vidrio plano	29	28
P.V.C.	27	62
Poliétileno	29	67
Acero	131	40
Aluminio	190	168
Madera	0.007	0.03

Esta situación no es irremediable y la ciencia de los materiales aplicada al concreto muestra que dicho material es aún susceptible de poder lograr mayores progresos y, en consecuencia, podrá competir con los materiales que actualmente tienen mejor comportamiento, conservando en especial sus ventajas en cuanto a economía energética. Esto último es el objetivo que en la actualidad persiguen numerosos investigadores del mundo entero.

Tabla 2. Comportamientos de diversos materiales.



Nota: (*) Unidades del Sistema Internacional (S.I) 1MPa=10.2 Kg/ cm²
 J=Julio GPa: Giga Pascal= mil millones.

Es una verdad trillada que el concreto reforzado de buena calidad está hecho de cemento, arena agregados, agua y acero de refuerzo, lo mismo que el concreto de mala calidad. Entonces, qué es lo que pasa? No existe por supuesto ninguna respuesta sencilla, pero entre los principales factores que contribuyen se encuentran:

- ◆ Materiales componentes
- ◆ Procedimientos de construcción
- ◆ Propiedades físicas
- ◆ Naturaleza de exposición
- ◆ Tipo de carga

MATERIALES COMPONENTES.

• Cemento

En el sentido general de la palabra, el cemento puede describirse como un material con propiedades tanto adhesivas como cohesivas, las cuales le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto. Esta definición comprende una gran variedad de materiales cementantes.

Para efectos de construcción, el significado del término cemento se restringe a materiales aglutinantes utilizados con piedras, arena, ladrillos, bloques de construcción, etc. Los principales componentes de este tipo de cemento son compuestos de cal, de modo que en construcción e ingeniería civil se trabaja con cementos calcáreos. Los cementos que se utilizan en la fabricación de concreto tienen la propiedad de fraguar y endurecer con el agua, en virtud de que experimentan una reacción química con ella y, por lo tanto, se denominan cementos hidráulicos.

Los cementos hidráulicos están compuestos principalmente por silicatos y aluminatos de cal y pueden clasificarse, en general, como cementos naturales, cementos Portland y cementos de alta alúmina.

El prototipo del cemento moderno lo obtuvo en 1845 Isacc Johnson, quien quemó una mezcla de arcilla y caliza hasta la formación de clinker, con lo cual se produjo la reacción necesaria para la formación de un compuesto cementante.

El nombre de cemento Portland, concebido originalmente debido a la semejanza de color y calidad entre el cemento fraguado y la piedra de Portland -una caliza obtenida en una cantera de Dorset- se ha conservado a través del mundo hasta nuestros días para describir un cemento que se obtiene de la mezcla minuciosa de materiales calcáreos y arcillosos u otros materiales que contienen sílice, alúmina u óxidos de hierro, quemándolos a una temperatura de formación de clinkers, y mezclado el clinker resultante. Esta es la definición actual de la British Standard (BS 12: 1978), la cual estipula también que ningún otro material, aparte del yeso y del agua, puede adicionarse después de la calcinación.

Existen diversos tipos de cemento Portland en el mercado, los cuales se encuentran clasificados por la especificación ASTM C 150. El cemento Portland (tipo 1) se clasifica como un cemento de uso general. El cemento Portland modificado (tipo 2) genera menos calor de hidratación y es más resistente al ataque por sulfatos, por lo que comúnmente se utiliza en grandes estructuras en las que el calor de hidratación puede provocar agrietamientos. El cemento (tipo 3), de alta resistencia y fraguado rápido, se usa en los casos en los que se requiere alcanzar una elevada resistencia en unos cuantos días. El cemento Portland (tipo 4) es una modificación del tipo 2 debido a que se presenta un calor de hidratación todavía más bajo. Finalmente, se tiene el cemento (tipo 5), de alta resistencia a la acción de los sulfatos.

FABRICACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.

Por la definición de cemento Portland dada anteriormente, se puede observar que está compuesto principalmente de materiales calcáreos, tales como caliza, y por alúmina y sílice, que se encuentran como arcilla o pizarra. También se utiliza la marga, que es una mezcla de materiales calcáreos y arcillosos.

El proceso de fabricación del cemento consiste en moler finamente la materia prima, mezclarla minuciosamente en ciertas proporciones y calcinarla en un horno rotatorio de gran dimensión a una temperatura de aproximadamente 1400 °C, donde el material se sinteriza y se funde parcialmente, formando bolas conocidas como clinker. El clinker se enfría y tritura hasta obtener un polvo fino, después se adiciona un poco de yeso y el producto comercial resultante es el cemento Portland que tanto se usa en todo el mundo.

Debe hacerse notar que todos los procesos requieren una muy buena mezcla de las materias primas, ya que parte de las reacciones en el horno se llevan a cabo por difusión en los materiales sólidos, y es esencial una distribución uniforme para asegurar un producto uniforme.

COMPOSICION DEL CEMENTO PORTLAND.

Hemos visto que las materias primas utilizadas en la fabricación del cemento Portland consisten principalmente en cal, sílice, alúmina y óxido de hierro. Estos compuestos interactúan en el horno, para formar una serie de productos más complejos, hasta alcanzar un estado de equilibrio químico, con la excepción de un pequeño residuo de cal no combinada, que no ha tenido suficiente tiempo para reaccionar. Sin embargo el equilibrio no se mantiene durante el enfriamiento, y la velocidad de éste afectará el grado de cristalización y la cantidad de material amorfo presente en el clinker enfriado. Las propiedades de este material amorfo, conocido como vidrio, difieren en gran medida de las de compuestos cristalinos de una composición química nominal similar. Otra complicación surge debido a la interacción de la parte líquida del clinker con los compuestos cristalinos ya presentes.

No obstante, puede considerarse que el cemento se encuentra en un estado de equilibrio congelado, es decir, que los productos congelados reproducen el equilibrio existente durante la temperatura de formación de clinker. De hecho se hace esta suposición para calcular la composición de compuestos de los cementos comerciales; la composición "potencial" se calcula a partir de las cantidades precisas de óxidos que están presentes en el clinker, como si se hubiera producido una cristalización completa de los productos en equilibrio.

Se suelen considerar cuatro compuestos como los componentes principales del cemento; se enumeran en la tabla 3 anexa, junto con sus símbolos de abreviación. Esta notación abreviada, utilizada por los químicos del cemento, describe cada óxido con una letra, a saber: $\text{CaO}=\text{C}$; $\text{SiO}_2=\text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{A}$, y $\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{F}$. Análogamente, el H_2O del cemento hidratado se indica por una H.

En realidad los silicatos que se encuentran en el cemento no son compuestos puros, pues contienen pequeñas cantidades de óxidos en soluciones sólidas. Estos óxidos tienen efectos importantes en los ordenamientos atómicos, las formas cristalinas y las propiedades hidráulicas de los silicatos.

Tabla 3. Componentes principales del cemento Portland.

Nombre	Composición de óxido	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferrialuminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Los cálculos de composición potencial del cemento Portland se basan en el trabajo de R.H. Bogue y otros, y a menudo se denominan "composición Bogue". Existen además otros métodos para calcular la composición[1]. Sin embargo debemos notar que en la composición Bogue se subestima el contenido de C_3S (y se sobrestima el C_2S) debido a que otros óxidos reemplazan algo del CaO en el C_3S .

Las ecuaciones de Bogue[2] para determinar el porcentaje de compuestos principales en el cemento aparecen a continuación. Los términos entre paréntesis representan el porcentaje del óxido dado en el peso total del cemento:

$$C_3S = 4.07(CaO) - 7.60(SiO_2) - 6.72(Al_2O_3) - 1.43(Fe_2O_3) - 2.85(SO_3)$$

$$C_2S = 2.87(SiO_2) - 0.754(3CaO \cdot SiO_2)$$

$$C_3A = 2.65(Al_2O_3) - 1.69(Fe_2O_3)$$

$$C_4AF = 3.04(Fe_2O_3)$$

Además de los componentes principales citados en la tabla 3, existen algunos componentes menores como MgO, TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O y Na_2O , que generalmente no sobrepasan de un pequeño porcentaje del peso de cemento. Dos de los componentes menores revisten interés: los óxidos de sodio y potasio, Na_2O y K_2O , conocidos como álcalis (aunque en el cemento existen también otros álcalis). Se ha encontrado que estos componentes reaccionan con algunos agregados y que los productos de esa reacción ocasionan una desintegración del concreto, además de afectar la rapidez con que el cemento adquiere resistencia[3]. Debido a esto se debe destacar que el término "componentes menores" se refiere principalmente a la cantidad, pero no necesariamente a su importancia. La cantidad de álcalis y de Mn_2O_3 puede determinarse rápidamente utilizando un espectrofotómetro.

La estimación de la composición del cemento se ha simplificado con métodos nuevos y más rápidos para determinar la composición elemental, como la fluorescencia de rayos X y el microanálisis por sondeo electrónico. La difracción de rayos X es útil para determinar el limo libre es decir, el CaO como una forma diferente del $Ca(OH)_2$, y esto es conveniente para controlar el desempeño del horno[4].

Las cantidades efectivas de los diferentes tipos de compuestos varían de manera considerable de un cemento a otro y realmente es posible obtener distintos tipos de cemento agregando en forma proporcional los materiales correspondientes. Hace algún tiempo se hizo un intento en Estados Unidos de controlar las propiedades de los cementos requeridos para diferentes finalidades, especificando los límites de los cuatro componentes principales, calculados a partir del análisis de los óxidos. Este procedimiento eliminaría muchas pruebas físicas que actualmente deben realizarse; pero por desgracia la mezcla de compuestos calculada no es lo suficientemente precisa, no considera todas las propiedades principales del cemento, por lo cual no puede servir como sustituto de las pruebas directas de las propiedades requeridas.

Es posible obtener una idea general de la composición del cemento en la tabla 4, la cual indica los límites de la mezcla de los diferentes óxidos de los cementos

Portland. La tabla 5 proporciona las composiciones de óxido para un cemento normal así como la mezcla de compuestos obtenida por cálculo mediante la ecuación de Bogue.

Tabla 4
Límites de composición aproximados
para cemento Portland

Oxido	Contenido %
CaO	60-67
SiO ₂	17-25
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	0.5-6
MgO	0.1-4
Alcalis	0.2-1.3
SO ₃	1-3

Tabla 5
Oxidos y compuestos de un cemento Portland normal

Porcentaje de la composición normal de óxido	%
CaO	63
SiO ₂	20
Al ₂ O ₃	6
Fe ₂ O ₃	3
MgO	1.5
SO ₃	2
K ₂ O	1
Na ₂ O	1
Otros	1
Pérdidas por ignición	2
Residuo insoluble	0.5
C ₃ A	10.8
C ₃ S	54.1
C ₂ S	16.6
C ₃ AF	9.1
compuestos menores	----

En este momento es conveniente resumir los modelos de formación e hidratación del cemento; esto se muestra esquemáticamente en la figura 1.

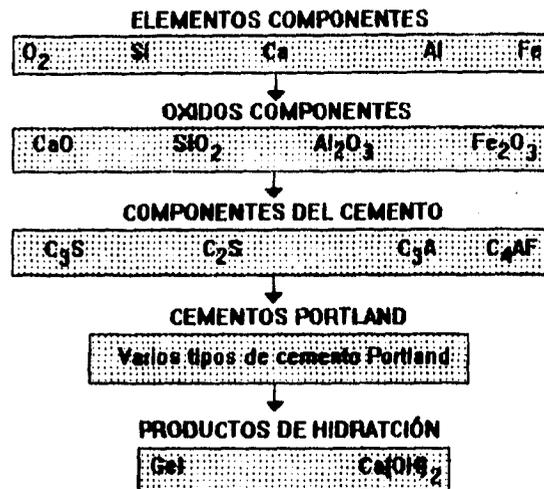


Figura 1.

HIDRATACION DEL CEMENTO

La reacción mediante la cual el cemento Portland se transforma en un agente de enlace, se produce en una pasta de cemento y agua. En otras palabras, en presencia del agua los silicatos y aluminatos mencionados en la tabla 3 forman productos de hidratación, los cuales, con el paso del tiempo, producen una masa firme y dura que se conoce como pasta de cemento endurecida.

Los componentes de los diferentes tipos de cemento pueden reaccionar con el agua de dos formas distintas. En la primera, se produce una adición directa de algunas moléculas de agua lo cual constituye una reacción de hidratación real. El segundo tipo de reacción con agua es la hidrólisis. Sin embargo, por utilidad y por costumbre se aplica el término no de hidratación a todas las reacciones de cemento con agua, es decir, tanto a la hidratación real como a la hidrólisis.

Le Chatelier fue el primero en observar, hace aproximadamente 100 años, que los productos de hidratación del cemento son químicamente iguales a los

productos de hidratación de los componentes individuales en condiciones similares. Esto fue confirmado más tarde por Bogue y Lerch,[5], con la salvedad de que los productos de reacción pueden ejercer influencia unos a otros o interactuar con los demás compuestos presentes. Los dos silicatos de calcio son los principales componentes cementantes del cemento, y el comportamiento físico del cemento durante la hidratación es semejante al de ambos compuestos por separado[6].

Los productos de la hidratación del cemento poseen baja solubilidad en agua, como lo demuestra la estabilidad de la pasta del cemento endurecida en contacto con el agua. El cemento hidratado se enlaza firmemente con el cemento que no ha reaccionado, pero el mecanismo exacto del proceso no se conoce con claridad. Es posible que el hidrato recién producido forme una envoltura, la cual crece desde adentro debido a la acción del agua que ha penetrado en la película de hidrato envolvente. Por otra parte, los silicatos disueltos pueden pasar a través de la envoltura y precipitarse como una capa exterior. Una tercera posibilidad consiste en que la solución coloidal se precipite a través de la masa después de haber alcanzado condiciones de saturación y toda hidratación posterior se produzca dentro de esta estructura.

Cualquiera que sea la forma de precipitación de los productos de la hidratación, la velocidad de hidratación disminuye continuamente, de modo que, aún después de transcurrido mucho tiempo, permanece una buena cantidad de cemento deshidratado. Por ejemplo, después de 28 días en contacto con agua, se encontró que los granos de cemento se habían hidratado sólo hasta una profundidad de $4\mu m$ [7] y $8\mu m$ después de un año. Powers[8] calculó que la hidratación completa en condiciones normales sólo es posible para partículas de cemento menores de $50\mu m$, pero se obtuvo hidratación completa al moler continuamente cemento en agua durante 5 días.

El examen microscópico del cemento hidratado no muestra evidencia de canalización de agua en los granos de cemento para la hidratación selectiva de los compuestos más reactivos (por ejemplo, C_3S) que pueden ubicarse en el centro de la partícula. Parece por esto, que la hidratación avanza mediante una reducción gradual del tamaño de la partícula de cemento. De hecho se han encontrado granos deshidratados de cemento grueso con C_3S y C_2S después de varios meses[9] y es posible que los granos pequeños de C_2S se hidraten antes de completarse la hidratación de granos mayores de C_3S . Los diversos componentes del cemento se encuentran generalmente intermezclados en todos los tipos de granos, y algunas investigaciones han indicado que el residuo de un grano, después de cierto período de hidratación, tiene la misma composición, en

porcentaje que el total del grano original[10]. Sin embargo, la composición del residuo cambia a través del período de hidratación del cemento,[11] y específicamente durante las primeras 24 horas puede haber una hidratación selectiva.

Los principales hidratos pueden clasificarse a grandes rasgos en hidratos de silicato de calcio y en hidrato de aluminato tricálcico y en una fase amorfa, probablemente $CaO.Fe_2O_3$ ac. Es posible también que haya algo de Fe_2O_3 en la solución sólida del hidrato de aluminato tricálcico.

El desarrollo del proceso de hidratación del cemento puede determinarse por diferentes métodos, como la medida de:

- a) La cantidad de $Ca(OH)_2$ en la pasta.
- b) El calor cedido por la hidratación.
- c) La densidad específica de la pasta.
- d) La cantidad de agua químicamente combinada
- e) La cantidad de cemento deshidratado (utilizando análisis de rayos X cuantitativo)
- f) También indirectamente, de la resistencia de la pasta hidratada.

Hidratos de silicato de calcio.

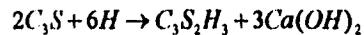
Las velocidades de hidratación del C_3S y del C_2S en estado puro difieren considerablemente en los cementos comerciales, los silicatos de calcio contienen pequeñas impurezas de alguno de los óxidos existentes en el clinker. El C_3S "impuro" se conoce como alita y el C_2S "impuro" como belita. Estas impurezas tienen un efecto determinante en las propiedades de los hidratos de silicato de calcio.

Cuando se presenta el proceso de hidratación en una cantidad limitada de agua, como sucede con la pasta de cemento y de concreto, se supone que el C_3S sufre hidrólisis, lo cual produce un silicato de calcio de baja basicidad y tiene como producto final $C_3S_2H_3$, donde la cal liberada se separa como $Ca(OH)_2$. Sin embargo, no existe certeza de que C_3S y C_2S resulten finalmente en el mismo hidrato. Esto se infiere de consideraciones sobre el calor de hidratación[12] y sobre el área superficial de los productos de hidratación[13] sin embargo

observaciones físicas indican la presencia de más de un -posiblemente varios- hidratos de silicato de calcio distinto. La relación C:S podría afectarse si se absorbiera algo de cal o si se retuviera en las soluciones sólidas. Existen claras indicaciones de que el producto final de la hidratación del C_3S tiene una relación cal/sílice de 1.65. Esto puede deberse a que la hidratación del C_3S está controlada por su lenta velocidad intrínseca de reacción[14]. Además, la temperatura puede afectar los productos de hidratación de los silicatos en la misma forma que la permeabilidad del gel se ve afectada por la temperatura.

Haciendo la suposición aproximada de que el $C_3S_2H_3$ es el producto final de la hidratación del C_3S , así como el C_2S , las reacciones de hidratación pueden escribirse (como guía, no como ecuaciones exactas estequiométricas) en la forma siguiente:

Para C_3S :



Los correspondientes pesos que intervienen son:

$$100 + 24 \rightarrow 75 + 49$$

Para C_2S :



Los correspondientes pesos son:

$$100 + 21 \rightarrow 99 + 22$$

De este modo, con base en el peso, ambos silicatos requieren aproximadamente la misma cantidad de agua para su hidratación, pero el C_3S produce más del doble de $Ca(OH)_2$ que el que se forma mediante la hidratación del C_2S .

Las propiedades físicas de los hidratos de silicato de calcio revisten interés en relación con las propiedades de fraguado y endurecimiento del cemento.

La hidratación del C_3S no se desarrolla a una velocidad constante. La rápida liberación inicial de hidróxido de calcio dentro de la disolución deja una capa exterior de hidrato de silicato de calcio de aproximadamente $0.01\ \mu\text{m}$ de espesor[15]. A esto le sigue el llamado período latente durante el cual se lleva a cabo muy poca hidratación, probablemente debido a la deposición de la capa de los granos de cemento no hidratados. Posteriormente la capa se rompe a causa de la presión de los productos de hidratación, y esta última se acelera de nuevo. Finalmente hay una disminución cuando la difusión a través de los poros en los productos de hidratación llega a ser el factor de control[16].

Es interesante observar que los hidratos de silicato de calcio muestran un desarrollo de resistencia similar al del cemento Portland[17]. Se obtiene una resistencia considerable mucho antes de que la reacción de hidratación haya terminado, por lo tanto, parece que una pequeña cantidad del hidrato liga al resto no hidratado; una hidratación posterior da como resultado un aumento de resistencia muy pequeño o nulo.

El Ca(OH)_2 liberado por la hidrólisis de los silicatos de calcio forma placas hexagonales delgadas, frecuentemente de varias decenas de μm de ancho, pero posteriormente se fusionan en un depósito masivo[18].

EL HIDRATO DE ALUMINATO TRICÁLCICO Y LA ACCIÓN DEL YESO.

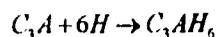
La cantidad presente de C_3A en la mayoría de los cementos es comparativamente pequeña, pero su comportamiento y relación estructural con las otras fases del cemento le confieren importancia. El hidrato de aluminato tricálcico forma un material intersticial prismático oscuro, posiblemente junto con otras sustancias en solución sólida, y a menudo se encuentra en forma de láminas planas rodeadas individualmente por los hidratos de silicato de calcio.

La reacción del C_3A puro con agua es muy violenta y lleva a un inmediato endurecimiento de la pasta, conocido como fraguado relámpago. Para evitar esto, se agrega yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) al clinker del cemento. El yeso y el C_3A reaccionan para formar un sulfoaluminato insoluble de calcio ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$); sin embargo, se forma a veces un hidrato de aluminato tricálcico, aunque es probable que vaya precedido por un $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ metaestable, producido a expensas del sulfoaluminato de calcio con alto contenido de sulfato, que existía originalmente [12]. Al llegar más C_3A a la solución, la composición cambia, decrece continuamente el contenido de sulfato. La velocidad de reacción del aluminato es alta y, si este reajuste en la composición no es suficientemente rápido, es posible que se produzca una hidratación directa del C_3A . En un caso particular, un máximo en la velocidad de desarrollo de calor, observando normalmente dentro de los cinco minutos posteriores a la adición de agua al cemento, significa que se ha formado alguna cantidad de hidrato de aluminato de calcio durante ese período, sin haberse establecido aún las condiciones para el efecto retardante, causado por el yeso.

Hay evidencias de que el $Ca(OH)_2$ liberado por la hidrólisis del C_3S retarda la hidratación del C_3A [16]. Esto ocurre debido a que el $Ca(OH)_2$ reacciona con el C_3A y el agua para formar C_4AH_{19} , lo cual forma una capa protectora sobre la superficie de los granos no hidratados de C_3A . También es posible que el $Ca(OH)_2$ disminuya la concentración de iones de aluminato en la solución, disminuyendo así la velocidad de hidratación del C_3A [16].

La forma estable final del hidrato de aluminato de calcio en la pasta de cemento hidratado es probablemente un cristal cúbico C_3AH_6 , pero es posible que primero cristalice en forma del cristal hexagonal C_4AH_{12} , que posteriormente se transforma

en la forma cúbica. De este modo, la fórmula final de la reacción puede plantearse como:



(de nuevo, esta ecuación es aproximada, no estequiométrica).

El peso molecular indica que 100 partes de C_3A reaccionan con 40 partes de agua, calculadas en peso, lo cual representa una proporción mucho mayor de agua que la requerida por los silicatos.

No se recomienda la presencia de C_3A en el cemento, pues casi no contribuye a reforzarlo, excepto a edades muy tempranas, y cuando los sulfatos atacan la pasta de cemento endurecida, puede favorecer un rompimiento debido a la expansión motivada por la formación de sulfoaluminato de calcio a partir del C_3A de la pasta endurecida. Sin embargo, el C_3A actúa como fundente y, de este modo, reduce la temperatura de cocción del clinker y facilita la combinación de cal y sílice; por esta razón, el C_3A es útil en la fabricación del cemento. El C_3AF también actúa como fundente. Se podrá observar que, si no se formara algo de líquido durante la cocción, las reacciones en el horno avanzarían en forma mucho más lenta y, probablemente, sería incompleta.

El yeso no sólo reacciona con el C_3A , pues con el C_3AF forma sulfoferrita cálcica, al igual que sulfoaluminato cálcico, y su presencia puede acelerar la hidratación de los silicatos.

La cantidad de yeso añadida al clinker del cemento debe vigilarse cuidadosamente; en particular, un exceso de yeso lleva a una expansión y al rompimiento consecuente de la pasta fraguada de cemento. El contenido óptimo de yeso se determina mediante observaciones de la generación de calor de hidratación. Generalmente, el máximo inmediato en la velocidad de evolución de calor va seguido por un segundo máximo, alrededor de 4 a 8 horas después de agregar agua al cemento; con la cantidad correcta de yeso deberá haber poco C_3A para la reacción después de haberse combinado todo el yeso, y ya no se presentará ningún otro máximo en la liberación de calor. Por lo tanto, el contenido óptimo de yeso produce una velocidad adecuada de reacción temprana y previene concentraciones altas locales de productos de hidratación.

La cantidad de yeso requerida aumenta con el contenido de C_3A junto con el contenido de álcali del cemento. Un incremento en la finura del cemento aumenta la cantidad de C_3A disponible a edades tempranas, lo cual eleva las cantidades de yeso necesarias.

FRAGUADO.

Este es el término utilizado para describir la rigidez de la pasta del cemento, aun cuando la definición de rigidez de la pasta puede considerarse un poco arbitraria. En términos generales el fraguado se refiere a un cambio de estado fluido al estado rígido. Aunque durante el fraguado la pasta adquiere cierta resistencia, para efectos prácticos es conveniente distinguir el fraguado del endurecimiento, pues este último término se refiere al incremento de resistencia de una pasta de cemento fraguada.

Parece que el fraguado es causado por una hidratación selectiva de algunos componentes del cemento: los dos primeros en reaccionar son C_3A y C_3S . Las propiedades del fraguado relámpago del C_3A se mencionaron en la sección anterior, pero la adición de yeso retrasa la formación del hidrato de aluminato de calcio y, por lo tanto, el C_3S fragua primero. El C_3S puro mezclado con agua también presenta un fraguado inicial, pero el C_2S se endurece en forma más gradual.

El proceso de fraguado va acompañado de cambios de temperatura en la pasta del cemento: el fraguado inicial corresponde a un rápido aumento en temperatura y el final, al máximo de temperatura. En este momento también se produce una fuerte caída en la conductividad eléctrica, por lo que se han realizado algunos intentos de medir el fraguado por medios eléctricos.

AGREGADOS.

Los agregados son minerales inertes que, combinados con cemento, agua y aditivos, se emplean en la elaboración de concretos hidráulicos para diversos usos. Se consideran agregados finos: la arena natural, la arena triturada, o una combinación de ambas; y agregados gruesos: la grava natural o triturada, la piedra triturada, o una combinación de ambas.

Los agregados ligeros para concreto estructural se utilizan cuando se requiere concreto de bajo peso resistente a la compresión. Existen dos diferentes tipos de agregados ligeros:

- Agregados preparados por expansión, calcinación o concreción de productos como escoria de alto horno, arcilla, diatomita, ceniza volante, lutitas o pizarra.
- Agregados preparados mediante el procesamiento de materiales naturales como piedra pómez, escoria volcánica (tezontle) o tobas.

Control de calidad de los agregados

Las partículas de los agregados deben ser resistentes, densas, durables, limpias y libres de elementos indeseables tales como arcillas, limos o materia orgánica. En nuestro país, generalmente se utilizan las normas de la ASTM, especificación C-33 para el control de calidad de los agregados destinados a la elaboración de concretos hidráulicos. Aun cuando siempre se recomienda un proceso de producción por vía húmeda (agregados lavados), la escasez de agua en gran parte del territorio nacional ha ocasionado que este consejo generalmente sólo se cumpla en la construcción de grandes obras de infraestructura (presas, canales, revestimiento de túneles, etcétera) mientras que en las obras urbanas de los grandes centros de población (Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey) se proceda en la mayoría de los casos, por vía seca, con la consiguiente presencia de materiales limo-arcillosos en el producto, los cuales obligan a un mayor consumo de cemento en la elaboración del concreto hidráulico.

En la tabla 6 se presentan los porcentajes máximos permisibles de substancias indeseables (en relación al peso total de la muestra).

Tabla 6

Agregado Fino	Porcentaje del peso
Materiales que pasan la malla N.200	3.0
Arcillas y partículas desmenuzables	0.5
Hulla o lignito	0.25
Otras sustancias de finas	2.00
Total máximo permisible	4.00
Agregado grueso	Porcentaje del peso
Materiales que pasan la malla N.200	0.5
Arcilla	0.25
Hulla o lignito	0.25
Partículas blandas o livianas	2.0
Otras	1.0
Total máximo permisible.	3.0

La curva granulométrica del agregado fino deberá estar comprendida dentro de los límites establecidos por la especificación C-33, y su módulo de finura no deberá ser menor de 2.4 ni mayor de 3.1. Cuando dicho agregado sea probado por medio de mallas de laboratorio, según los requerimientos de la ASTM C-136, se deberá cumplir lo indicado en la tabla 7.

tabla 7

Malla con abertura cuadrada	Porcentaje en peso que pasa la malla
3/8"(9.5mm)	100
N.4	95-100
N.8	80-100
N.16	50-85
N.30	25-60
N.50	10-30
N.100	2-10

Lo que se necesita más que otra cosa, es darse cuenta que las variaciones de composición y propiedades de los agregados, del concreto y de los materiales que constituyen el concreto, son básicas y solamente pueden ser reducidas, pero nunca totalmente eliminadas. El grado de homogeneidad que puede lograrse en la práctica depende de la comparación entre el costo de reducir la variabilidad y los beneficios que de ello se derivan[19].

La mayoría de los agregados se obtienen de la roca natural, aun cuando en ocasiones se utilizan las escorias de alto horno, o el material elaborado en hornos rotatorios de cocción de mezclas sílico-cálcareas. Los minerales más comunes en las rocas utilizadas para elaborar agregados son: minerales silicatados, feldespatos, minerales carbonatados, minerales ferromagnesianos, minerales arcillosos y óxidos de hierro, entre otros.

PROCEDIMIENTOS DE CONSTRUCCIÓN Y PROPIEDADES FÍSICAS DEL CONCRETO.

Uno de los principales procedimientos de construcción del concreto es el curado del mismo. Para poder lograr un concreto de buena calidad, la colocación adecuada de la mezcla deberá ir seguida del curado, en un medio ambiente propicio durante las etapas tempranas del fraguado. Se llama curado al procedimiento que se utiliza para promover la hidratación del cemento, y consiste en un control del movimiento de temperatura y humedad hacia adentro y hacia afuera del concreto.

En términos más específicos, el objeto del curado es mantener el concreto saturado, o lo más próximo posible a la saturación, hasta el momento en que los espacios de cemento fresco que originalmente estaban saturados de agua se llenen hasta un nivel deseado con los productos de hidratación del cemento.

La necesidad de curar proviene del hecho que la hidratación del cemento sólo se logra en capilares llenos de agua. Por eso es necesario evitar la pérdida de humedad de los capilares causada por la evaporación. Además, el agua que se pierde internamente por autodesecación se tiene que reemplazar con agua del exterior; o sea, se debe hacer posible el ingreso del agua hacia el concreto.

Debe recordarse que en un espécimen sellado, la hidratación sólo puede llevarse a cabo si el agua que contiene la pasta de cemento es, por lo menos el doble del agua ya combinada. Por lo tanto, la autodesecación es muy importante en mezclas con relaciones agua/cemento inferiores a 0.5; para relaciones agua/cemento mayores, la velocidad de hidratación de un elemento sellado es igual al de uno saturado[20]. No obstante, no se debe olvidar que solamente la mitad del agua que contiene la pasta de cemento se puede utilizar para las combinaciones químicas; esto sucede aunque la cantidad total de agua presente sea menor que la que se requiere para la combinación[21]. Este enunciado reviste considerable importancia, ya que anteriormente se pensaba que, siempre y cuando una mezcla contuviera más agua de la requerida para la reacción química con el cemento, una ligera pérdida de agua durante el proceso de endurecimiento no afectaría adversamente el fraguado ni la adquisición de resistencia. Actualmente se sabe que la hidratación puede ocurrir sólo cuando la presión de vapor de los capilares es suficientemente alta, del orden de 0.8 de la presión de saturación. La hidratación a una velocidad máxima se presenta tan sólo en condiciones de saturación.

Es preciso subrayar que, para que la resistencia se desarrolle satisfactoriamente, no es necesario que se hidrate todo el cemento y, de hecho, eso se logra muy pocas veces en la práctica. Como se sabe, la calidad del concreto depende de la relación gel/espacio. Sin embargo, si el espacio lleno de agua del concreto fresco es mayor que el volumen que se puede llenar de productos de hidratación; habrá más hidratación que conducirá a un concreto con mayor resistencia y menor permeabilidad.

La evaporación de agua del concreto cerca del momento de su colocación depende de la temperatura y de la humedad relativas del aire del medio, y de la velocidad del viento, que efectúan cambios en el aire de la superficie del concreto.

Naturaleza de la resistencia del concreto.

La resistencia verdadera (técnica) de la pasta de cemento, o de cualquier material quebradizo similar, como la piedra, es mucho más baja que la resistencia teórica calculada con base en la cohesión molecular y considerada a partir de la energía superficial de un sólido que se supone perfectamente homogéneo y sin fallas. Se ha calculado que la resistencia teórica es de hasta $1.05E5 \text{ Kg/ cm}^2$ (10.5 GPa).

Esta discrepancia se puede explicar por la existencia de los defectos postulados por Griffith[22]. Dichos defectos conducen a las altas concentraciones de esfuerzos en el material sometido a carga, ya que se alcanzan altos esfuerzos en volúmenes muy pequeños del espécimen, lo que causa fracturas microscópicas, mientras que el promedio del esfuerzo (nominal) de todo el espécimen es comparativamente bajo. Los defectos varían en tamaño y sólo unos cuantos de los más grandes son los que causan la falla; así pues, la resistencia de un espécimen es un problema de probabilidad estadística, y el tamaño del mismo afecta el esfuerzo nominal probable en el que se observa la falla.

Se sabe que la pasta de cemento contiene numerosas discontinuidades, poros, fisuras y cavidades, pero aún no se conoce el mecanismo por el cual éstas afectan la resistencia. Las cavidades en sí no actúan necesariamente como defectos, aunque el daño puede ocurrir en las grietas individuales relacionadas con los huecos,[23], o bien por contracción o mala adherencia. En el concreto no segregado, las cavidades se distribuyen de manera aleatoria[24], condición necesaria para la aplicación de la hipótesis de Griffith. Aunque no se sabe cuál es el mecanismo exacto de ruptura del concreto, es muy posible que éste se

relacione con la adherencia dentro de la pasta de cemento y entre la pasta y el agregado.

La hipótesis de Griffith postula que existen fallas microscópicas ubicadas donde hay defectos, y suele suponerse que la "unidad de volumen" que contenga el defecto más débil es la que determina la resistencia del espécimen de concreto. Este enunciado implica que cualquier grieta se esparcirá por toda la sección del espécimen sujeto a determinado esfuerzo o, en otras palabras, un incidente que tiene lugar en un elemento, se identifica con el mismo incidente que ocurre en el cuerpo como un todo

Investigaciones han demostrado que existen grietas muy finas en la cara de contacto entre el agregado grueso y la pasta de cemento, aun antes de aplicar la carga al concreto[25]. Dichas microgrietas permanecen constantes hasta que se ha aplicado el 30% o más de la carga final, y entonces comienzan a crecer en longitud, anchura y número. El excesivo esfuerzo bajo el cual se desarrollan es sensible a la relación agua/cemento de la pasta de cemento. Esta es la etapa de propagación lenta de grietas. Al llegar al 70 ó 90% de la carga final, se abren grietas en el mortero (pasta de cemento y agregado fino), puentean las grietas de adherencia y se forma un patrón continuo de agrietamiento[25]. Esta es la etapa de propagación rápida de grietas y, si la carga se sostiene, puede ocurrir una falla después de cierto tiempo.

Adherencia entre el concreto y el refuerzo.

Puesto que en la mayoría de los casos el concreto se utiliza en combinación con acero de refuerzo, la resistencia y adherencia de estos dos materiales es de suma importancia. La adherencia se obtiene principalmente a partir de la fricción y adhesión entre el concreto y el acero, y puede resultar afectada por la contracción del concreto en relación con la del acero. No obstante, la adherencia no sólo implica las propiedades del concreto, sino también las propiedades mecánicas del acero y la posición de éste dentro del elemento de concreto.

Las propiedades mecánicas se definen como la respuesta característica de un material a soportar esfuerzos aplicados. Los aceros por ejemplo, deben tener la habilidad para resistir diversas cargas sin que exista una excesiva deformación permanente.

Las normas técnicas complementarias para diseño y construcción de estructuras de concreto, admiten el empleo de los siguientes tipos de acero de refuerzo:

- Barras corrugadas laminadas en caliente en tres grados, 30,42,52. Norma NOM B6 1983. "Varillas corrugadas y lisas de acero procedente de lingote para refuerzo de concreto"[26].

- Barras corrugadas torcidas en frío en tres grados, 42,52,60. Norma NOM B294 1972. "Varillas corrugadas de acero, torcidas en frío procedentes de lingotes para refuerzo de concreto"[26].

- Malla electrosoldada de alambre lisos estirados en frío. Norma NOM B253 1974. "Malla de alambre de acero soldada, para refuerzo de concreto"[26].

En estas normas se especifica que la soldabilidad del acero no forma parte de las mismas. Estos aceros deben cumplir con las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción teniendo en cuenta dureza, tenacidad y ductilidad.

La ductilidad se refiere a la capacidad de un material para deformarse sin romperse. Usualmente se cuantifica por el porcentaje máximo de elongación que puede sufrir una barra del material hasta el momento de la fractura.

La tenacidad es la medida de la energía por unidad de volumen necesaria para deformar un material hasta el momento de la fractura.

La soldabilidad es una medida de la factibilidad de un material para ser soldado de tal manera que a través de la soldadura haya el máximo de continuidad en las propiedades mecánicas del material.

La propiedad más importante del concreto es la permeabilidad, la cual determina su durabilidad a largo plazo[26]. Podría entenderse por permeabilidad, de forma genérica, el grado de dificultad que ofrece el concreto a que los fluidos penetren en su interior. Esta dificultad está ligada a su compacidad, entendiendo por tal la fracción de volumen hueco del hormigón. A su vez, estos huecos pueden ser accesibles (si están comunicados entre sí y con el exterior), o inaccesibles (si no lo están). Son los huecos accesibles los que condicionan la penetración de fluidos en el concreto. Los conductos capilares que los unen son los caminos para esta penetración. El diámetro de estos capilares condiciona el fenómeno de la capilaridad del concreto. El término "deterioro del concreto" es una expresión que está en función de la corrosión, fenómeno que puede ocurrir por procesos físicos, mecánicos y químicos o la conjunción de ellos. El aspecto químico es mucho más amplio, porque deberse a factores intrínsecos o a la acción del medio ambiente.

Los factores físicos como las temperaturas extremas, la elevada humedad atmosférica y otros, contribuyen al deterioro de la calidad del concreto reforzado. En climas fríos, las fallas del concreto por lo general provienen de la acción de congelamiento y deshielo. En el caso de los trópicos, se deben a los sucesivos cambios de temperaturas extremas (altas temperaturas) durante las estaciones lluviosas y secas. En los climas cálidos, si no se toman las medidas necesarias para evitar el sangrado excesivo del concreto durante el colado, éste tenderá a ser mucho más poroso, si es que no se agrieta.

En cuanto a las acciones mecánicas que afectan la calidad del concreto, podemos señalar que una elevada relación agua-cemento producirá una mezcla permeable durante la hidratación; un agregado mal graduado puede ser también la causa de una baja impermeabilidad. Es importante resaltar que se considera como efectiva el agua que ocupa los espacios fuera de las partículas de agregado, cuando se estabiliza el volumen bruto del concreto, o sea, aproximadamente en el momento del fraguado. Por eso se llama relación agua/cemento efectiva o neta.

En los casos de deterioro del concreto pueden identificarse las causas siguientes de la falta de hermeticidad:

a) Diseño inapropiado de la mezcla: la permeabilidad del concreto se deriva principalmente, de la permeabilidad de la pasta de cemento; un contenido bajo de cemento y una elevada relación agua/cemento producen una mezcla fácilmente permeable durante la hidratación; un agregado mal graduado puede ser también la causa de una carencia de hermeticidad.

b) Mala compactación. Hasta una mezcla de elevada calidad puede producir un concreto permeable, si no se compacta debidamente. La importancia de la compactación se subraya en casi todas las publicaciones asociadas con la tecnología del concreto, existe poca información cuantitativa sobre su efecto directo en la durabilidad; sin embargo, sí hay datos cualitativos (p.ej. Elvery[27]. La literatura técnica (p.ej. informe ACI[28] revela que la reología del concreto se comprende razonablemente bien, en términos de estabilidad (sangrado y segregación), compactabilidad (densidad) y movilidad (cohesión, viscosidad). El objetivo básico de la compactación es producir una masa sólida sin cavidades (menos de 1% de aire). Además, como lo expresa Dewar[29], cuando el concreto se cuela en una viga y se lleva a cabo el vibrado, el aire y el agua se movilizan hacia arriba dentro del concreto fresco en proceso de endurecimiento. Esto puede reducir la porosidad, pero también es posible que produzca un gradiente en la relación agua/cemento, que ocasione una permeabilidad incrementada en la dirección vertical al formarse canales capilares. Conforme continúa la hidratación, dependiendo del curado, estos canales capilares pueden ser sellados (y deben serlo como requisito mínimo para un concreto durable).

c) Curado; en general se especifica para:

- Contribuir a la retención de humedad
- Permitir el desarrollo apropiado de resistencia
- Evitar gradientes de temperatura excesivos
- Para mantener regímenes satisfactorios de temperatura. La duración del periodo de curado por lo regular depende del tipo de cemento empleado y de las condiciones ambientales durante la construcción

Asumiendo que la permeabilidad está relacionada directamente con la cantidad y tamaño de los canales capilares mencionados antes[ver apéndice B] y que el curado es de ayuda esencial para obstruirlos, la necesidad del curado se vuelve más evidente.

El concreto de permeabilidad elevada tiene una conductividad eléctrica relativamente elevada cuando está saturada y permite la penetración de agua, cloruros y oxígeno, hasta el acero de refuerzo.

En estudios de Ost, Monfore [30] y Griffin [31] encontraron que la protección contra la corrosión aumenta según la relación de recubrimiento libre con el diámetro de la varilla (R/D), y se obtiene buena protección con una relación (R/D) de 3.0 o más. Es de esperarse que la explicación de este hallazgo particular, por parte de diseñadores y estructuristas, reduzca de manera importante el descascamiento en estructuras futuras.

Así pues, la corrosión del acero agrieta el concreto porque los óxidos de hierro ocupan un volumen significativamente mayor, del cual se ha informado de diversas maneras que alcanza desde 2.2 hasta cerca de 13 veces el volumen del metal original [32].

La acción química requiere que, a través de un análisis petrográfico, se elimine la acción agresiva de los agregados sobre los álcalis del cemento. Si contamos con agregados inertes, agua natural y cemento Portland, será necesario tomar en cuenta algunos componentes que influyen sobre el deterioro del concreto como son la cal libre, específicamente el hidróxido de calcio y pequeñas cantidades de otros álcalis; los productos de hidratación del cemento (silicatos, aluminatos y aluminio ferrito de calcio), sulfato de calcio, carbonato de calcio y agua no combinada.

Los daños producidos por acción química sobre el concreto se deben, básicamente a la porosidad producida por el contenido de cal libre o por la cristalización de sales en los poros que causan expansión y contracción en el concreto

Hasta el momento se ha tratado de describir algunas características y propiedades importantes del concreto, que a su vez lo afectan, así como también al acero de refuerzo embebido en él.

Enseguida se empezará a describir los elementos teóricos necesarios para comprender la corrosión del acero de refuerzo.

MODELO DE CORROSIÓN EN CONCRETO.

Los poros que rodean al acero embebido en el concreto poseen una disolución altamente alcalina y tienen un valor de pH entre 12.6 y 13.8[34]. En ambientes de este tipo causan pasividad en el acero. En este medio los productos de corrosión, difícilmente se disuelven, se forman en la superficie de el metal presentando una permeabilidad baja. Bajo estas condiciones la velocidad de corrosión es prácticamente cero.

Sin embargo, la corrosión ocurre en el acero dentro del concreto. En casos en que esto pueda suceder, el ambiente cercano al acero debe ser cambiado tal que prolongue el estado de pasivación para que la corrosión pueda ser contrarrestada. Esto puede darse localmente o en toda la longitud y área del acero de refuerzo. Ciertamente se requiere de un tiempo largo antes de que el proceso de corrosión se inicie.

La pregunta es, cuando toma lugar la iniciación de la corrosión; inmediatamente nos conduce a la siguiente pregunta: ¿Qué inicia el proceso?.

Experiencia práctica muestra sustancias activantes tales como los cloruros, que penetran hasta el acero. Puede contrarrestarse con la pasividad local cuando el electrolito es altamente alcalino, y la cubierta de concreto es cambiada químicamente cuando el CO_2 penetra en el material, con lo cual es neutralizado a esto se le llama carbonatación en concreto.

La neutralización puede también darse por otro camino y llegar a la carbonatación, esto es cuando el mecanismo de neutralización es completamente dominado por el aire que penetra en el concreto.

Cuando la corrosión se ha iniciado, la velocidad de ataque es determinado por las reacciones del ánodo y el cátodo y por la manera en que se da el contacto físico y las áreas de reacción. La velocidad de corrosión después de iniciada puede variar notablemente. El tiempo corto de iniciación hace más interesante la pregunta concerniente acerca de la velocidad de corrosión.

La corrosión del acero de refuerzo tiene como resultado la reducción del metal, la cual absorbe toda la tensión bajo la cual el material está expuesto. Además los productos de corrosión usualmente acumulados alrededor de las áreas anódicas

presentan un gran volumen, por lo consiguiente se presenta una tensión en la cubierta del concreto.

Parámetros del modelo de Corrosión.

El modelo se ilustra en la Figura 2

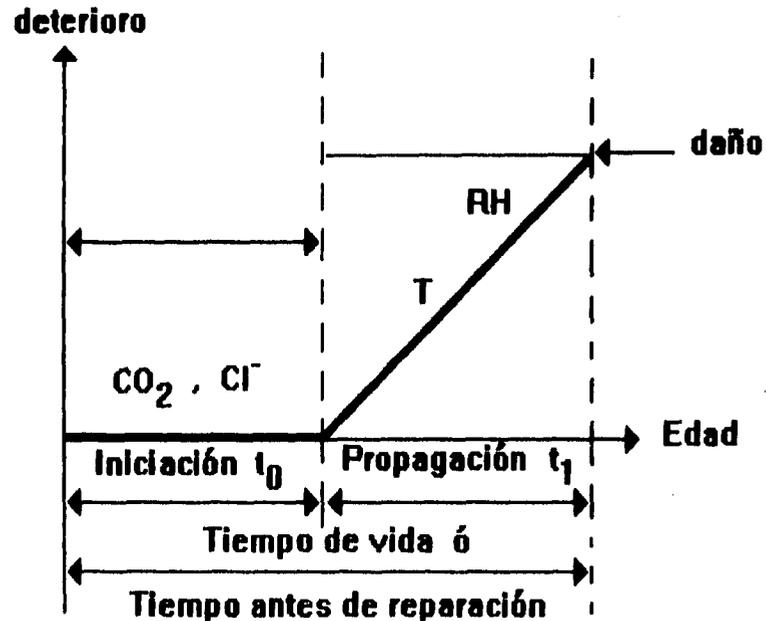


Figura 2. Mecanismo de 2 fases de la corrosión del acero de refuerzo, (t_0 es el tiempo que tarda el agente agresivo para llegar y activar el acero de refuerzo; t_1 es el tiempo que tarda la corrosión para alcanzar un nivel que cause daños significativos).

Desde el punto de vista de la corrosión del acero de refuerzo la vida de servicio de las estructuras de concreto es subdividida en el estado de iniciación y estado de propagación. Esta subdivisión es conveniente ya que los parámetros primarios son diferentes con respecto a los parámetros del segundo subproceso.

El largo periodo de la iniciación es determinado por cómo rápidamente la cubierta de concreto cambia como resultado del hecho de la neutralización de sustancias que penetran en el acero y por la concentración de estas sustancias que se requiere para el comienzo del proceso de corrosión.

Para el caso de la frontera iniciación-propagación se considera la secuencia de penetración como un proceso de difusión. En la práctica, el transporte no es totalmente continuo, sino como un transporte intermitente, es más bien una combinación de convección y difusión.

Un ejemplo de esto es el hecho que la parte seca de afuera del concreto absorbe los cloruros de la solución por la acción directa de capilaridad.

El transporte de masa como resultado de la difusión toma en cuenta los siguientes parámetros cuando se estudia el periodo de iniciación:

- La diferencia de concentraciones. La concentración del ambiente de la sustancia que difunde es mayor con respecto a la concentración del mortero.
- Distancia de transporte, el espesor de la cubierta de concreto.
- La permeabilidad del concreto contra la sustancia que penetra.
- La capacidad del concreto para "atrapar" la sustancia que penetra.
- El valor límite que es requerido para iniciar los procesos de corrosión.

Los procesos de corrosión empiezan en el estado de propagación y los factores que determinan la velocidad de corrosión deciden la magnitud de este estado. Se puede afirmar que el acero embebido en concreto tiene claramente definido condiciones de acero expuesto libremente en aire. La cubierta de concreto iguala los efectos de las diferentes variaciones de los alrededores y protege al acero contra impurezas sólidas.

Los siguientes factores que influyen marcadamente en la velocidad de corrosión son:

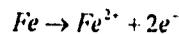
- La humedad contenida en el concreto expresada por medio de humedad relativa en los poros del sistema.
- La temperatura alrededor de las áreas de corrosión
- La composición química de la solución que está en los poros alrededor del acero embebido.
- La porosidad del concreto.
- Los espesores de la cubierta de concreto.
- Otros factores que dificultan o definen como, variaciones en el medio ambiente a lo largo del metal.

Mecanismos de corrosión en el concreto reforzado.

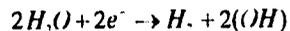
Básicamente, el mecanismo de corrosión del acero en el concreto es un proceso electroquímico que depende de la resistencia del material, del pH de la pasta de cemento que se encuentra en contacto directo con el acero y de la difusión de agentes corrosivos (H_2O , O_2 , CO_2 , Cl^- , Mg), dentro de la masa de concreto.

El mecanismo sugerido que parece más aceptable es el proceso en varias fases representado por las siguientes reacciones:

1. El hierro actúa como ánodo, cediendo dos electrones y formando Fe^{2+} (ion ferroso).



2. Los dos electrones son captados por los iones de H^+ (a.c.) formando transitoriamente moléculas de hidrógeno.



3. Las moléculas de hidrógeno son oxidadas inmediatamente por el oxígeno y forman agua.

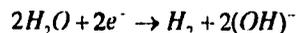


4. El Fe^{2+} es oxidado por el O_2 en presencia del agua, produciendo herrumbre $Fe_2O_3(H_2O)$. La presencia del agua facilita la migración del ion ferroso del punto de reacción. Al disminuir la concentración del ion ferroso resultante de la migración, se favorece la formación de nuevas cantidades de herrumbre.

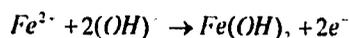
El concreto que no presenta agrietamiento, porosidad, vacíos, fallas internas, segregación del material, y otros fenómenos afines, ha demostrado poca evidencia de corrosión, tanto en el acero de refuerzo como en la masa de concreto. Esto se debe al hecho de que, como la difusión de los agentes corrosivos para estos casos es mínima, las reacciones químicas básicas para la corrosión son casi inoperantes.

El ambiente favorable que ofrece el concreto al acero de refuerzo se debe a la alta alcalinidad del primero. Esta genera un revestimiento protector del acero como consecuencia de las reacciones químicas entre el agua, el oxígeno, los hidróxidos y el hierro, durante la etapa del fraguado.

El resultado de las reacciones químicas que dan origen a la formación del revestimiento protector se describe a continuación: conocemos que la reacción anódica se caracteriza porque el hierro dentro de la solución cederá dos electrones y se transformará en ion ferroso. En cuanto a la reacción catódica, se observará que el agua de la pasta de cemento en el concreto liberará el hidrógeno gaseoso; y como no existe aire (oxígeno), se formará el ion hidróxido.

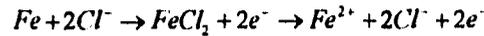


El ion hidróxido reaccionará con el ion ferroso, formando el hidróxido que es un precipitado insoluble.



Cuando se tiene altas concentraciones del ion hidróxido se obtendrá un óxido de hierro hidratado, insoluble en un ambiente alcalino, que formará la película protectora sobre el acero, evitando así, cualquier pérdida futura de material.

En el caso de que se tengan altas concentraciones de cloruros y oxígeno, habrá una reacción con el hierro, que favorecerá su corrosión[35].



En tanto que una alta concentración de hidróxido la retarda. Existe un valor de Cl^- / OH^- que representa la relación mínima necesaria para que empiece la corrosión correspondiente a .63, y se ha podido establecer que con una concentración inferior no ocurre la corrosión.

Es lógico pensar que en la medida que los hidróxidos disminuyen, la relación Cl^- / OH^- aumenta proporcionando la corrosión del acero de refuerzo; pero este fenómeno sólo ocurre cuando el pH se reduce a menos de 11, y quien lo va a reducir es el bicarbonato de calcio, producto del fenómeno de carbonatación.

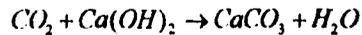
Efecto de la Carbonatación sobre los compuestos del cemento.

En el ambiente siempre existirá bióxido de carbono (CO_2) pues el hombre, las plantas y los animales liberan este compuesto durante el proceso de respiración; por lo tanto, lo encontraremos en la atmósfera, en el agua y en el suelo.

La pasta de cemento hidratada, que se encuentra en el concreto, contiene alrededor del 24% de cal libre por peso, el cual es el constituyente más vulnerable de la pasta de cemento y el más susceptible al ataque de los compuestos agresivos del medio ambiente tales como el bióxido de carbono, los sulfatos y los cloruros de magnesio.

Lo que realmente ocurre es una interacción química entre la cal libre y los compuestos agresivos, formando compuestos solubles. De hecho, se elimina la cal libre de la pasta de cemento endurecida, con lo cual se exponen los otros constituyentes del cemento al ataque por carbonatación, fenómeno asociado con el debilitamiento del material y pérdida de su resistencia estructural.

La presencia de cal libre y de bióxido de carbono en el concreto es inevitable; lo único que se puede hacer es minimizarlo mediante el uso de puzolana o escoria. La cal libre reacciona con el bióxido de carbono del medio ambiente y se transforma en aragonita ($CaCO_3$).



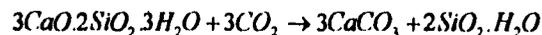
El carbonato de calcio (aragonita), en su etapa inicial actúa como impermeabilizante en el concreto e inclusive se ha observado un incremento en la resistencia a la compresión, a la flexión y a la tracción. Pero en la medida en que el bióxido de carbono mantiene su proceso de combinación, formará el bicarbonato de calcio, compuesto altamente soluble en el agua, y el CO_2 mantendrá una acción de destrucción en el concreto, como se verá en las reacciones siguientes:

Reacción de formación del bicarbonato de calcio.



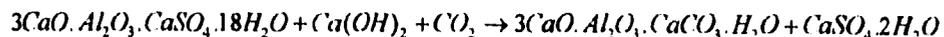
Acción del CO_2 sobre el concreto:

El gel de tobermorita ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$), responsable directo de la resistencia del concreto, al reaccionar con el CO_2 formará la aragonita y dióxido de silicio hidratado, lo que indica que ha destruido la fase cementante principal del concreto.



El CO_2 también ataca a la etringita que se encuentra en el concreto. Es el compuesto que se forma durante el fraguado del concreto.

Veamos la reacción:



La liberación de este yeso y la formación del bicarbonato de calcio son altamente solubles en agua, y por lixiviación formarán, en el concreto, porosidades que promueven el deterioro del mismo. El desgaste del material y el debilitamiento de la pasta de cemento endurecida precipitan el peso del agua y oxígeno atmosférico con su correspondiente efecto de corrosión del acero presente en los elementos de concreto.

Cloruros, difusión y daños.

El concreto es poroso. La facilidad con que los fluidos pueden penetrar en los poros es debido a la permeabilidad, el ingreso de cloruros (Cl^-) en el concreto es de particular interés porque los Cl^- son agresivos y promueven la corrosión del acero de refuerzo. Cuando la concentración de cloruros en los alrededores del acero de refuerzo llega a ser un valor crítico, la corrosión comienza. La velocidad de corrosión se incrementa cuando la concentración de cloruros se aumenta[35].

El cemento tiene una cierta capacidad física y química para combinarse con los cloruros, dependiendo de la concentración de estos en la fase acuosa. Los iones cloruro en concreto pueden ser fijados por la hidratación del cemento mediante C_3A o C_3S y solamente los cloruros libres en la solución porosa actúan como aniones agresivos[36].

Para concentraciones de $0.6\text{Kg}/\text{m}^3$ a $0.9\text{Kg}/\text{m}^3$ ($1\text{Lb}/\text{yd}^3$ o $1.5\text{Lb}/\text{yd}^3$) es suficiente para que se inicie la corrosión. Mayor daño se puede suponer cuando la concentración llega a ser de $6\text{Kg}/\text{m}^3$ ($10\text{Lb}/\text{yd}^3$)[37,38].

El uso de mezclas de alta calidad (bajas relaciones agua-cemento [w/c], además de un factor alto de cemento) y una provisión adecuada de cubierta de concreto sobre el acero de refuerzo se puede aproximar hacia el incremento de la longevidad del concreto[39,40].

El ingreso de cloruros en el concreto se puede modelar por procesos de difusión [41,42]. Además, el coeficiente de difusión (D_{eff}) puede ser calculado mediante mediciones de permeabilidad de los cloruros en concreto[42], mediciones de acuerdo a ASTM C 1202[43] (la ASTM es el equivalente de AASHTOT 277)[44]. La AASHTO es un método que determina esencialmente la conductividad eléctrica de los poros de la solución. Porque la conductividad de la solución en los poros depende de la movilidad de los iones en la solución, la conductividad es relacionada directamente con el Coeficiente de Difusión (D_{eff})[41].

La severidad del ataque, debido a los cloruros que penetran por difusión en el concreto, no solo depende de la cantidad de estos iones que alcanzan la superficie metálica, sino también de otros factores tales como la disponibilidad de oxígeno y el número y tamaño de huecos adyacentes a la estructura.

Para que la ruptura de la capa pasiva ocurra, varios procesos ocurren en la intercara película pasivante-disolución y en la intercara película-metal.

Enseguida se mencionan teorías acerca del mecanismo de ruptura de la película pasivante en el sistema concreto-acero-cloruros:

Teoría de la capa de óxido: Esta teoría postula que los iones Cl^- penetran la capa de óxido protector sobre el acero a través de algunos poros o defectos en ella mucho más fácilmente que otros iones de mayor tamaño. Como consecuencia, los iones cloruro pueden dispersar coloidalmente la capa de óxido haciéndola más fácilmente penetrables [45].

Teoría del defecto puntual[46]: La Teoría del defecto puntual, supone que la pérdida de la pasividad es causada por difusión de vacancias de cationes de la intercara película-solución a la intercara metal-película, el catión asociado a la película es el Fe^{2+} . La adsorción de iones cloruro dentro de las vacancias de oxígeno en la intercara película-disolución hace que sea más marcada esta difusión. Si la velocidad de difusión catiónica es mayor a la cual los cationes son consumidos en la intercara metal-película, entonces un grupo de vacancias en exceso forman un grupo de vacancias de cationes; una vez que este sobrepasa un tamaño crítico, la película (pasivante) se vuelve inestable y sufre un deterioro local.

Conocer la concentración del medio en el cual se encuentra el acero embebido da un indicativo del estado de corrosión que se puede esperar en él. Precisamente a la concentración de cloruro en la superficie de la barra existente en el momento en que la probabilidad de que el acero se pasive sea igual a aquella en la que se despasive se le denomina concentración iniciadora de corrosión por cloruros[48].

Para conocer la cantidad de cloruros que realmente está afectando al acero, se tienen muchos métodos. El problema está en el método de extracción, ya que dependerá de este la cantidad de cloruros que pasen a la solución, entre los métodos de extracción están, el de Volhard, el Quantab y el de ion Selectivo.

En la figura 3 se muestra una distribución típica de cloruros medida en una estructura, mediante perforaciones a diversas profundidades dentro del recubrimiento. En general es necesario un nivel de 0.4% de Cl^- por peso de cemento en el acero de refuerzo, antes de que pueda comenzar la activación. Por lo tanto, la curva de resultados más adecuada puede compararse al nivel crítico. Esta

curva también proporciona el coeficiente de difusión D , y una estimación del nivel de cloruro en la superficie (C_0).

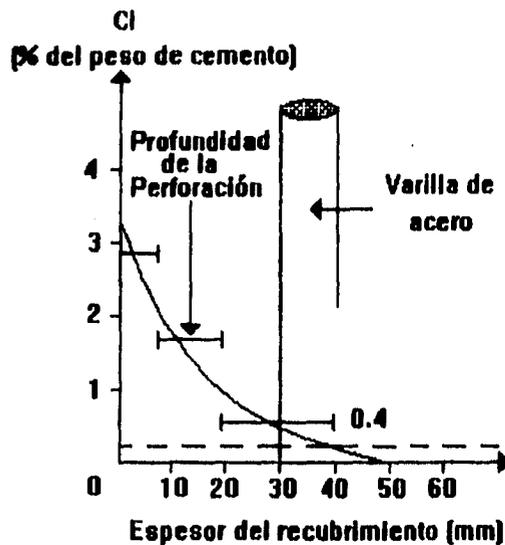


Figura 3. Variación medida en el nivel de cloruro según la profundidad, desde la superficie de una estructura de concreto expuesta en atmósfera marina o a sales descongelantes.

Tras haber obtenido los valores de D y de C para una gama de estructuras reales, puede trazarse una familia de curvas. Esta gráfica nos permite introducir datos de perforaciones de cloruro y calcular el tiempo de activación (t_0) para una estructura o un componente estructural. Este tiempo se determina empleando estimaciones de C_0 , D , y el espesor de recubrimiento. Utilizando la misma gráfica también es posible seleccionar un espesor de recubrimiento requerido para ajustarse a una vida de diseño, dado un nivel supuesto de cloruro en la superficie de concreto y un coeficiente de difusión para el mismo.

Estado final del acero de refuerzo.

La corrosión del acero de refuerzo causa que el metal Fe sea convertido en varios estados de hidróxidos férricos y óxidos férricos. Esto depende de las condiciones que prevalecen, tales como tipo y cantidad de electrolito, O_2 , etc., la conversión de Fe a productos de corrosión toma lugar en cuanto varían la relación del electrolito, O_2 y por consiguiente cambian los productos de corrosión. La figura 4 muestra que es lo que pasa alrededor del acero.

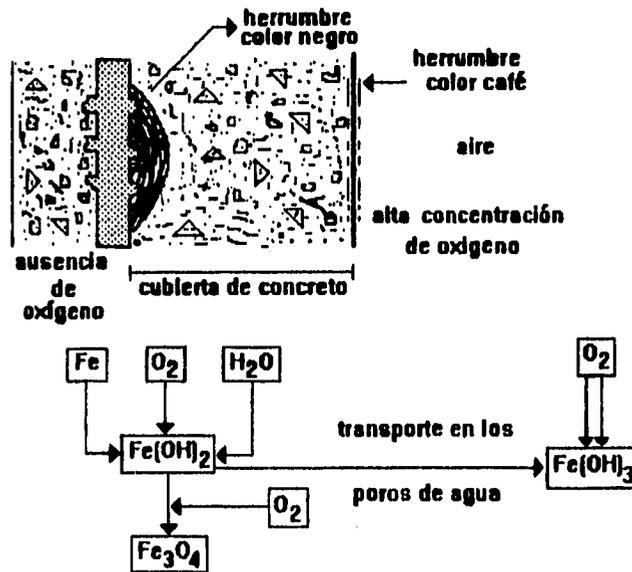


Figura 4. Posible representación de los productos de corrosión del acero de refuerzo en concreto.

Los productos de corrosión siempre presentan un volumen mayor en comparación con el metal original. El abastecimiento de oxígeno alrededor del acero determina el tipo de productos de corrosión que se forman y estos también incrementan el volumen de los productos de corrosión figura 5

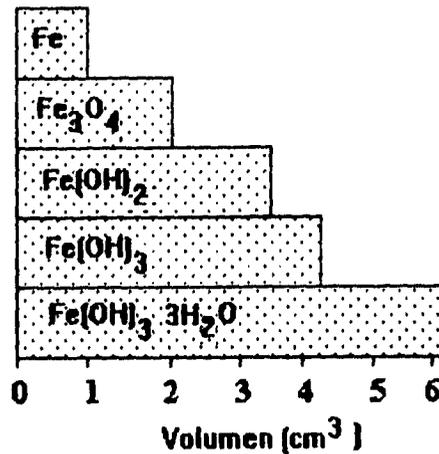


Figura 5. Volumen relativo para varios productos de corrosión del acero de refuerzo en concreto.

El caso más común en concreto es que los productos de corrosión del acero de refuerzo se acumulan apretadamente. Los poros más cercanos también usualmente están llenos con productos de corrosión. El incremento en volumen alrededor del acero de refuerzo lleva al agrietamiento de la cubierta de concreto.

Esta grieta se expande y conforme el proceso continúa se sigue expandiendo hasta que finalmente se expone al aire el acero de refuerzo. El resultado de este tipo de corrosión reduce la sección del acero de refuerzo conforme pasa el tiempo; el acero de refuerzo interacciona con el concreto para absorber esfuerzos tensiles. Cuando la capacidad de el concreto para absorber las cargas es excedida, el tiempo de vida puede ser más corto del que se esperaba.

El acero de refuerzo puede corroerse localmente, en este caso la reducción de área puede volverse decisivo. Se puede dar el caso en que el acero de refuerzo puede corroerse en toda su longitud, en este caso la interacción entre los dos materiales puede volverse en un factor decisivo.

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL MONITOREO DE LA CORROSIÓN.

La inspección en estructuras de concreto reforzado deben aumentar para determinar el grado de deterioro del acero de refuerzo en concreto, debido a que el problema es muy grande se deben planear programas de desarrollo, como pueden ser el monitoreo y reparación, aunque frecuentemente sea una labor muy intensa en la cual se invierte mucho tiempo.

Las tradicionales técnicas para la inspección del estado en que se encuentra el acero de refuerzo en concreto se basan en pruebas mecánicas, técnicas electroquímicas como la resistividad y la medición de potencial de media celda proporcionan información acerca de la posibilidad de la corrosión[47]. Sin embargo técnicas más recientes como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) describen el mecanismo y nos dan la magnitud de la corrosión que se presenta en el concreto reforzado.

◆ Método de Resistividad Eléctrica.

Las mediciones de resistividad eléctrica son otro indicador de la composición del concreto y su desempeño; a altas resistencias se propone un decremento de la corrosión, por ejemplo disminuyen los efectos galvánicos.

Muchos trabajos proponen seguir esta línea, de realizar mediciones de resistividad, particularmente en áreas donde la medición de potencial de corrosión indica una posibilidad alta de corrosión. La tabla 8 muestra la probabilidad de corrosión en función del valor de la resistividad, dichos valores fueron tomados de campo y examinados por Cavalier y Vassie[48].

Tabla 8 Predicción de la corrosión en función de la resistividad.

Resistividad de concreto Ωcm	Predicción de corrosión
valores mayores a 12000	no se presenta
5000→12000	probable
valores menores a 5000	se presenta

◆ Medición de Potenciales de Media Celda.

Con los potenciales de media celda podemos obtener un mapeo mediante el cual se puede predecir la condición de corrosión del acero de refuerzo en concreto. Esta técnica es muy versátil y de fácil manejo tanto en campo como en laboratorio.

El uso de términos referidos al potencial de procesos electroquímicos no siempre es consistente en la literatura de corrosión. Debe haber una definición satisfactoria del concepto de potencial de corrosión y de los métodos de medición para disminuir el número de problemas teóricos y prácticos.

Entendiendo y usando correctamente el concepto de potencial de corrosión, se incrementa efectivamente el cambio de información en la literatura. Métodos prácticos de medición de potencial de corrosión ofrecen sólo una aproximación de la definición del potencial de corrosión[49].

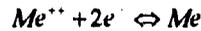
El potencial de corrosión; de acuerdo con la definición de ISO 8044, es el potencial de electrodo de un metal en un sistema de corrosión dado. Es importante notar algunas caídas óhmicas de potencial que deben ser sustraídas. Si más de un conductor iónico es involucrado, el valor de la medición puede ser una aproximación.

Un caso especial es el potencial libre de corrosión, definido como el potencial de corrosión en ausencia de corriente eléctrica neta que fluya en la superficie del metal. Este es un caso en que puede pertenecer a situaciones que se consideran celdas de corrosión.

Otra definición usada comúnmente acerca del potencial de corrosión es que la diferencia de potencial uniforme a través de la interfase entre un metal que se corroe y su ambiente electrolítico[49].

En la técnica de medición de potenciales, no se hace fluir una corriente entre el metal y el electrolito. Consiste en medir la diferencia de potencial entre el objeto bajo estudio y otro que se use como referencia. En general, al material objeto de estudio se le denomina electrodo de trabajo (ET) y al que se usa como referencia se le denomina electrodo de referencia(ER).

Un metal está formado por un gran número de átomos unidos por fuerzas de atracción mutuas. Cuando está sumergido en una disolución, los átomos con la suficiente energía para ionizarse, pasan a la solución como cationes, mientras que los electrones que liberan permanecen en el metal. Los cationes son partículas cargadas que propician una diferencia de potencial entre el metal y la solución. Esta diferencia de potencial llega a un equilibrio en el cual los mismos cationes que se desprenden se reducen de nuevo a la misma velocidad, representado esto mediante una reacción:



Por encima del valor de potencial correspondiente al del equilibrio, prevalece el lado izquierdo de la ecuación teniéndose una zona iónica estable que favorece la corrosión. Por debajo prevalece la zona metálica. A un metal en las circunstancias descritas se le denomina un electrodo de media celda, ya que para formar una celda completa deberá estar en contacto con otro electrodo en condición similar. Dado que la medida directa de la diferencia de potencial entre el metal y la disolución es imposible, se debe de seleccionar un electrodo cuyo potencial sea fácilmente, reproducible, para tomarlo como patrón de referencia.

Revisando la bibliografía[50] se recomiendan 2 electrodos:

1. Electrodos de $Cu/CuSO_4$: Normalmente es usado para obtener los datos de potencial en sistemas reales. Está formado por una barra cilíndrica de Cu sumergida en una solución de $CuSO_4$ saturada. El contacto electrolítico con la solución y la superficie se realiza mediante un tapón semipermeable(tipo corcho) En este tipo de electrodo se presenta la reacción:



*ENH(Electrodo Normal de Hidrogeno). En la práctica el potencial de la reacción anterior se considera de 0.3 volts.

Ventajas:

- ◆ Es muy sencillo elaborarlo.
- ◆ Los materiales no son difíciles de conseguir.
- ◆ Tarda poco la estabilización de lecturas.

Desventajas:

- ▲ No se utiliza en agua de mar ya que se puede contaminar por los cloruros.

2. Electrodo de Calomelanos Saturado (ECS)[$Hg/H_2Cl_2, Cl^-$]: Trabajos por Arup[51] y Searson[52] sugieren este electrodo ya que es una fuente de referencia más estable.

El término "saturado" se refiere a la concentración de cloruro de potasio, y a 25°C, el potencial del ESC es 0.242 volts versus ENH.

El ESC se prepara fácilmente. Se tritura una pequeña cantidad de mercurio(se mezcla) con Hg_2Cl_2 sólido (calomel), KCl sólido y suficiente KCl saturado para humedecer la mezcla. Esta se vacía al recipiente que contiene una cantidad suficiente de mercurio para recubrir un alambre de platino que servirá de electrodo, para establecer contacto eléctrico. Se añade más KCl sólido y se llena el recipiente con solución saturada de KCl. El puente salino hace contacto con la solución de prueba y el cable del electrodo de alambre de platino se coloca en una terminal del dispositivo para medir potencial. El puente salino debe contener la misma sal empleada en el electrodo de referencia, para evitar contaminación con sales extrañas. Es decir, debe emplearse un puente de la sal cloruro de potasio con el ESC. Cuando es necesario emplear un puente salino distinto, para evitar que se contamine la solución prueba, se sumerge uno de los electrodos del puente en un vaso de precipitados que contenga cloruro de potasio saturado. El electrodo de referencia se sumerge en la misma solución para que se establezca contacto eléctrico.

En la figura 6 se muestra un electrodo de Calomelanos ESC comercial y con el cual se llevaron a cabo las mediciones de Potencial de media celda así como las mediciones de EIS. Contiene una fibra porosa en los extremos del puente salino, que permite que gotee con lentitud la solución saturada de cloruro de potasio. Tiene una pequeña zona para mercurio, por lo cual es más limitada la corriente que puede pasar sin que su potencial se afecte.

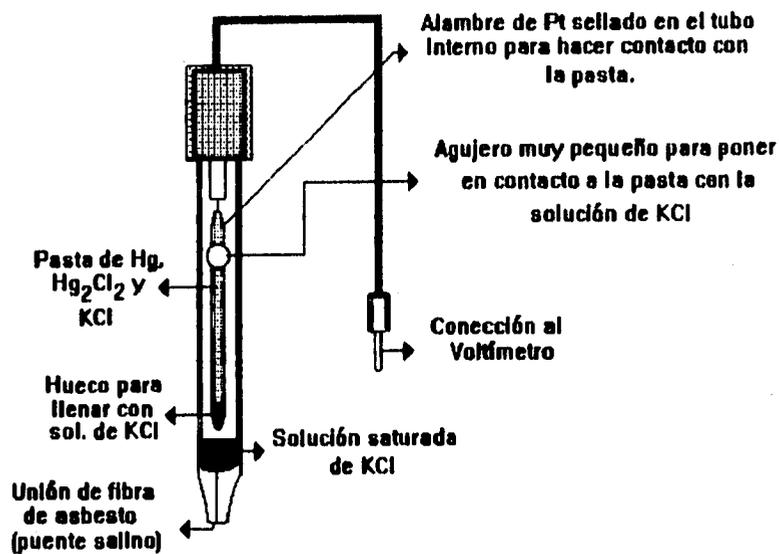


Figura 6. Electrodo de Calomelanos ESC.

Cabe señalar que cualquiera de los electrodos seleccionados se debe conectar a un voltímetro de alta impedancia, y casi siempre se presentan problemas de contacto entre el electrodo de referencia y la superficie de concreto.

Es importante mencionar que el potencial que se mide no es el de equilibrio si no el de corrosión o mixto a veces también llamado potencial dinámico, generalmente se denota como E_{corr} .

El concepto de potencial mixto se debe a Wagner y Traud, Esta teoría predice que en el mecanismo de corrosión se llevan a cabo dos semireacciones particulares electroquímicas, que son la oxidación y la reducción, además de que las velocidades de la reacción anódica como la catódica deben ser iguales o equivalentes.

Cualquier tipo de polarización supone un aumento del potencial al que se verifica la semireacción anódica (E_a) y una disminución del potencial

correspondientes al proceso catódico (E_c), de tal forma que el proceso global de corrosión se verifica a un potencial intermedio entre E_a y E_c y a este se le llama potencial mixto. En este potencial la corriente para el proceso anódico como para el catódico es la misma en magnitud.

La medición de potenciales de media celda generalmente se relaciona con la actividad de corrosión del acero de refuerzo en concreto. Existen criterios como el de la Norma ASTM C876-80 que relacionan el valor del E_{corr} con respecto a un electrodo de referencia y su probable corrosión. Estos valores se muestran en la tabla 9 y en la tabla 10.

Tabla 9 .Criterios de selección de ASTM C876-80

E_{corr} vs ($Cu / CuSO_4$) [mV]	Probabilidad de corrosión %
más negativo que -350	95
-200 a -350	50
más positivo que -200	5

Seguir estrictamente este criterio puede dar resultados muy engañosos[53]. Una examinación de los isopotenciales del contorno, el determinar estos potenciales de corrosión de la estructura nos acerca bastante a potenciales "absolutos".

Tabla 10 Criterios de selección de ASTM C876-80

E_{corr} vs ECS [mV]	Probabilidad de corrosión (%)
>-120 mV	90 que no se presente
-120 mV a -270mV	corrosión incierta
-270mV	90 que se presente corrosión

Trabajos recientes por Dunin-Markiewicz[54] indican que las mediciones de potenciales de corrosión pueden ser también dependientes del espesor (cubierta de mortero). Experimentos a pequeña escala indicaron una diferencia entre 20 y 50 mV, esto se observó en especímenes que tenían espesores de 35 y 15mm.

El E_{corr} del acero de refuerzo indica la situación o pasividad de la misma. El potencial de corrosión se estudia desde el punto de vista termodinámico, esto quiere decir, qué tan factible es que se lleve a cabo la corrosión. La medición del potencial de media celda es netamente cualitativo, por lo tanto es necesario usar

siempre como complemento otra técnica que ayude a evaluar el sistema bajo estudio. Estas técnicas pueden ser:

- * Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
- * Resistencia a la Polarización
- * Extrapolación de Tafel
- * Ruido Electroquímico.

No se debe extraer conclusiones cuantitativas de la medición de potenciales ya que éstos están en función de ciertas variables como son el contenido de humedad del concreto, contenido de oxígeno, espesor de recubrimiento como se mencionó anteriormente y presencia de grietas.

Una desventaja del método de Medición de Potenciales de Media Celda, es que está limitado por la existencia de un circuito eléctrico. Una superficie de concreto que se ha secado completamente, de tal manera que se comporte como un material dieléctrico, o que haya sido cubierta por una película dieléctrica no se comportará como un circuito eléctrico.

▲ ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

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

Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Cada método electroquímico tiene sus ventajas y desventajas si se le considera individualmente. Todas ellas se basan en la ley de Faraday, en la cual existen correlaciones entre transferencia de cargas eléctricas, flujo de masa y densidad de corriente.

Las ventajas de los métodos electroquímicos residen en el corto tiempo de medida, alta confiabilidad y la posibilidad que ofrecen de controlar la corrosión de una manera continua. Por otra parte, la principal desventaja está en la necesaria perturbación del sistema bajo corrosión, mediante una polarización externa impuesta, la cual puede conducir a cambios inevitables del sistema bajo estudio. Las perturbaciones más o menos irreversibles que pueden provocar polarización en presencia de efectos como adsorción o desorción en lugares activos de la superficie, o en los posibles procesos redox superpuestos al de la corrosión, son mayores en la medida en que sea mayor la amplitud de la señal. La técnica de impedancia permite limitar en el tiempo la perturbación (impulsos cortos), y su aplicación a bajas frecuencias facilita el análisis de los procesos faradaicos ya que deja en evidencia los fenómenos de transporte que puedan estar interfiriendo o sobrepuestos a los que interesan.

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica surge como una secuencia de que las reacciones electródicas no solo son de caracter resistivo, sino que tienen componentes capacitivos que deben tomarse en cuenta[57]. Un ejemplo de la combinación de la acción de estos dos tipos de componentes y reacciones es la combinación de una reacción de corrosión y una doble capa electrificada. La reacción de corrosión puede ser representada por un resistor. La doble capa es creada por el hecho de que la superficie del metal en contacto con cualquier agente oxidante, como agua u oxígeno, es por sí misma un óxido o un hidróxido.

El Hidróxido tiende a ionizarse en agua, de tal manera que la superficie del metal queda cargada[56]. Los iones de carga opuesta se colocan en la capa líquida adyacente para balancear la capa superficial. Un arreglo de esta manera

responde igual que un capacitor es una señal de corriente alterna de potencial[57].

La capacidad para modelar un proceso de corrosión es entonces uno de los atributos prácticos de la técnica de impedancia electroquímica.

Concepto de Impedancia.

Para relacionar matemáticamente el voltaje y la corriente en un circuito eléctrico energizado por una corriente alterna, se requiere de una función especial. La que generalmente se emplea recibe el nombre de impedancia del circuito; es una forma generalizada del concepto de resistencia usado en circuitos de corriente continua.

Haciendo una analogía con la ley de Ohm, la impedancia se define como la razón del fasor de voltaje con el fasor de corriente, se representa como Z y se mide en ohms (Ω). Z es un número complejo pero no un fasor; no varía con el tiempo y su representación en el plano complejo permanece estacionaria (el factor $e^{j\omega t}$, implícito es un fasor y causante de la rotación en sentido contrario a las manecillas del reloj, se suprime cuando toma dicha razón). Esta relación, junto con el ángulo de fase θ , define totalmente al vector de impedancia.

$$\frac{V_o}{I_o} = \frac{(\text{fasor - voltaje})}{(\text{fasor - corriente})} = |Z| \quad |Z| = \text{módulo de impedancia.}$$

Cada par de valores, $|Z|$ y θ , determinan el vector de impedancia en coordenadas polares (figura 7). En el plano complejo se representa mediante el número complejo $Z = Z' + jZ''$ (coordenadas cartesianas), teniendo en cuenta que:

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad (\text{componente real}) \quad Z'' = |Z| \sin \theta \quad (\text{componente imaginaria})$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'}$$

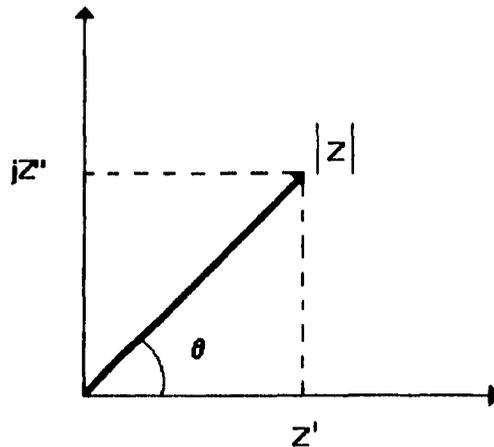


Figura 7. Representación del vector de impedancia en el plano complejo

Quando se usa el concepto de impedancia en el análisis de un circuito eléctrico energizado por una corriente alterna, las componentes horizontal y vertical de Z se llaman resistencia, R , y reactancia, X , respectivamente. El número complejo se transforma a $Z=R+jX$. La resistencia es aquí un concepto idéntico al utilizado en corriente continua. La corriente que pasa por un resistor siempre está en fase con el voltaje aplicado al mismo. La reactancia es la parte imaginaria de la impedancia; su efecto en los circuitos es producir un ángulo de fase entre el voltaje aplicado y la corriente resultante. El elemento que da lugar a una reactancia negativa en un circuito es el capacitor, pero en algunos casos se tiene una reactancia positiva, que corresponde a un inductor (figura 8).

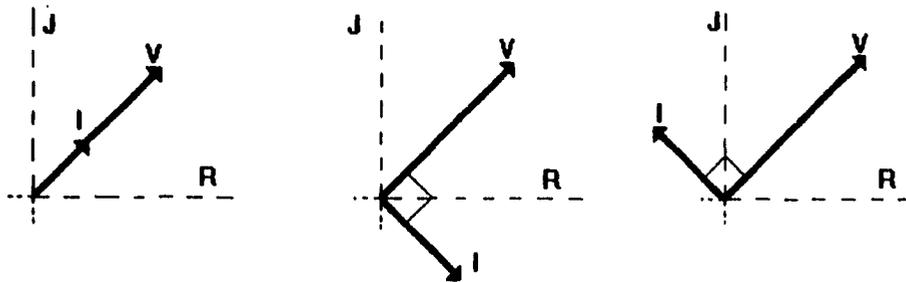


Figura 8. Relaciones de voltaje y corriente para las tres clases de elementos pasivos en un circuito eléctrico: R, L y C (resistencia, inductancia y capacitancia).

El objetivo de la técnica de impedancia electroquímica es medir la impedancia $Z(Z'$ y Z'') como una función de la frecuencia para llegar a la velocidad de corrosión o un mecanismo de información a partir de los valores obtenidos. El uso de circuitos análogos simples para modelar la respuesta es uno de los métodos para llevar a cabo esta meta. La amplitud de la señal de excitación deber ser lo suficientemente pequeña de manera que la respuesta se relacione linealmente con la entrada; es decir, la respuesta es independiente de la magnitud de la excitación. Si un voltaje de excitación es usado, una amplitud de 10 mV (0.08 VRMS) [*VRMS=voltaje instantaneo/ $\sqrt{2}$] pico a pico será por lo regular suficiente, aunque existen sistemas en los cuales la excitación puede ser más pequeña, por ejemplo 2 mV pico a pico. Si tal linealidad existe, entonces la respuesta medida por lo regular puede asumirse a ser modelable por orden lineal de resistores, capacitores e inductores[58].

Para el análisis, los datos de EIS pueden presentarse en varias formas que ayuden a su interpretación, además de que se puede apreciar el comportamiento verdadero del sistema en estudio. Para ello se cuenta con varios tipos de presentación que se describen a continuación:

1. Diagrama de Nyquist.

En la figura[9] se aprecia este diagrama que no es más que una representación de la impedancia imaginaria vs la impedancia real.

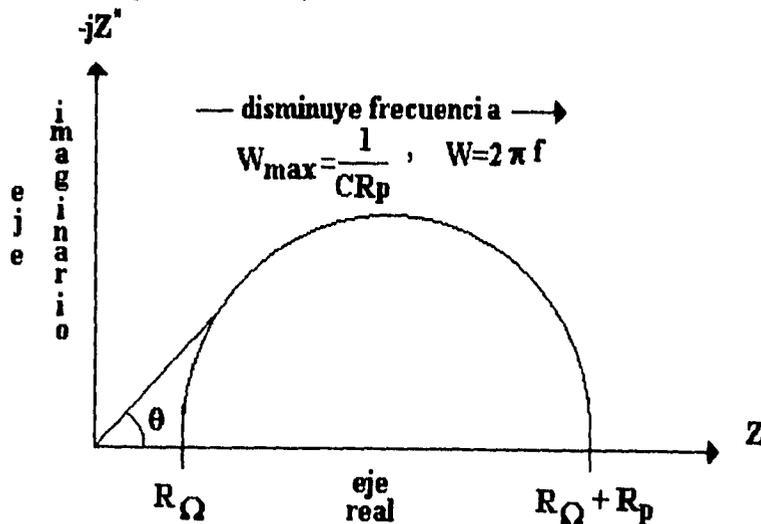


Figura 9. Representación de la impedancia con un diagrama de Nyquist.

Se puede ver que a frecuencias altas, la impedancia esta dada por la resistencia de la solución, R_s . Dichas frecuencias alcanzan su límite máximo a la izquierda del semicírculo donde éste toca al eje X. El límite máximo a bajas frecuencias se alcanza en el extremo derecho del semicírculo, en donde también se tiene un elemento resistivo que es la suma de la R_s+R_p . La ventaja principal del diagrama de Nyquist es que permite ver fácilmente los efectos de la R_s y que la forma de la curva no cambia si cambia R_s . Otra ventaja es que permite ver mejor los componentes del circuito que están en serie. Entre sus desventajas está el hecho de que la frecuencia no aparece explícitamente y ello dificulta un poco calcular el valor de la capacitancia.

2. Diagrama de Bode.

El diagrama de Bode que se construye con los mismos datos que se construyó el Nyquist, permite ver el módulo de la impedancia, $|Z|$, y el ángulo de fase, θ en función de la frecuencia. Tiene ventajas diferentes que Nyquist y una de ellas es que la frecuencia aparece explícitamente y ello permite ver como varía la impedancia en función de aquella. Se puede obtener los valores de R_s y de R_p a altas y bajas frecuencias y a medianas frecuencias, la extrapolación de la línea recta de pendiente -1 con el eje Y arroja el valor de la capacidad de la doble capa. Una de sus principales desventajas es que su forma cambia cuando cambia alguno de los componentes del circuito.

3. Diagrama de Randles.

La velocidad de una reacción electroquímica puede estar influenciada muy fuertemente por la difusión de alguna sustancia hacia adentro o de un producto hacia afuera de la superficie del electrodo en estudio. Esta situación ocurre mas a menudo cuando la superficie del electrodo está cubierta con productos de la reacción, componentes de la solución que se adsorben o recubrimientos preparados. A la impedancia para la cual dominan los efectos de difusión se le ha denominado de Warburg.

En una reacción electroquímica controlada por difusión, la corriente está defasada 45° del potencial. Este desplazamiento hace que las componentes real e imaginaria del vector impedancia son iguales a cada frecuencia, lo cual, en términos de circuitos equivalentes sencillos, equivale a estar a la mitad entre un resistor ($\theta = 0^\circ$) y un capacitor ($\theta = 90^\circ$).

El diagrama de Randles es útil para determinar si la impedancia de Warburg es un componente significativo del circuito en estudio. El hecho de poder identificar un componente de este tipo en un sistema ayuda mucho a explicarse los mecanismos de reacción que están ocurriendo. En la porción lineal de un diagrama de Bode se puede identificar la presencia de una impedancia de Warburg si su pendiente es de $-1/2$.

El diagrama de Randles Z' vs $\sqrt{\omega}$ para un sistema controlado por difusión, Z' y Z'' son iguales y son función lineal de $\sqrt{\omega}$. Para un sistema completamente reversible bajo únicamente control por difusión, la transferencia de masa dada por la impedancia de Warburg, $Z(\omega)$, está dada por:

$$Z(\omega) = \frac{s\sqrt{2}}{\omega}$$

donde s es el coeficiente de Warburg.

MÉTODOS PARA CONTROLAR LA CORROSIÓN.

Como ya se señaló en páginas anteriores, el proceso de corrosión tiene lugar cuando ciertas condiciones combinadas generan un medio ambiente propicio para esto. De acuerdo con el medio que se tenga, la corrosión de los metales podrá ser detectada fácilmente a simple vista, o bien utilizando mecanismos o dispositivos más sofisticados en aquellos sitios ocultos, principalmente de interiores de estructuras o bien en resquicios generados por deficiencias de diseño o armado.

Existen diferentes alternativas para el control de la corrosión de estructuras embebidas en concreto. Estas se basan en:

- Protección Catódica
- Modificación del medio ambiente
- Selección de materiales
- Barrera física que debe existir entre el metal y el ambiente o el concreto y el ambiente.
- Diseño de Ingeniería.

Protección Catódica.

La Protección Catódica es protección electroquímica contra la corrosión. Tiene su base en el hecho de que la corrosión de los metales y sus aleaciones en presencia de un electrolito es de naturaleza electroquímica, ésto es, las estructuras metálicas enterradas o sumergidas se corroen por la formación de pilas locales sobre su superficie. Estas pilas están constituidas por áreas anódicas, donde tiene lugar la disolución del metal y áreas catódicas, donde ocurre la reducción de algún constituyente del electrolito. Las dos reacciones se efectúan en la interfase metal-solución, con la consiguiente transferencia de electrones a través del metal y de iones a través de la solución.

Es fácil comprender entonces, que si toda la superficie de una estructura metálica se hace el cátodo de una pila electroquímica, la estructura no se corroerá mientras se mantenga esa condición.

La corriente de electrones necesaria para establecer un sistema de Protección

Catódica, puede observarse formando una pila electroquímica espontánea mediante la interconexión del metal o aleación que se pretende proteger con metales o aleaciones más activos.

Modificación del medio ambiente.

Si se logra efectuar este método, con la modificación del ambiente agresivo a nuestro sistema a proteger tendrá dicho sistema casi por completo eliminando el problema de corrosión. El inconveniente principal del método, es que es muy difícil de lograr, con buenos resultados, ya que, si aparece la corrosión, en un proceso en servicio, se harán daños a éste, tanto económicos, como alteraciones en la calidad. Hay unos agentes químicos llamados inhibidores de la corrosión que son los mejores alteradores del medio, sin provocar desventajas al proceso en que se agreden como controladores de la corrosión.

Este trabajo pretende analizar el efecto inhibidor de los nitritos en el concreto, por lo tanto se procederá a describir lo que es un inhibidor. Los métodos de protección como son barreras físicas, selección de materiales y diseño de ingeniería no se describirán debido a que no son los objetivos de estudio del presente trabajo.

INHIBIDORES.

La información acerca de los inhibidores está muy dispersa y toma diversos conceptos, hasta en la literatura de corrosión toma o le dan diferentes significados ya que no se sabe verdaderamente la forma en que actúan los inhibidores.

La definición [59] de inhibidor aceptada por la NACE (National Association of Corrosion Engineers) es:

Substancia que retarda la corrosión cuando es
adicionada en ciertos ambientes en
pequeñas concentraciones.

Los medios agresivos más típicos son soluciones acuosas más o menos concentradas. Tales soluciones constituyen el campo preferente de aplicación de los inhibidores.

Clasificación de los inhibidores.

Los inhibidores de corrosión se clasifican de la siguiente manera:

1. **Mecanismos de acción.**
 - Inhibidores anódicos
 - Inhibidores catódicos
 - Inhibidores de adsorción.
2. De acuerdo a su composición química:
 - Inhibidores orgánicos
 - Inhibidores inorgánicos
3. Tipo de aplicación
 - Inhibidores de decapado
 - Inhibidores de fase vapor
 - Inhibidores en soluciones alcalinas
 - Inhibidores en disoluciones de cloruros
 - Inhibidores para agua de calderas
 - Inhibidores para pinturas
 - Inhibidores para concreto armado

Mecanismos de inhibición.

En publicaciones recientes [60] se describen los mecanismos mediante los cuales el inhibidor actúa frente a la corrosión, estos son:

1. Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal.
2. Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que resulta inapreciable.
3. Formación, por conversión, de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista.
4. Modificación de las características corrosivas del medio, por formación de precipitados protectores que lo separan del metal, o bien eliminando o desactivando el constituyente corrosivo del medio.

Dado el carácter electroquímico de los fenómenos de corrosión, las formas de actuar de los inhibidores se traduce en impedimentos a la realización de los procesos parciales, anódico (reacción 1) o catódico (reacciones 2 ó 4) del proceso global de corrosión. Como ambas reacciones tienen lugar en cantidades equivalentes, la limitación de una de ellas se refleja, en igual magnitud, en la otra componente.

Existen inhibidores que frenan simultáneamente las semireacciones anódica y catódica; se les denomina mixtos, para diferenciarlos de los anódicos y catódicos, que sólo actúan sobre la oxidación del metal o la reducción de algún constituyente del medio, respectivamente.

Hay otros inhibidores que incrementan la resistencia óhmica del sistema electrolítico, controlando eléctricamente el desarrollo de uno o ambos procesos parciales. Se dice entonces que el fenómeno de corrosión está bajo control óhmico o de resistencia.

Variables que alteran el funcionamiento de los inhibidores de corrosión.

El éxito en el control de la corrosión interna de un sistema, utilizando inhibidores de corrosión, se ve afectado por diversos factores que van ligados al fenómeno inhibitorio y corrosivo, ocasionando de esta manera, que en sistemas aparentemente similares, la eficiencia de inhibición a la corrosión varíe considerablemente.

Las principales variables que alteran el funcionamiento de los inhibidores de corrosión son:

- Composición y tipo de inhibidor
- Concentración del inhibidor
- Compatibilidad del inhibidor
- Materiales de construcción del sistema
- El medio corrosivo
- Las condiciones de operación del sistema.

En la práctica, es común encontrar que se presenten más de una de las variables antes mencionadas afectando el funcionamiento del inhibidor de corrosión.

En general los inhibidores aumentan su eficiencia con el incremento de la dosificación, pero esto sucede hasta ciertos límites, ya que grandes incrementos de dosificación ocasionan bajas en la eficiencia, o incluso pueden promover velocidades de corrosión mayores a la del sistema sin inhibidor.

Por lo anterior se genera la necesidad de cuidar que la dosificación de éstos sea únicamente en un rango adecuado de aplicación, ya que cualquier desviación, puede ocasionar deficiencias en el control de la corrosión.

Las alteraciones en el funcionamiento de los inhibidores de corrosión en lo referente al medio corrosivo, puede ser ocasionados principalmente por:

- Composición del medio corrosivo
- Concentración de los agentes corrosivos
- pH
- Contaminantes químicos
- Contaminantes biológicos.

Composición del medio corrosivo: De igual manera que los inhibidores de corrosión son específicos al material de construcción del sistema, también lo son a la composición del medio corrosivo; de ahí que por ejemplo: El Nitrito de Sodio, que es un buen inhibidor de corrosión para aceros al carbón que manejen agua de enfriamiento, no ofrecen ninguna protección al mismo acero al estar en contacto con ácido clorhídrico.

Concentración de los agentes corrosivos: Es frecuente que los medios corrosivos manejados por sistemas, contengan componentes que no intervengan en el fenómeno de corrosión, y otros que si intervengan (agentes corrosivos). La concentración de estos últimos es trascendental, por lo que se requiere a la magnitud del fenómeno de corrosión y del comportamiento de los inhibidores. No obstante, aunque los valores de velocidad de corrosión se incrementan al aumentar la concentración de agentes corrosivos, generalmente la eficiencia de inhibición a la corrosión permanece prácticamente constante.

pH: El control de pH en muchos sistemas ayuda a atenuar el fenómeno corrosivo, aún cuando se están empleando inhibidores de la corrosión. Una buena técnica anticorrosiva es el empleo de inhibidores de corrosión, además del control de pH del sistema, sólo que es necesario realizar un minucioso estudio del problema, ya que en algunos sistemas, donde hay diversos tipos de materiales de construcción, se necesita aplicar el mejor inhibidor y ajustar el pH para que la velocidad de corrosión de los materiales sea la mínima.

Contaminantes químicos: El término contaminantes químicos, se refiere a aquellos agentes corrosivos que son parte integral inicial de los componentes de

los productos manejados por un sistema; en otras palabras, son componentes que, o se formaron durante algún proceso secundario, o incursionaron al sistema de alguna manera inesperada.

Contaminantes biológicos: El término contaminantes biológicos se refiere a microorganismos o a colonias de ellos que interfieren en el fenómeno corrosivo e inhibitorio. Con el fenómeno corrosivo interfieren produciendo agentes corrosivos que no existían en el sistema. Con el fenómeno inhibitorio interfieren obstruyendo la información de la película protectora de inhibidor de corrosión

El inhibidor seleccionado en este trabajo fue Nitrito de Sodio [NaNO_2], ya que tienen un costo relativamente bajo además de que es un compuesto bastante accesible de conseguir.

Las características del Nitrito de Sodio son: Cristales ligeramente amarillentos o blancos. Se oxida al exponerlo al aire. Soluble en agua, ligeramente soluble en alcohol y éter. Punto de fusión, 727°C , se descompone a 320°C . Moderadamente tóxico, fuerte agente oxidante. Se usa principalmente en la industria de los colorantes y como inhibidor de la corrosión.

Los aditivos inhibidores tienen la ventaja relativa de su fácil utilización, ya que son simplemente añadidos en el agua de amasado, pero su efectividad contra el ataque provocado por los cloruros y la carbonatación ha sido publicado con resultados contrapuestos[61].

Los NO_2^- son de los inhibidores más estudiados porque no alteran significativamente las propiedades físico-químicas del hormigón (resistencia mecánica, tiempo de fraguado, etc)[62].

Como inhibidores anódicos sus características han sido estudiadas ampliamente tanto en medios neutros como alcalinos[62].

Su eficiencia como inhibidores es una cuestión muy controvertida ya que hay muchos aspectos de sus mecanismos de influencia que permanecen desconocidos a pesar de los excelentes trabajos realizados por diferentes autores; Rosemberg y Gaidis[62].

Las principales interrogantes en relación a su empleo en concreto son: el mecanismo de pasivación[62], la proporción de Cl^-/NO_2^- más idónea[62], la duración de su efectividad en el tiempo y su poder inhibidor en caso de carbonatación del concreto. Por lo tanto el NO_2^- es un inhibidor muy discutible.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Planteamiento Experimental.

El presente trabajo pretende analizar el efecto que presentan los nitritos como inhibidor de la corrosión en estructuras de concreto.

Para analizar este efecto es necesario diseñar un sistema el cual forme una celda electroquímica. Para el análisis del comportamiento inhibitor del $NaNO_2$ en función del tiempo en el concreto se realizó un seguimiento de mediciones mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Paralelamente se realizaron mediciones de Potenciales de Media Celda que generalmente se asocian al estado de corrosión del acero de refuerzo en concreto.

Se propusieron 3 concentraciones diferentes para analizar el efecto de los iones nitritos adicionados en forma de nitrito de sodio ($NaNO_2$) en el mortero, las concentraciones propuestas fueron:

◆ 0% NO_2^-

◆ 2% NO_2^-

◆ 1% NO_2^-

◆ 3% NO_2^-

Cabe señalar que en publicaciones internacionales[63] se trabajan las concentraciones de 0%, 1%, 2%. Las concentraciones utilizadas en el presente trabajo están referidas en por ciento en peso de cemento.

4.2 Condiciones Experimentales.

Las mediciones electroquímicas se realizaron sobre cuatro probetas de mortero las cuales se construyeron de la siguiente manera:

Las probetas de mortero fueron elaboradas bajo las dimensiones que establece la norma ASTM C305-82. Se utilizaron moldes de PVC con geometría cilíndrica, con dimensiones de 6.5 cm. de diámetro interior y 7cm de longitud.

La composición del cemento con el que fueron construidas las probetas de mortero es la siguiente[46]:

tabla 11 Composición del Cemento
Portland tipo 1.

compuesto	por ciento % en peso
SiO_2	20.05
Al_2O_3	4.62
Fe_2O_3	3.05
CaO	63.91
MgO	2.04
SO_3	4.09
K_2O	0.45
Na_2O	0.50

Para el diseño de la mezcla de mortero se procedió de la siguiente manera:

Se utilizaron 148.3 gr. de Cemento Portland Tipo 1 y 300 gr. de arena cernida en mallas de número 10 y 18 según U.S. Standard Sieve Series, las cuales tienen una abertura de 1.68 mm. y 1 mm. respectivamente. Tanto la arena como el cemento fueron mezclados casi en su totalidad, posteriormente se le adicionaron

70 ml. de agua destilada poco a poco y la cantidad respectiva de nitritos fue disuelta previamente en esta agua, finalmente la cantidad de cemento restante fue añadida a la mezcla, de lo contrario en el mezclado se presentarían sólidos secos. Debe mezclarse rápido porque se pueden formar sólidos grandes entre el agua-cemento-arena. La relación agua-cemento[a/c] para la mezcla fue de 0.47.

Para las cuatro probetas se siguió la metodología anterior, lo único que cambió en cada probeta fue la cantidad de nitrito de sodio disuelta en agua.

Para realizar las mediciones electroquímicas se requirieron de tres electrodos, que fueron:

1. Electrodo de referencia [ER]. Se utilizó el electrodo saturado de calomel (ESC).
2. Electrodo auxiliar inerte[EA]. Se utilizó grafito con dimensiones de D=.5cm y L=12cm.
3. Electrodo de trabajo[ET]. Varilla corrugada de acero al carbón comercial 1018 en condiciones de llegada (sin tratamiento térmico) con dimensiones de D=1cm y L=12cm.

Los tres electrodos son muy importantes. El calomel es la referencia, ya que no se pueden medir potenciales de un sistema directamente. Con el electrodo auxiliar se pueden evitar la caída óhmica en el sistema. Sin embargo el electrodo de trabajo es de particular interés ya que se estudia el comportamiento electroquímico que presenta y por consiguiente podemos conocer el estado de corrosión en que se encuentra la varilla corrugada de acero en el concreto. A la varilla de acero se le hizo una limpieza superficial con lija 600, posteriormente un decapado con una solución de HCl:H₂O, relación 1:1 más 3.5 gr/lts de hexametilentetramina en agua y el tiempo de exposición fue de 10 minutos, finalmente fueron enjuagadas con acetona. Esto se realizó para minimizar posibles zonas activas de corrosión que siempre se presentan en la varilla de acero. La posible composición de la varilla es:

Tabla 12. Composición química de la varilla de acero en (%wt Fe)

Carbono C	Silicio Si	Manganeso Mn	Azufre S	Fósforo P
0.17	0.020	0.066	0.034	0.009

Una vez que se tenía preparada la mezcla y los electrodos se procedió a preparar la probeta de la siguiente manera:

La mezcla se vació a los moldes en cuatro etapas y entre cada una de ellas se hizo un apisonamiento manual hasta que el molde quedó completamente lleno.

Dos electrodos de trabajo con las dimensiones mencionadas anteriormente fueron embebidas en el mortero en extremos opuestos, y posteriormente se colocó el electrodo Auxiliar en medio de los electrodos de trabajo. El dispositivo de los tres electrodos en el mortero se muestra en la figura 10.

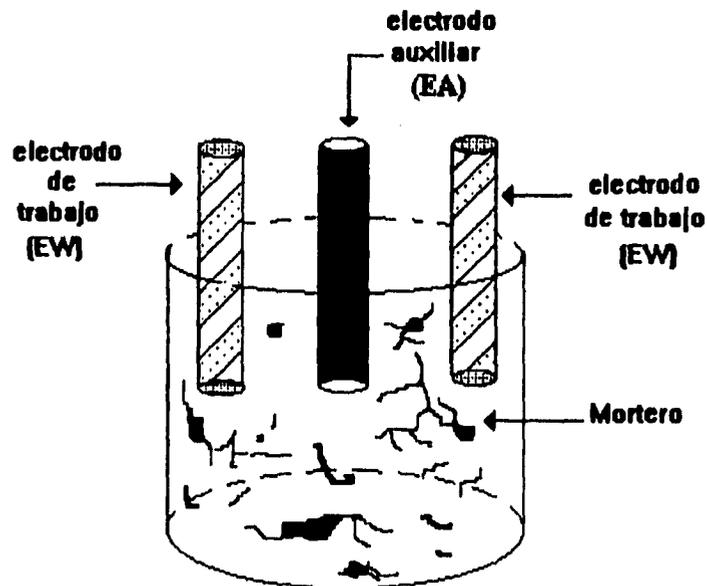


Figura 10.
Dispositivo final de los electrodos en el mortero.

El tiempo de curado y fraguado son muy importantes para obtener ciertas propiedades tanto físicas, químicas y mecánicas. El tiempo de fraguado para las cuatro probetas fue de 5 horas. Pasado este tiempo las probetas se desmoldaron y fueron inmediatamente introducidas en un recipiente que contenía agua con 3% NaCl. A partir de este momento y hasta los 60 días comprendió el tiempo de curado. En este intervalo de tiempo se hicieron las mediciones de Potencial de media celda así como las mediciones de EIS.

Es importante recordar que se pretende analizar el comportamiento inhibitor del $NaNO_2$ a diferentes concentraciones, el cual fue adicionado en el agua de amasado. Los sistemas bajo estudio fueron cuatro probetas con las características que se muestran en la tabla 13.

Tabla 13.

No. de probeta	tipo de cemento	relación [A/C]	% NaCl	% $NaNO_2$
1	Portland 1	.47	3	1
2	Portland 1	.47	3	2
3	Portland 1	.47	3	3
4	Portland 1	.47	3	0

4.3 Equipos y Aspectos Técnicos.

El equipo utilizado para las mediciones de Potencial de media celda fue un multímetro de alta impedancia marca FLUKE 73. Para hacer las mediciones se requirió de dos conexiones tipo caimán, una de las cuales el polo negativo se conectó al electrodo de trabajo y el polo positivo se conectó al electrodo de referencia. Para cerrar el circuito a cada probeta se le sumergió en agua con 3% NaCl.

Las mediciones de Potencial de media celda se hicieron antes que las mediciones de EIS para evitar corrientes parásitas. El tiempo de estabilización en las mediciones de Potencial de media celda fue de 10 minutos.

Con lo que respecta a las mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), se utilizó un analizador digital de respuesta de frecuencia VOLTECH CV2001, el cual se conectó a una computadora (lap-top Mitsuba 286); esta computadora se encarga de recibir toda la información proveniente del analizador de frecuencia, por medio de un software proporcionado y desarrollado por la Universidad de Manchester, cuyo nombre comercial es SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis).

Las condiciones técnicas bajo las cuales se trabajo en EIS. durante las mediciones fue de la siguiente manera:

◆ Amplitud de la señal de excitación: Con base en estudios anteriores, la amplitud adecuada fué de .08VRMS, a valores menores que este se distorsionan los resultados, además de que se alarga el tiempo de barrido. Valores mayores a 10 mv no es recomendable porque se perturba drásticamente la interfase electrodo-electrólito.

◆ El intervalo de frecuencias de barrido fue de 10 kHz hasta 100mHz. No se utilizó frecuencias más bajas a 100mHz debido a que el tiempo total de barrido era de 5 horas aproximadamente, esto quiere decir que a frecuencias bajas el tiempo de respuesta del sistema es muy grande y su respuesta imprecisa.

◆ La resistencia externa de referencia: Es la resistencia a través de la cual el equipo mide la respuesta de corriente obtenida, por lo tanto aquella debe ser del orden de las resistencias involucradas en el sistema bajo estudio. La resistencia utilizada para este estudio fue de $1M\Omega$. Resistencias mayores a ésta provocan distorsión en los diagramas obtenidos, las resistencias menores que $1M\Omega$ para este sistema en particular provocan que el tiempo de respuesta sea muy grande.

4.4 Procedimiento Experimental.

En la sección 4.2 se mencionaron las diferentes concentraciones de nitrito de sodio que tienen las cuatro probetas, el procedimiento experimental para las cuatro probetas es el mismo el cual se describe a continuación:

1. Montaje de la celda electroquímica con condiciones definidas.
2. Medición del potencial de media celda con respecto al electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel [ECS]) utilizando un multímetro de alta impedancia.
3. Realizar las conexiones de los electrodos de trabajo, auxiliar y de referencia a la interfase del equipo de EIS.
4. Proporcionar al equipo de EIS las condiciones experimentales, las cuales se han planteado en la sección anterior, a su vez proporcionar las ordenes necesarias a la computadora para poner en marcha el software SHEILA el cual captura los resultados de cada ensayo.

5. Dar inicio al mismo tiempo tanto en el analizador de frecuencia como en la computadora para iniciar la captura de datos de la prueba de EIS.

6. Una vez finalizada la prueba, la computadora almacena los datos mediante el software de SHEILA. El sistema se desconecta de la celda para hacer las siguientes mediciones de las otras probetas repitiendo la secuencia desde el punto 2.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Como se mencionó en el capítulo 4, la parte experimental de este trabajo se dividió en cuatro partes que corresponden a las diferentes concentraciones de

NO_2 utilizadas en los ensayos. En esta parte se presentan los resultados que provienen de la utilización de las técnicas de Potencial de Media Celda y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Los resultados serán presentados de acuerdo a la secuencia descrita a continuación:

5.1. Medición de Potencial de Media Celda.

Aquí se registrarán las siguientes condiciones:

- Tipo de estructura analizada.
- Tipo de celda usada.
- Temperatura promedio.
- Resultados. Se presentarán las gráficas de las mediciones del Potencial de Media Celda de las cuatro probetas, así como la tabla de valores de potenciales.

2. Mediciones correspondientes a la técnica de EIS con las siguientes características:

- Representación gráfica de los resultados mediante los diagramas de Nyquist tanto experimentales como los simulados, para estos últimos se utilizó un programa de simulación propuesto por Bernard A. Boukamp[64].
- Se reportan también gráficas correspondientes al % de error en función del barrido de frecuencias para todas las simulaciones realizadas.
- Tabla de valores de cada prueba, según los parámetros de importancia involucrados en cada probeta.

• Al término de esta sección se mostrarán los resultados obtenidos provenientes del programa de simulación EQUIVCRT (Equivalent Circuit), para poder conocer los valores de los parámetros involucrados y así poder observar tendencias de velocidad de corrosión en las cuatro probetas, pero sobre todo tratar de dar un significado físico a los parámetros.

5.1 Medición de Potencial de Media Celda.

Tipo de estructura analizada:

- Mortero: se compone de una mezcla debidamente proporcionada de arena, cemento y agua. Estas probetas de mortero contienen diferentes concentraciones de Nitritos que fueron adicionados en el agua de amasado.
- Tipo de celda usada: media celda
- Temperatura promedio: 18°C.
- Resultados: Las mediciones de Potencial de Media Celda se llevaron a cabo durante el tiempo de curado. Cabe señalar que esta agua tenía 3% Cl^- en peso de cemento.

Enseguida se presentan cuatro figuras de Potencial (mV/ ECS) vs tiempo (días), que presentan la tendencia de los Potenciales de Media Celda con respecto al tiempo y que corresponden a las diferentes concentraciones de Nitritos presentes en la probeta de mortero.

Figura 5.1.1. Tendencia de los Potenciales de Media Celda que presenta la probeta de 0% NO_2^- con respecto al tiempo.

Figura 5.1.2. Tendencia de los Potenciales de Media Celda que presenta la probeta de 1% NO_2^- con respecto al tiempo.

Figura 5.1.3. Tendencia de los Potenciales de Media Celda que presenta la probeta de 2% NO_2^- con respecto al tiempo.

Figura 5.1.4. Tendencia de los Potenciales de Media Celda que presenta la probeta de 3% NO_2^- con respecto al tiempo.

Tabla 5.1 Potenciales de Media Celda obtenidos para las diferentes concentraciones de NaNO_2

tiempo (días)	0%	1%	2%	3%
1	-383	-440	-209	-361
2	-295	-377	-197	-329
3	-546	-342	-414	-342
4	-377	-191	-323	-220
5	-550	-545	-529	-495
6	-520	-502	-532	-516
7	-488	-565	-500	-500
8	-488	-513	-508	-365
9	-465	-532	-524	-507
10	-535	-504	-507	-411
11	-510	-472	-500	-260
14	-475	-524	-260	-322
15	-475	-529	-252	-397
16	-471	-407	-260	-393
17	-469	-421	-293	-285
18	-457	-406	-410	-407
19	-470	-417	-310	-367
21	-514	-515	-438	-200
22	-467	-461	-398	-374
23	-419	-435	-269	-389
24	-514	-537	-439	-467
25	-444	-477	-452	-406
28	-444	-490	-413	-400
29	-450	-492	-420	-422
30	-515	-558	-472	-480
31	-438	-491	-435	-399
33	-436	-494	-451	-362
35	-525	-560	-391	-374
36	-531	-570	-441	-349
37	-542	-567	-448	-367
38	-560	-573	-460	-367
39	-562	-567	-465	-367
42	-552	-565	-470	-372
43	-564	-544	-453	-306
44	-572	-534	-461	-288
47	-484	-518	-472	-267
49	-466	-364	-459	-263
50	-470	-375	-453	-258
51	-538	-468	-520	-291
52	-528	-482	-278	-315
53	-541	-422	-264	-302
54	-545	-328	-505	-284
56	-564	-556	-503	-327
57	-481	-555	-489	-427
59	-541	-248	-508	-443
60	-531	-242	-234	-402

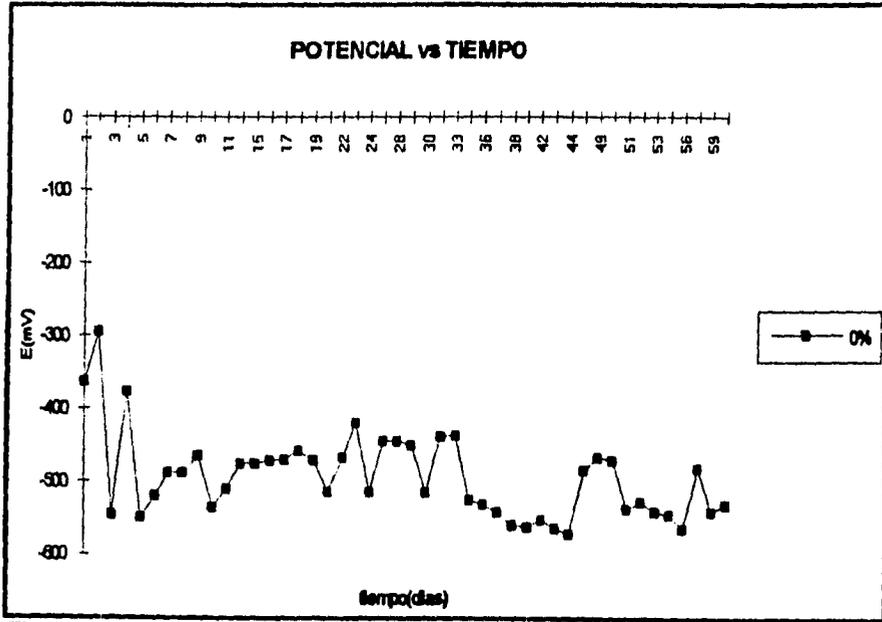


Figura 5.1.1

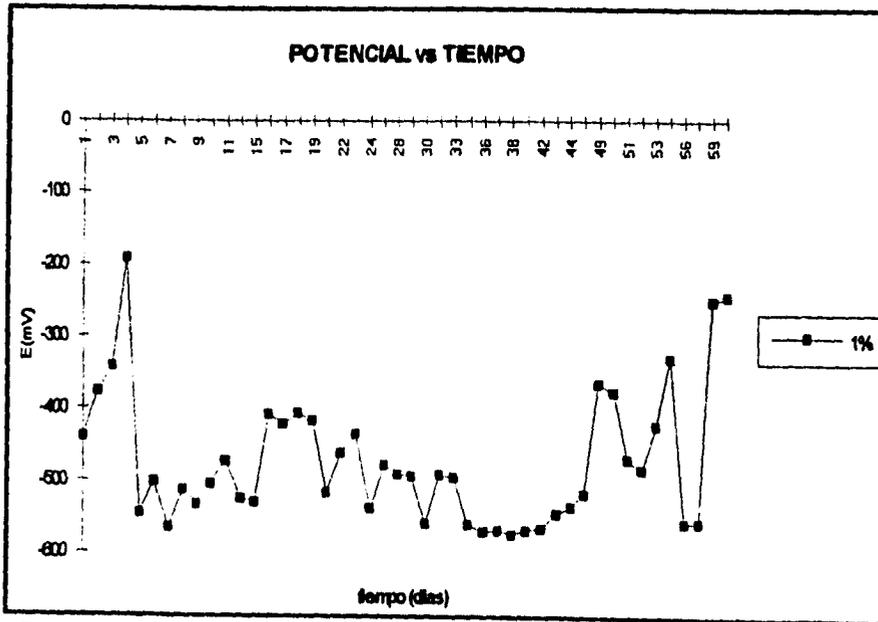


Figura 5.1.2

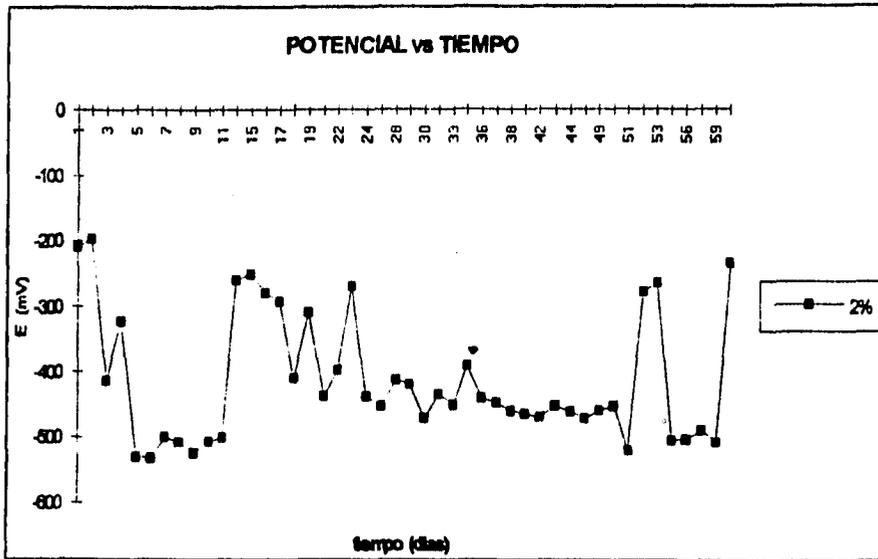


Figura 5.1.3

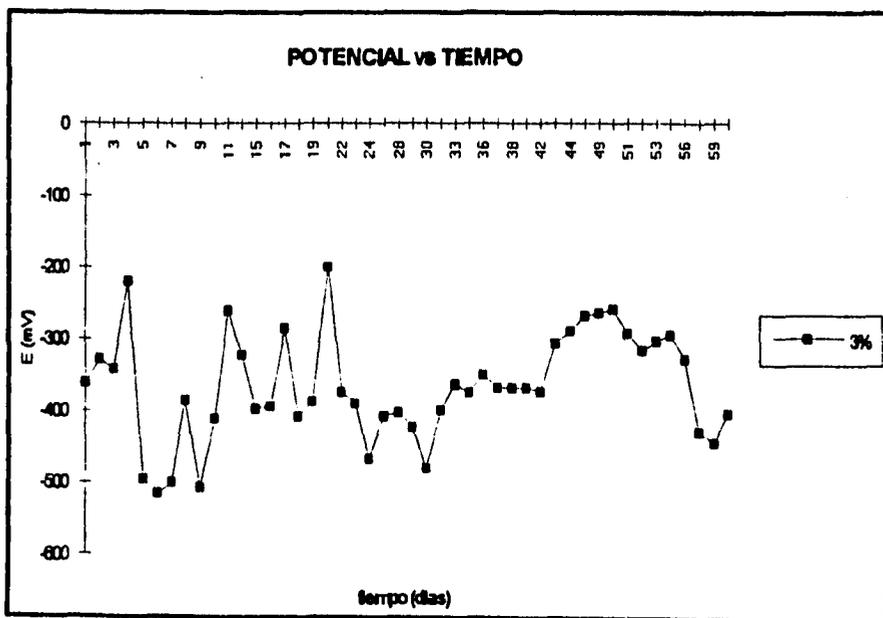


Figura 5.1.4.

5.2 Mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Existen tres diferentes opciones para analizar las mediciones de EIS: diagramas de Nyquist, diagramas de Bode y diagramas de Fase. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos referentes a EIS se analizan los resultados mediante los diagramas de Nyquist, ya que estos poseen una mayor sensibilidad para seguir el comportamiento de los parámetros involucrados. Por lo anterior en este trabajo se presentarán los resultados mediante los diagramas de Nyquist de los ensayos seleccionados.

Una vez presentados los diagramas de Niquist con su respectivo error en función de la frecuencia se presentan los valores de cada uno de los parámetros involucrados en las tablas 5.2 y 5.3, mediante los cuales se tratará de dar un significado físico al sistema en estudio.

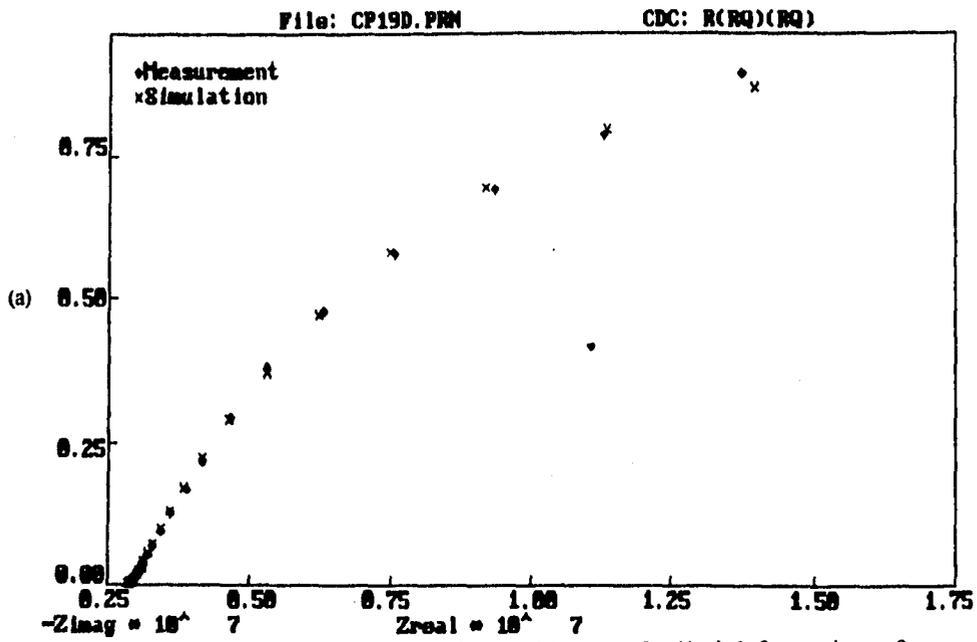
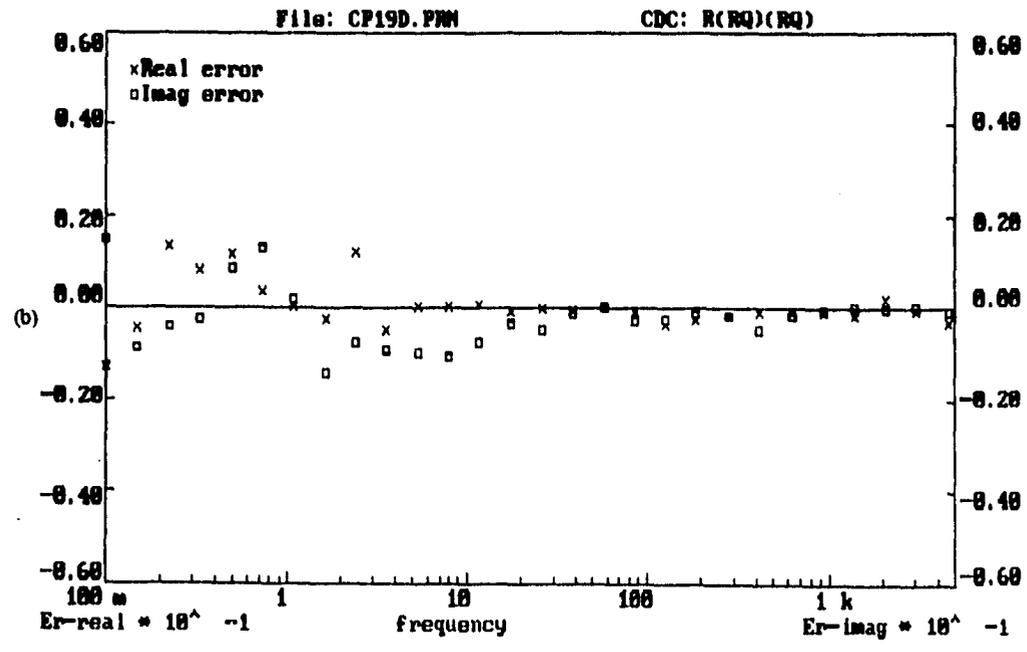


Figura 5.2.1. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Error en función de la frecuencia para 9 días y 0% NaNO_2



ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

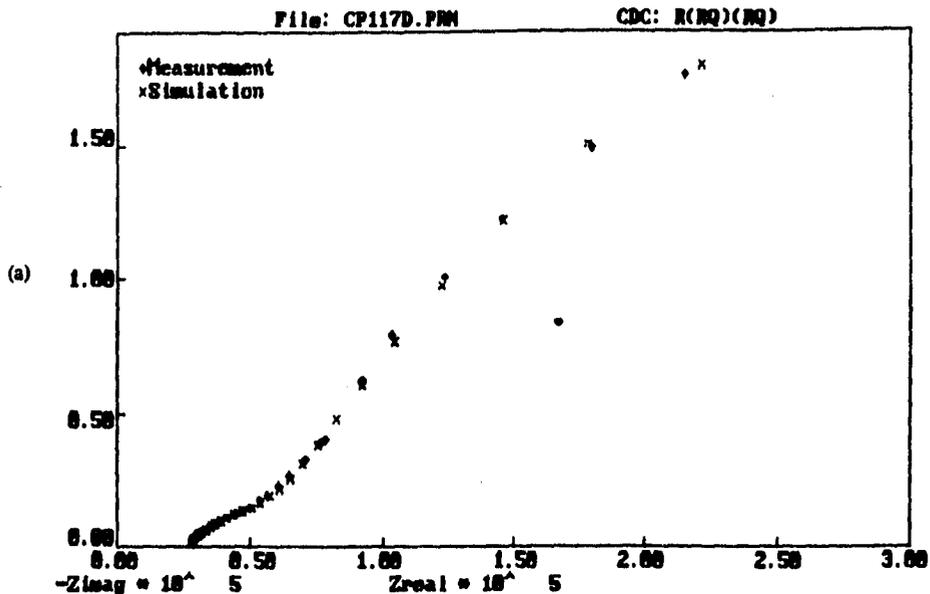
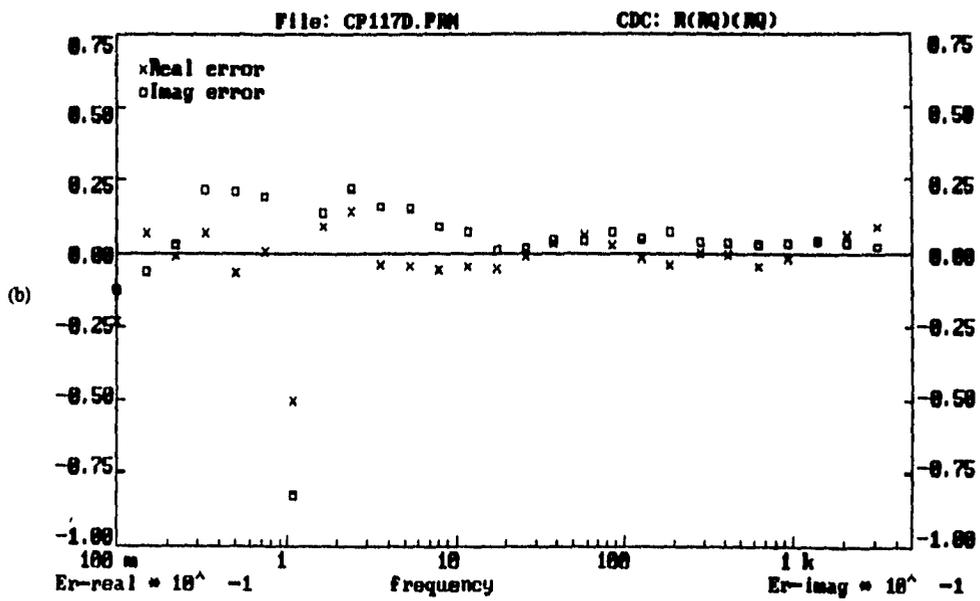


Figura 5.2.2. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Error en función de la frecuencia para 17 días y 0% $NaNO_2$



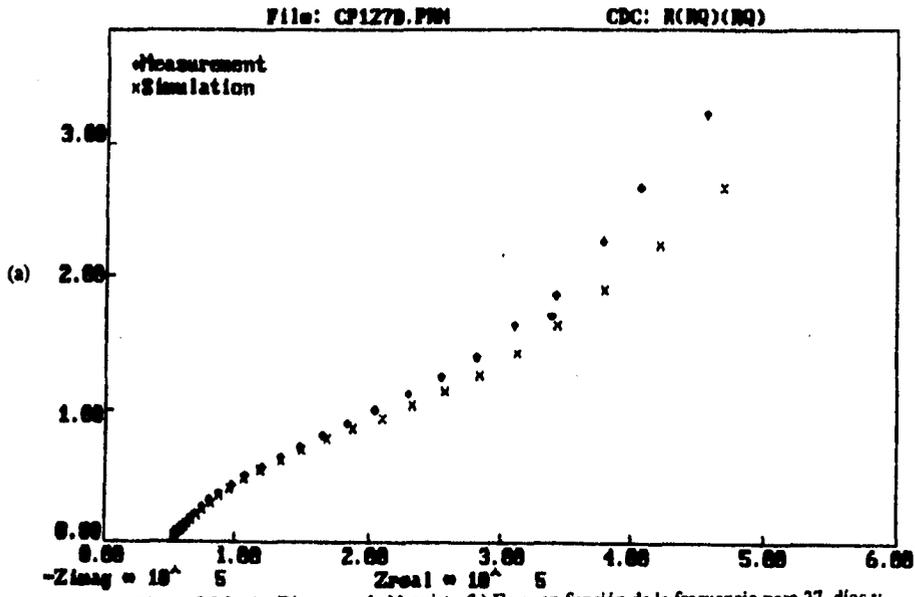
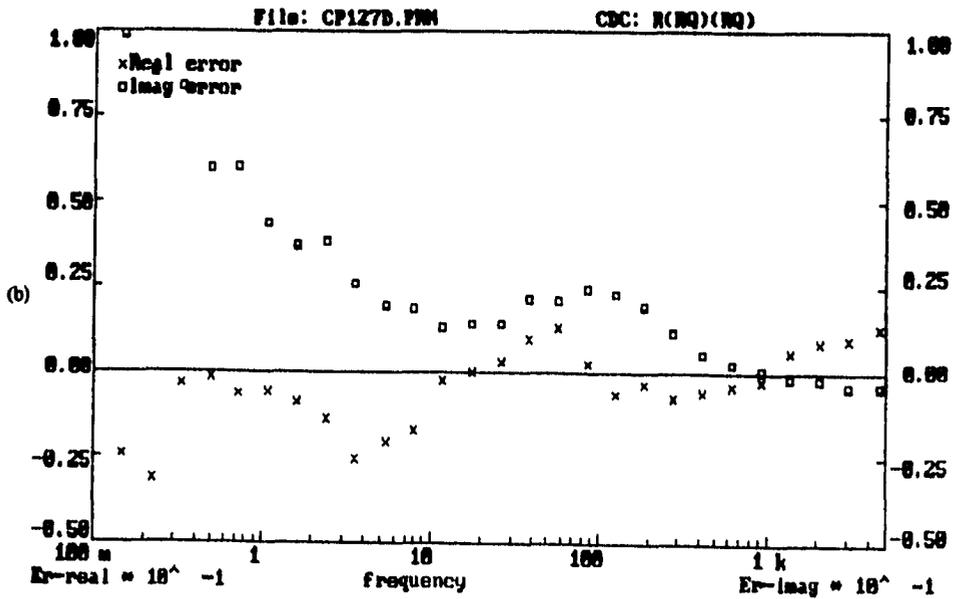


Figura 5.2.3. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Error en función de la frecuencia para 27 días y $0\% NaNO_2$



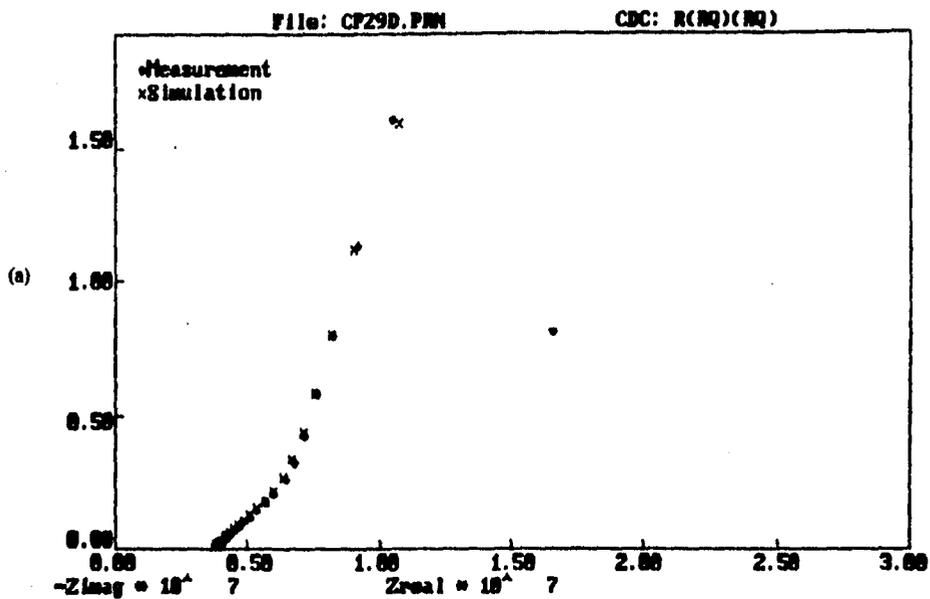
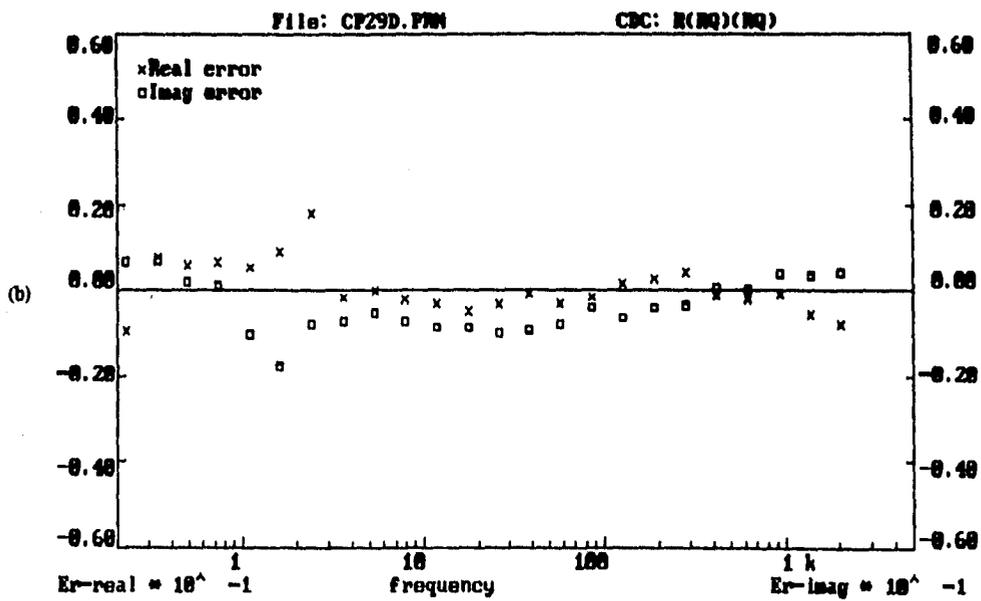


Figura 5.2.4. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Error en función de la frecuencia para 9 días y 3% $NuNO_2$



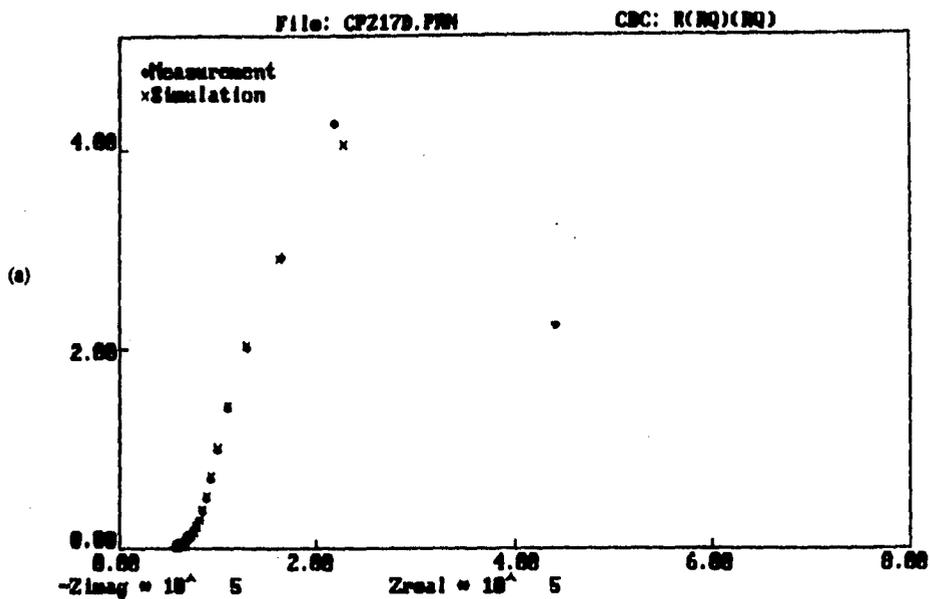
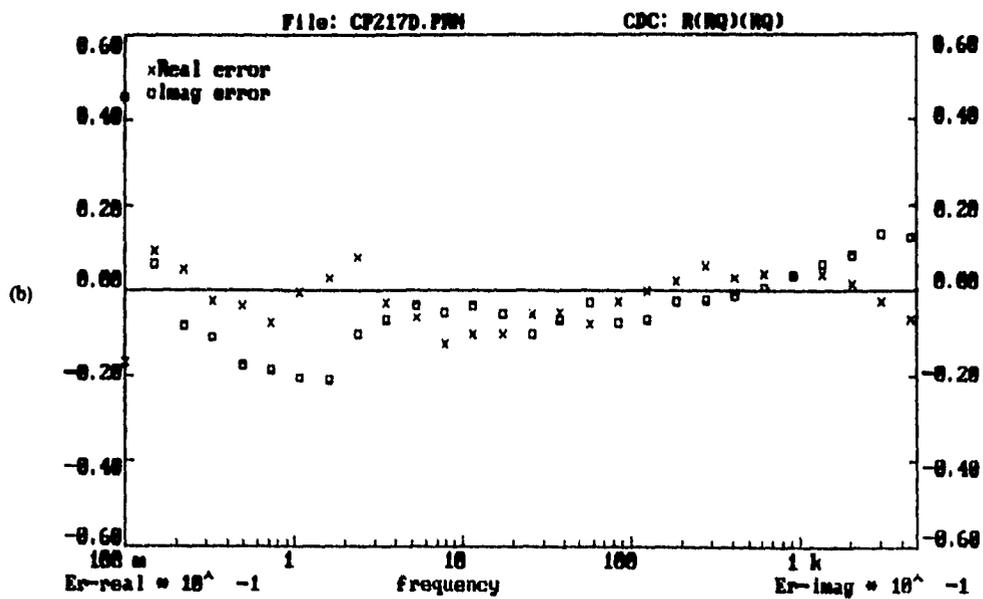
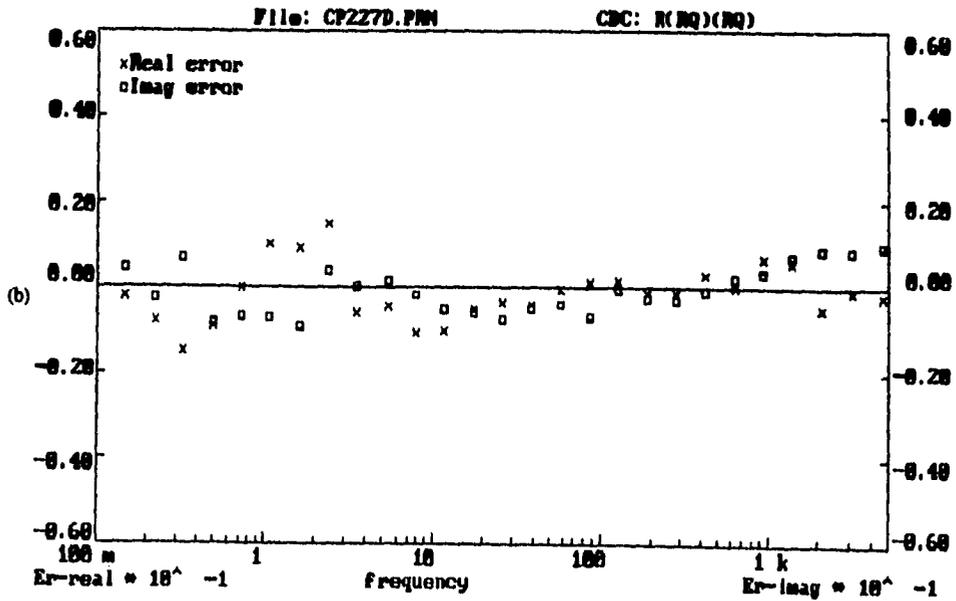
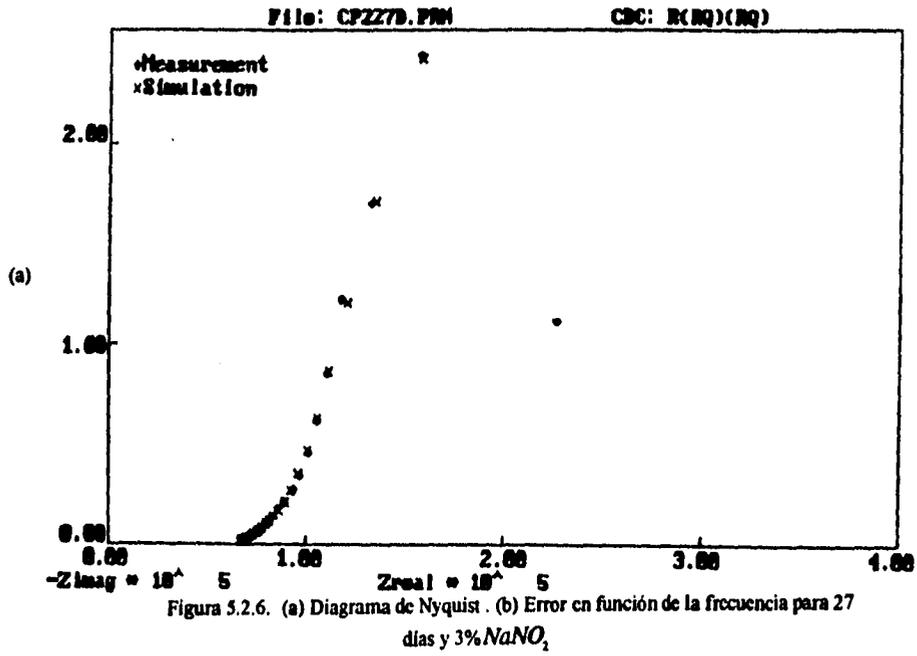


Figura 5.2.5. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Error en función de la frecuencia para 17 días y 3% NaNO_2





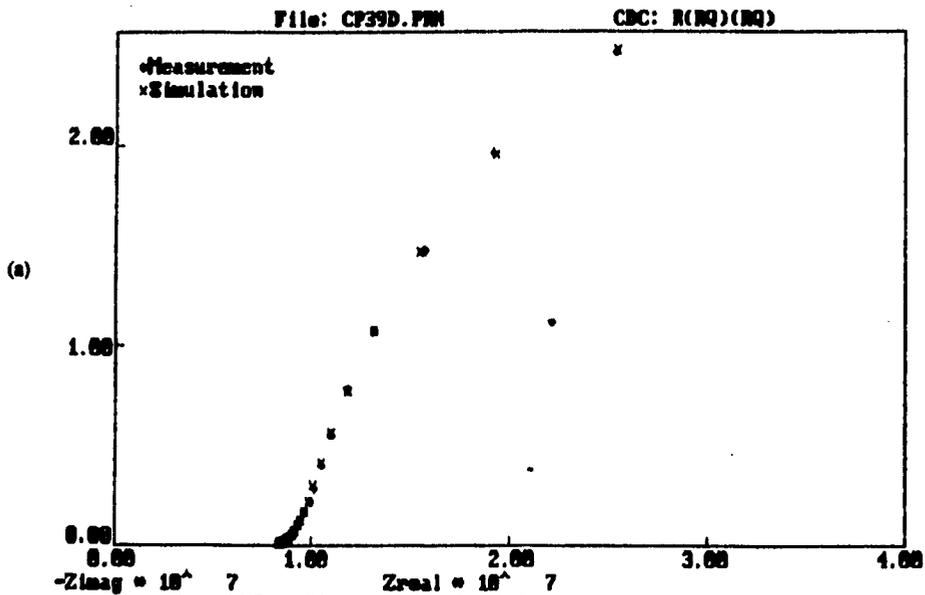
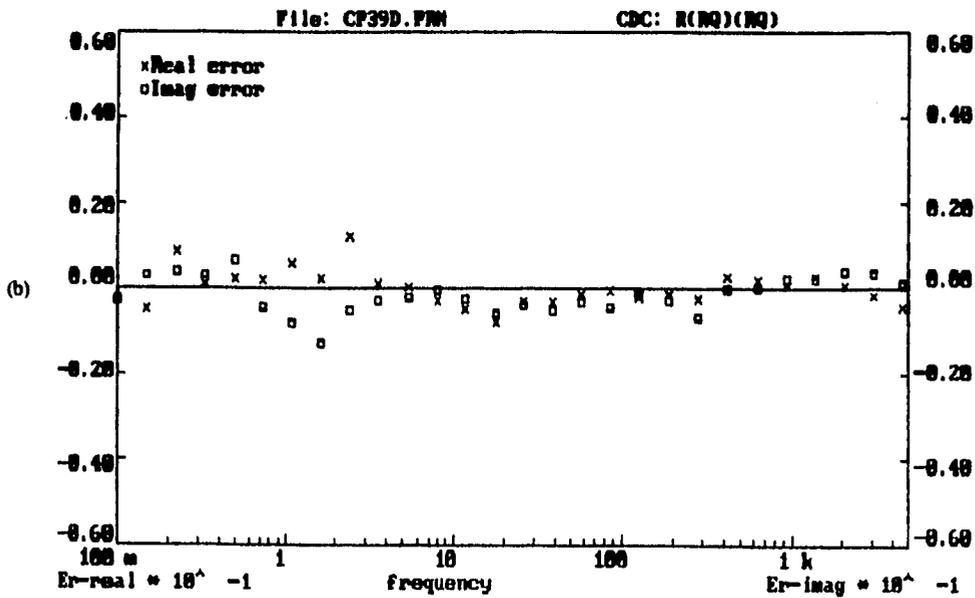


Figura 5.2.7. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Error en función de la frecuencia para 9 días y 1% $NaNO_2$



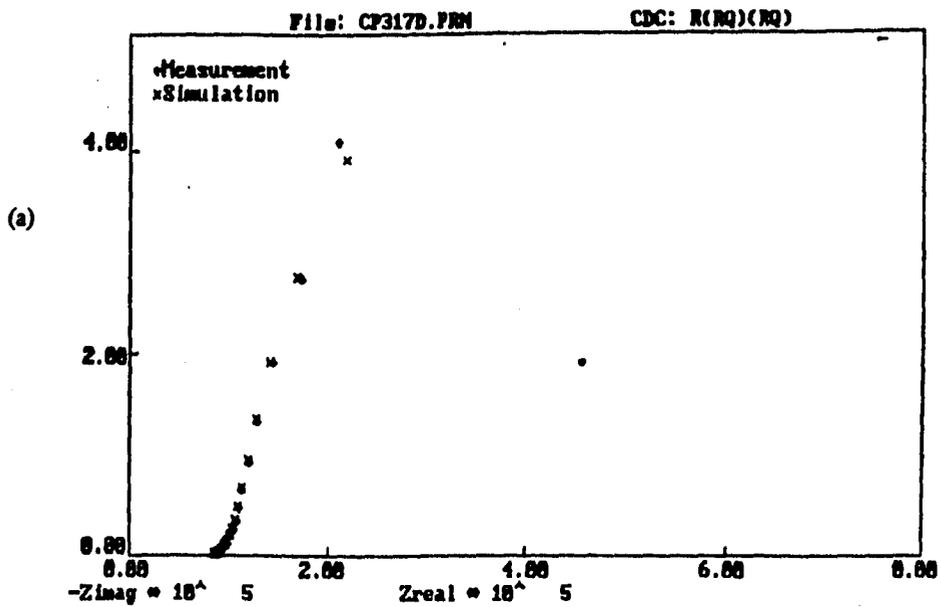
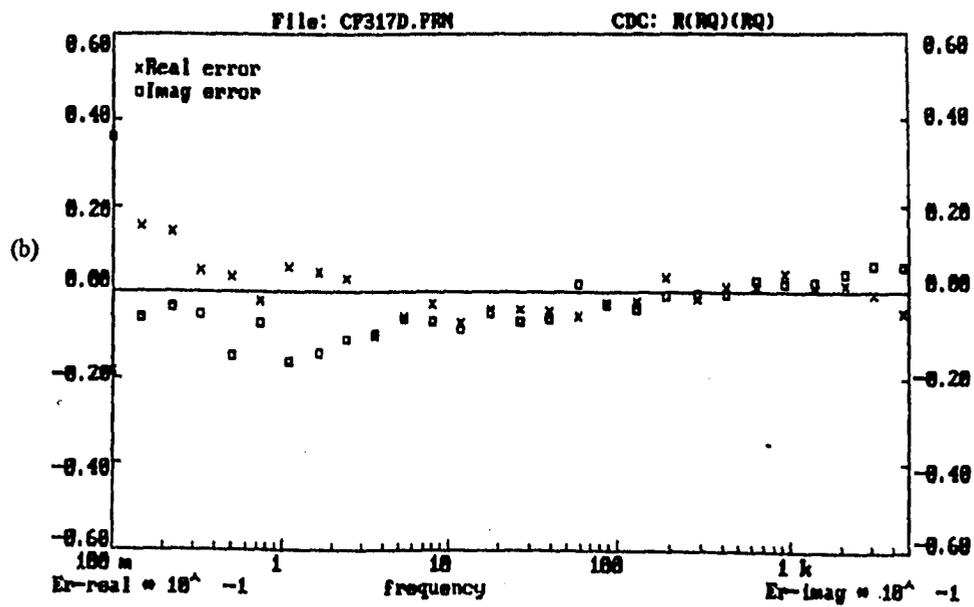


Figura 5.2.8.(a) Diagrama de Nyquist (b) Error en función de la frecuencia para 17 días y 1%NO₂.



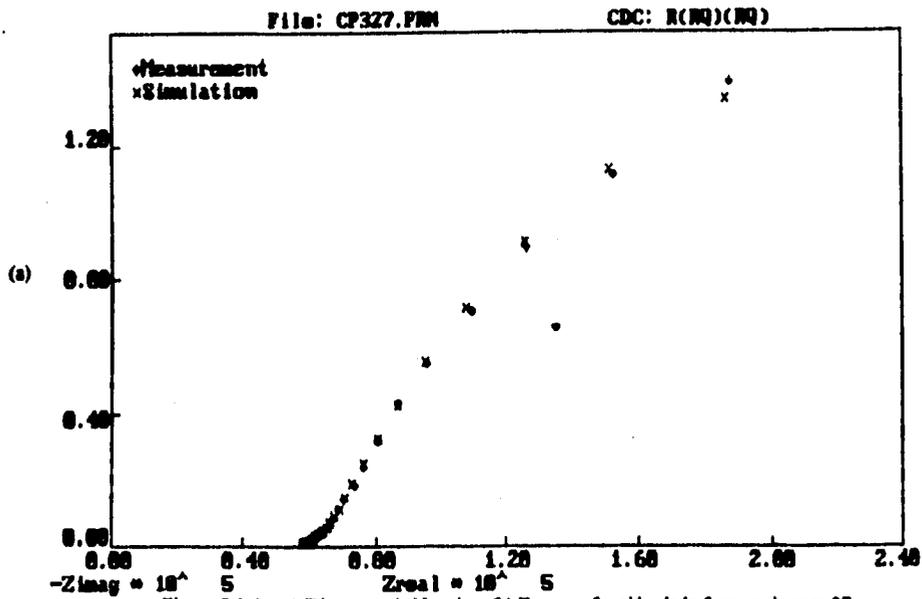
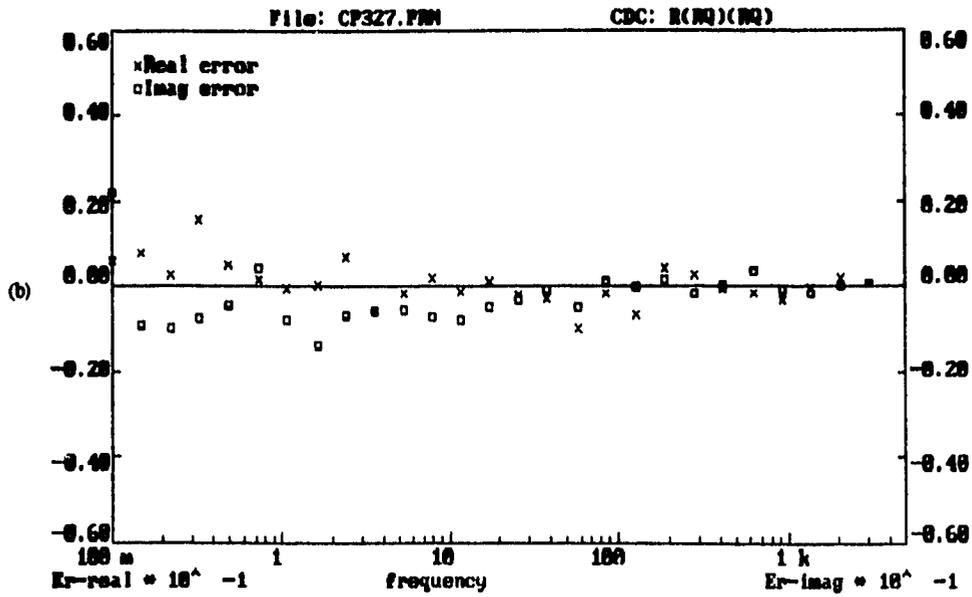


Figura 5.2.9. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Error en función de la frecuencia para 27 días y 1% $NaNO_2$



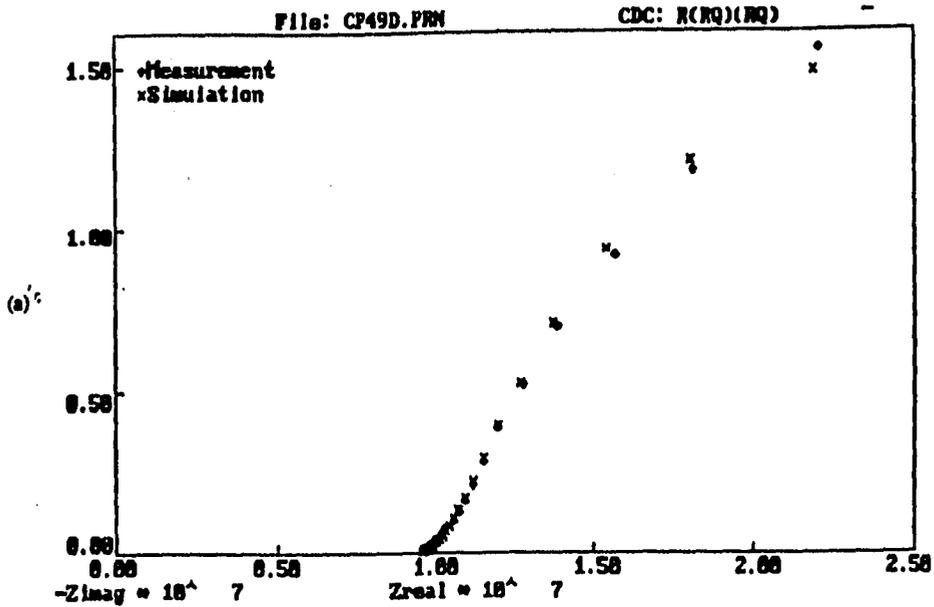
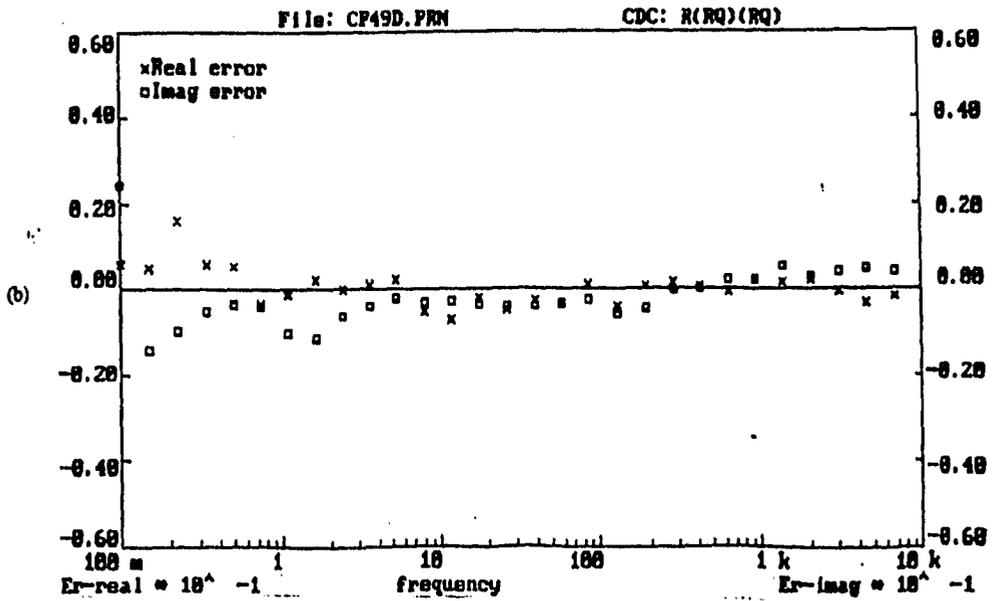
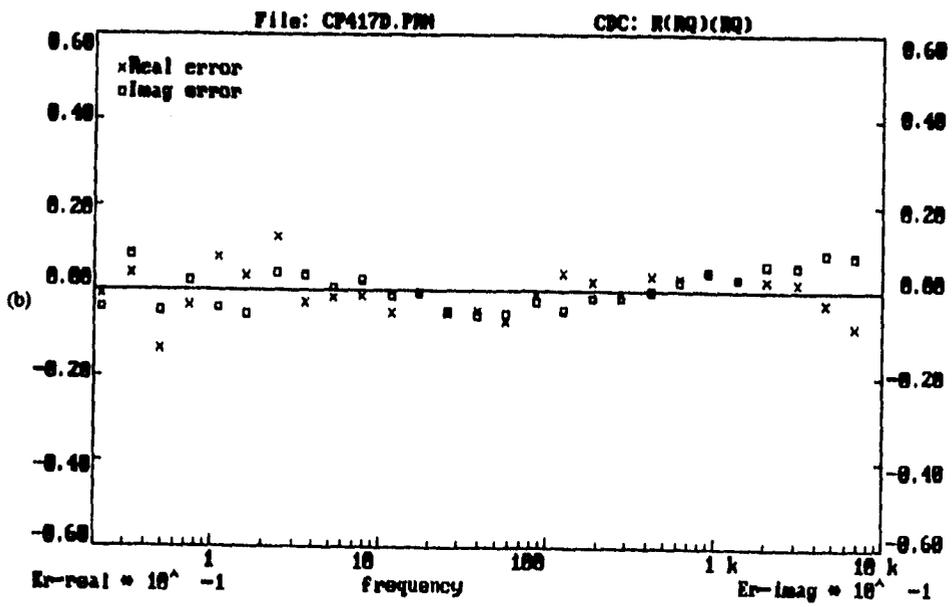
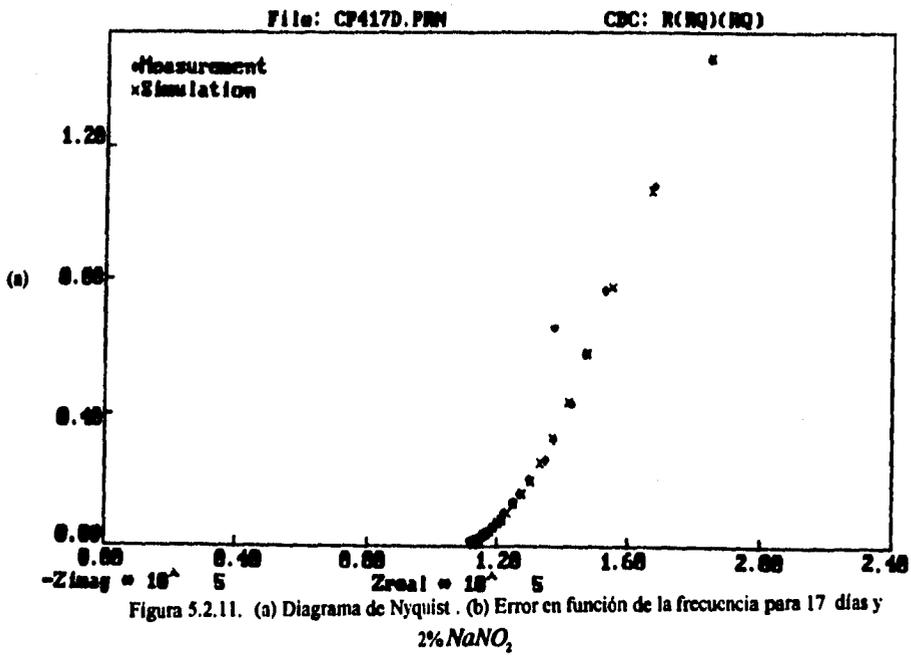


Figura 5.2.10. (a) Diagrama de Nyquist . (b) Error en función de la frecuencia para 9 días y 2% NaNO_2





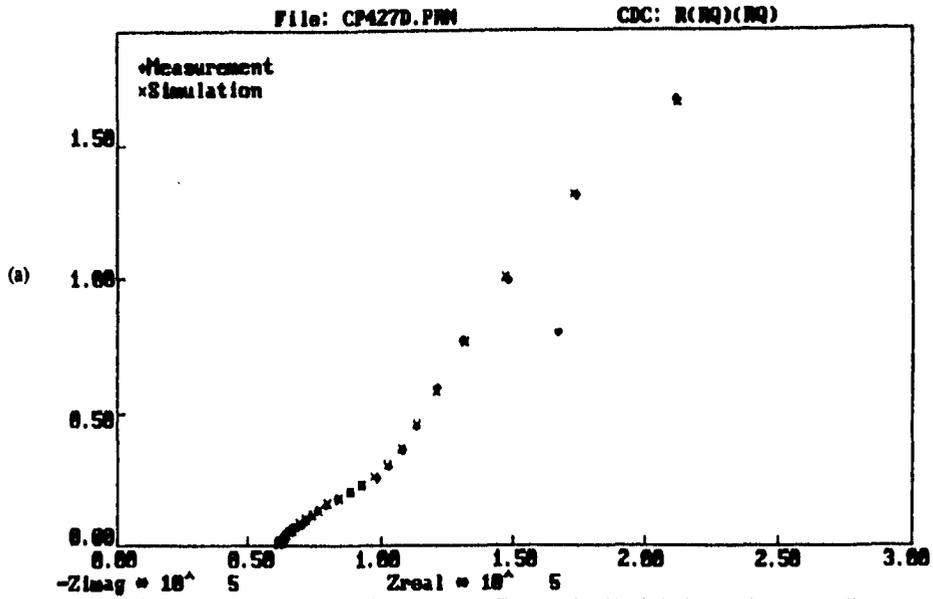
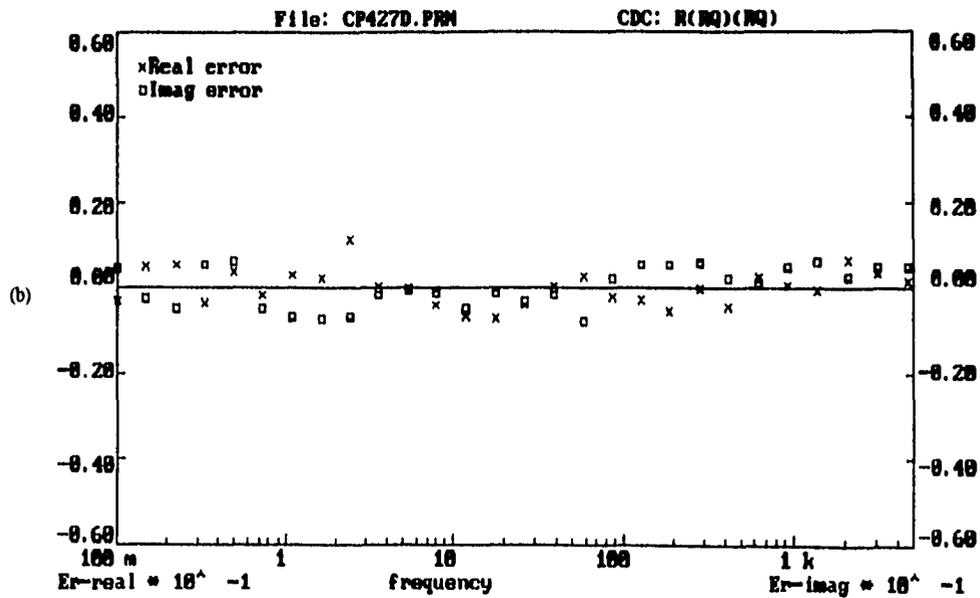


Figura 5.2.12. (a) Diagrama de Nyquist . (b) Error en función de la frecuencia para 27 días y $2\% NaNO_2$.



dia	R1	R2	Q3	n3	R4	Q5	n5
08	2.81719E8	5.61804E8	9.4545E-8	.89574	5.7915E23	2.1694E-7	.529575
09	2.83508E8	2.71015E7	6.7921E-8	.79003	1.2083E5	3.0281E-8	.68226
10	4.3875E5	803199E8	5.4487E-7	.90818	2.3024E8	2.6335E-8	.42011
11	2.90263E5	5.12638E5	1.12278E-6	.913188	5.2357E8	1.6731E-6	.58480
12	2.7552E4	5.2616E5	4.38198E-6	.784037	1.7990E4	1.8516E-5	.31568
13	2.8378E4	5.20173E7	6.14388E-6	.5688	9.5031E3	1.08888E-8	.57080
17	2.8247E4	7.1459E5	4.8488E-6	.73715	4.003E4	1.8293E-8	.53072
19	3.1813E4	1.8161E22	2.7804E-6	.29728	7.5800E4	3.5871E-7	.79251
20	4.9821E4	1.2355E8	3.8487E-6	.98459	3.5285E5	2.3388E-8	.32411
27	4.8300E4	1.7380E22	3.0878E-6	.49385	1.9555E5	7.4610E-7	.54803

Probeta 1 CP1 0% NaNO₂

Tablas 5.2. Valores obtenidos en la simulación.

dia	R1	R2	Q3	N3	R4	Q5	N5
08	4.64128E6	6.138888E7	4.43505E-8	1	2.7440E7	1.62501E-7	.32429
09	3.7559E6	9.0149E7	4.5871E-8	1	5.3233E6	4.4916E-8	.54247
10	5.8714E5	1.8128E7	4.2338E-7	1	1.604779E23	1.9448E-8	.25479
11	6.4351E5	4.91147E8	1.5438E-6	1	2.2330E7	3.9223E-7	.25123
12							
13	5.8585E4	1.811E8	3.7701E-6	1	2.2891E5	1.23282E-5	.305105
17	5.4739E4	1.4031E8	3.8481E-6	1	2.4637E5	1.3308E-5	.31733
18	7.1981E4	2.1771E8	3.8476E-6	1	5.8157E5	1.1889E-5	.29536
19	5.9338E4	1.3948E8	3.7504E-6	1	3.7537E5E5	1.3258E-5	.32645
27							

Probeta 2 CP2 3% NaNO₂

DIA	R1	R2	Q3	N3	R4	Q5	N5
08	6.5500E6	6.15306E6	9.0712E-8	.94548	1.07571E24	1.9900E-7	.41997
09	8.11790E6	6.2376E7	4.92417E-8	.94187	1.7140E24	2.9760E-7	265739
10	8.4608E5	3.8576E6	4.90973E-7	.93457	1.51263E23	3.626E-6	2384
11	8.9693E5	7.300E6	4.75505E-7	.94246	1.618E23	3.06631E-6	253262
12							
13	6.8529E4	3.6423E5	5.50476E-6	.83020	1.4022E22	4.187670E-5	.15636
17	8.34258E4	1.9661E6	4.12906E-6	1	5.06415E5	1.8207E-5	32268
18	6.122690E4	4.21070E5	6.3629E-6	.73688	9.02717E3	6.9006E-6	.41540
19	6.25687E4	3.4871E5	6.7606E-6	.68452	5.8343E3	3.0679E-6	.3459
20	6.1699E4	3.8597E5	6.5782E-6	.69991	7.1262E3	5.066617E-6	.45754
27							

Probeta 3 CP3 1% $NaNO_2$

Tablas 5.3. Valores obtenidos en la simulación.

DIA	R1	R2	Q3	N3	R4	Q5	N5
08	8.9528E6	3.3444E7	7.8609E-8	.96502	1.3718E7	1.7840E-7	.42219
09	9.500E6	3.710E7	7.7090E-8	.96839	1.31702E7	2.6663E-7	.31775
10	8.9304E5	4.0250E6	7.2195E-7	.9335	1.5054E6	2.5529E-6	.35064
11	8.84405E5	1.0306E7	4.2691E-7	.931251	1.6566E23	3.4429E-6	.21552
12	1.14822E5	7.63428E5	5.8333E-6	.96629	2.06264E22	2.04207E-5	.33184
13	1.1410E5	8.98529E5	5.56143E-6	1	1.8201E5	1.2936E-5	.42449
17	1.11748E5	6.3462E5	6.4680E-6	1	1.6219E22	1.304587E-5	.396964
18	1.0435E5	8.4634E5	5.7640E-6	1	2.1715E5	9.3117E-6	.42484
19	1.12613E5	8.5704E5	5.2361E-6	.96917	1.0348E5	8.2205E-6	.45116
20	1.1166E5	9.7072E5	5.3834E-6	1	1.3469E5	8.1023E-6	.43723
27	6.0388E4	4.7314E5	7.1347E-6	.91485	6.30120E4	2.8709E-6	.55667

Probeta 4 CP4 2% $NaNO_2$

CAPÍTULO 6

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Como se trabajó en el capítulo anterior se presentará el análisis de resultados para cada técnica utilizada bajo ciertas condiciones de experimentación.

6.1 Resultados de Potenciales de Media Celda.

Es muy importante e interesante observar cómo se presentan las tendencias de la técnica de Potencial de Media Celda con respecto a la concentración de nitritos. Las tendencias se muestran en las gráficas 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3 y 5.1.4.

Si tomamos valores de potencial (E) para un caso particular por ejemplo 1% NO_2^- , se puede ver que ellos fluctúan entre una medida y otra, pero conservando una tendencia que se acentúa con el tiempo, desplazándose hacia valores un poco más negativos en la mayoría de los puntos (hay excepciones).

Las mediciones realizadas corresponden a 4 probetas con diferente concentración de NO_2^- y en términos generales el comportamiento que se obtuvo fue el siguiente:

0% NO_2^- : De la gráfica se puede observar una tendencia a potenciales más negativos (-415 mV a -574 mV) desde los primeros días.

1% NO_2^- y 2% NO_2^- : Estas curvas presentan Potenciales de Media Celda menos negativos que los correspondientes a 0% NO_2^- , que era de esperarse por la cantidad de nitritos presentes en las probetas.

Las mediciones de Potencial de Media Celda es una técnica útil que permite saber si el proceso de corrosión se lleva a cabo o no. De acuerdo con la Norma ASTM C876-80, tabla 6.1.1, muestra los criterios de Potencial de Media Celda y el estado de corrosión del acero en concreto.

Tabla 6.1.1. Criterio de Potencial de la Norma ASTM C876.

Valor de potencial de Media Celda	Estado de corrosión
>-120 mV	90% de probabilidad de que no se presente corrosión.
-120 mV a -270 mV	corrosión incierta
-270 mV $>$	90% de probabilidad de que se presente corrosión

Los Potenciales de Media Celda de la Norma ASTM C876 están referidos al electrodo de Calomelanos saturado (ECS).

De acuerdo con el criterio de la Norma ASTM C876, los Potenciales de Media Celda obtenidos bajo las condiciones experimentales mencionadas anteriormente, se encuentran distribuidos de la siguiente manera:

• Intervalo >-120 mV.:

El porciento de puntos es de 0%.

• Intervalo -120 mV a -270 mV:

Probeta de 0% NO_2^- , cero puntos.

Probeta de 1% NO_2^- , un punto que corresponde al 1.66%.

Probeta de 2% NO_2^- , 4 puntos que corresponden al 6.66%.

Probeta de 3% NO_2^- , 6 puntos que corresponden al 10%.

• Intervalo -270 mV $>$:

Probeta de 0% NO_2^- , 60 puntos que corresponden al 100%.

Probeta de 1% NO_2^- , 59 puntos que corresponden al 98.34%.

Probeta de 2% NO_2^- , 56 puntos que corresponden al 93.34%.

Probeta de 3% NO_2^- , 54 puntos que corresponden al 90%.

Del análisis anterior muy pocos puntos están en el intervalo de corrosión incierta y ningún punto entra en el intervalo en donde no se presenta corrosión.

Sin embargo la mayoría de los puntos están en el intervalo en donde existe 90% de probabilidad de corrosión.

En términos generales se puede ver la tendencia de Potenciales de Media Celda que generalmente se asocian con la posible actividad de corrosión del acero de refuerzo en concreto y por consiguiente con el Potencial de corrosión (E_{corr}), en la figura 6.1.1. El Potencial de corrosión es el parámetro termodinámico con el que se cuenta para establecer el estado en que se encuentra un sistema electroquímico. Sin embargo, esta técnica de medición no tiene sensibilidad para la detección de corrosión por picaduras (microscópica) que se esperaría en la estructura metálica por los iones cloruro en solución. Cabe señalar que la técnica de Potenciales de Media Celda se usa para la inspección de estructuras enterradas, sumergidas, pero sobre todo establece un criterio para establecer condiciones de Protección Catódica.

En la figura 5.1.4 o en la figura 6.1.1. se puede apreciar que para concentraciones de 3% NO_2^- presenta potenciales menos negativos conforme pasa el tiempo, en cambio para 0% NO_2^- se observan potenciales más negativos.

A pesar de tener una concentración de 3% NO_2^- , casi todos los puntos (54) están en el intervalo de 90% de que ocurra corrosión. Al revisar los resultados obtenidos notamos que la eficiencia de los NO_2^- deja mucho que desear como inhibidor de corrosión en presencia de cloruros.

En estos momentos es necesario mencionar qué tan eficiente es el inhibidor. La eficiencia de un inhibidor se mide relacionando el efecto conseguido frente a los resultados obtenidos sin inhibidor. Lo anterior se puede aplicar con la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{P_0 - P}{P_0} * 100$$

donde P_0 y P son los potenciales obtenidos para un determinado día sin y con inhibidor respectivamente. En la tabla 6.1.2 se muestran las eficiencias de algunos días seleccionados.

Tabla 6.1.2. Eficiencia de inhibidor para la probeta que contiene 3% NaNO_2 .

DIA	Po	P	% Eficiencia E
10	535	411	23
21	514	200	61.08
31	438	399	8.964
39	562	367	34.69
42	552	372	32.60
50	470	258	45.10
56	564	327	42

Se seleccionó la concentración de 3% NO_2^- debido a que es la más alta y en ella se esperaría el mayor porcentaje de inhibición además de que presentó potenciales menos negativos. De la tabla anterior podemos observar que las eficiencias son bastante irregulares pero sobre todo bajas, a excepción del día 21. Las eficiencias más altas para 2% NO_2^- fueron del 14% y para 1% NO_2^- varían bastante pero generalmente oscilan entre 5% y 7% siendo estas eficiencias bastante bajas. Normalmente se considera una buena eficiencia del inhibidor cuando se encuentra esta arriba del valor de 80%, el valor de eficiencia más alto fue de 61.8% el cual es bajo.

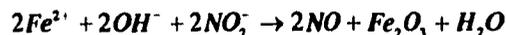
En la literatura[63] se comentan casos donde la inhibición por nitritos u otro inhibidor anódico en insuficiente concentración de inhibidor lleva generalmente a severos ataques localizados, esto puede ser una razón para poder explicar los valores tan negativos que presentan las mediciones realizadas a las probetas que contienen concentraciones de 1% y 2% de NO_2^- .

Cuando los cloruros se adicionan en el momento del amasado o los contienen las materias primas, y simultáneamente se adicionan nitritos, la inhibición total del ataque o su disminución depende de la relación $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$.

Para conseguir una segura y completa inhibición se sugiere una relación de $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^- \geq 66$. Así cuando el hormigón está en contacto con agua la cual tenga cloruros, lleva a veces a tener que usar tan elevadas cantidades de nitritos que hacen impracticable este método de protección.

Uno de los problemas al usar inhibidores como los NO_2 en concreto es saber cuánto tiempo durará el efecto inhibitor de los nitritos. En algunas publicaciones los autores[62] mencionan que el nitrito se oxida a nitrato dentro del hormigón, sin embargo Rosenberg[63] predice que el nitrito en medios alcalinos actúa sobre el acero como un oxidante y el nitrito se reduce a otra especie más reducida (tal vez NH_3).

Collins et al.[64] reportan que utilizaron un inhibidor anódico como el nitrito y éste lo mezcló con los agregados del concreto, de acuerdo con la siguiente reacción con Fe^{2+} :



El NO_2^- compete con los iones cloruro para producir una capa de óxido (Fe_2O_3), la cual se incorpora en la superficie del acero dando lugar a la formación de la capa pasivante, la cual retarda el proceso de corrosión[64]. Debido a que esta capa es poco porosa no permite el paso de iones Cloruro (Cl^-). Para la formación de la capa de óxido (película pasivante), se requiere suficiente oxígeno que debe estar disponible en la intercara acero/concreto y también se requiere un alto pH en el ambiente[53].

En general, el proceso de pasivación depende de la cantidad de oxígeno que difunde hacia la intercara acero/concreto, esto también depende del espesor de la cubierta de concreto, del método de curado, contenido de cemento y de la relación agua/cemento la cual influye directamente en la porosidad y permeabilidad.

6.2 Resultados de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

Varios autores han usado EIS para estudiar la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto y varios circuitos han sido propuestos para describir la interfase acero-concreto. Los diagramas de Nyquist que corresponden a estos circuitos son "por regla representados por áreas circulares centradas en la parte real del eje de impedancia"[66]. En este tipo de diagramas se pueden percibir mecanismos como la activación y difusión. Para el sistema acero concreto los

fenómenos de difusión son importantes ya que influyen de manera directa en el mecanismo de corrosión. El análisis de la respuesta de impedancia se realizó mediante un circuito equivalente similar al propuesto por Dhouibi-Hachani[67]. Los Diagramas de Nyquist y su respectivo error en función de la frecuencia se obtuvieron mediante el seguimiento del proceso de corrosión del cual se escogieron 3 días representativos para las cuatro probetas.

En lo que respecta a la concentración de $0\% NO_2^-$ (figura 5.2.1.a-5.2.3.b) se aprecia en el diagrama de Nyquist del día nueve Figura 5.2.1.a, un semicírculo muy grande, posteriormente en el día 17 figura 5.2.2.a., se aprecian dos semicírculos uno a altas frecuencias y el otro de media a baja frecuencia, y en el día 27 figura 5.2.3.a., se observó un semicírculo a altas frecuencia el cual creció un poco más en relación con los semicírculos del día 9 y 17, podría pensarse que la tendencia a bajas frecuencias es una difusión pero no es muy clara. Con lo que respecta al error en función de la frecuencia se aprecian errores bastante bajos que están dentro del rango permitido por Boukamp[65], cabe señalar que para el día 27 el error es muy grande en relación a los días 9 y 17.

Se puede apreciar claramente en la figura 5.2.4.a el proceso de difusión a bajas frecuencias para la concentración de $3\% NO_2^-$ y ésta también se puede ver en los dos días restantes 17 y 27. El error en función de la frecuencia es bastante aceptable.

En los diagramas de Nyquist que corresponden a la concentración de $1\% NO_2^-$ a altas frecuencias para el día 7 no se aprecia difusión, podría pensarse que son dos semicírculos y para el día 17 se aprecia claramente difusión hasta altas frecuencias, para el día 27 ya no se aprecia difusión, esto es desaparece la tendencia de línea recta, lo que se percibe son dos semicírculos.

Una situación similar a la de $1\% NO_2^-$ se presenta para los diagramas de Nyquist correspondientes para $2\% NO_2^-$, para el día 7 no hay tendencia de difusión, y para el día 17 se presenta la tendencia hacia la difusión, posteriormente para el día 27 se presentan dos semicírculos. Cuando se presentan semicírculos en los diagramas de Nyquist se pueden relacionar con la tendencia que presenta el proceso de deterioro del sistema a ser controlado por procesos de transferencia de masa[68]

El método de análisis que se eligió para realizar la aproximación de los datos experimentales es la propuesta de un circuito eléctrico equivalente, mediante el cual se pudiera modelar el sistema en estudio. En la figura 6.1 se muestra el diagrama eléctrico que se propone y su representación física. Al realizar la simulación se encontró que el circuito equivalente correspondía a un circuito del tipo $R(RQ)(RQ)$ para las diferentes concentraciones de nitritos.

El circuito eléctrico de la figura 6.1 consta de 5 elementos eléctricos principales donde:

$R\Omega$ = Resistencia del electrolito y/o caída óhmica entre el electrodo de referencia y el de trabajo, la cual está conectada en serie con R_{cp} y C_{cp} .

R_{cp} = Resistencia de la capa porosa y/o resistencia de la película pasivante.

C_{cp} = Capacitancia de la interfase metal-película-electrolito y /o capacitancia de la capa porosa.

R_{tc} = Resistencia a la transferencia de carga.

C_{dl} = pseudocapacitancia asociada con la reacción de transferencia de carga.

W = Elemento de Warburg (elemento difusional en la doble capa).

Los valores para los diferentes elementos del circuito utilizado para cada ensayo se presentan en la tabla 5.2 y 5.3. Para todas las concentraciones de nitritos los valores de la resistencia del electrolito $R\Omega$ disminuyen conforme aumenta el tiempo de permanencia de las probetas en agua con presencia de cloruros. Si disminuye la resistencia aumenta la permeabilidad, esto quiere decir que hay una gran facilidad de difusión de oxígeno y cloruro dentro del electrolito (concreto) hacia la superficie del acero, cabe señalar que la permeabilidad está directamente relacionada con la porosidad y la relación agua-cemento. La porosidad de las probetas construidas es muy alta debido a que la forma de compactación fue manual, a pesar de que se utilizó arena de grano fino se presentó demasiada porosidad en las probetas. En cuanto a la relación agua-cemento que fue de .47 no se considera para este caso que tenga influencia directa en la resistencia. La consecuencia de que la resistencia disminuye conforme pasa el tiempo y por consiguiente el aumento de la permeabilidad, permite considerar que la velocidad de corrosión del acero de refuerzo será mayor conforme pase el tiempo de inmersión de las probetas en agua con cloruros.

El segundo elemento que se encontro en la simulación es la resistencia de la capa de productos R_{cp} . Si comparamos los valores de R_{cp} y $R\Omega$ para un día determinado el valor de R_{cp} siempre será mayor que $R\Omega$ y la tendencia general conforme pasa el tiempo es que los valores de R_{cp} siempre serán mayores. Esta

variación era de esperarse como el resultado de un aumento en el espesor de la película de óxido. Es de interés mencionar que los óxidos formados tienen la propiedad de ser menos porosos que el concreto por lo consiguiente se presenta una mayor resistencia en la película interfacial. El paso de oxígeno y cloruros será más difícil aunado con el efecto de los nitritos, recordando que estos compiten con los iones cloruro para producir una capa de óxido (Fe_2O_3), la cual retarda el proceso de corrosión[53].

El tercer elemento que aparece en la simulación es Q3 que corresponde a la capacitancia de la capa de productos (Ccp), en estos momentos es importante mencionar que a Q se le conoce como elemento de fase constante y en inglés (CPE), este elemento está en función de acuerdo al valor que presente n que es el cuarto elemento que aparece en la simulación. Los valores que puede tomar n son:

- n= 0 \Rightarrow resistencia
- n= 1 \Rightarrow condensador
- n= .5 \Rightarrow elemento de Warburg
- n= -1 \Rightarrow inductancia

Por lo anterior Q3 se comporta como un capacitor. El valor de la capacitancia de la capa de productos esta dada por:

$$C_{cp} = \epsilon \epsilon_0 / \delta$$

donde ϵ es la constante dieléctrica de la película de óxido, ϵ_0 es la permitividad del espacio libre y δ , el espesor de la capa de óxido. Para las cuatro probetas el valor de la capacitancia disminuye conforme pasa el tiempo, este comportamiento se puede entender tomando en cuenta la ecuación anterior en donde se puede notar que el espesor de la capa de óxido es inversamente proporcional a la capacitancia de la capa porosa. Por lo tanto si:

$$\begin{aligned} \text{tiempo (t)}= 9 \text{ días} &\Rightarrow \delta \downarrow \therefore C_{cp} \uparrow \\ \text{tiempo (t)}= 27 \text{ días} &\Rightarrow \delta \uparrow \therefore C_{cp} \downarrow \end{aligned}$$

El cuarto elemento que establece el simulador es R4 que representa la resistencia a la transferencia de carga (Rtc), esta es uno de los dos elementos que conforman la impedancia de la doble capa. La resistencia a la transferencia de carga es similar a una resistencia de polarización, pero cuando el acero está incrustado es altamente corroído, el área entre el metal oxidado y el concreto no pueden ser asumida como el comienzo de una interfase pura metal-electrolito. Así Rtc es una resistencia de la interfase pero no una resistencia de polarización

pura. Por lo anterior si la capa de concreto se supone que es homogénea, R_{tc} es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, más sin embargo esta suposición está muy lejana de la realidad porque la interfase entre el acero y el concreto es no homogénea. Suponiendo que la interfase acero-concreto es homogénea y que el proceso de corrosión esta controlado por activación, se puede hacer uso de la siguiente ecuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

donde:

i_{corr} = intensidad de corriente en μA .

B = es una magnitud determinada por las características cinéticas de las reacciones de corrosión del sistema. Se reporta que el valor de B no cambia demasiado de sistema a sistema, siendo aproximadamente igual a .026 volts para acero en concreto. Si se involucra el valor de B puede causar errores en su manera propia ya que este valor depende de muchas variables como puede ser la compactación, granulometría, porosidad, permeabilidad de cada sistema en particular.

Considerando lo anterior en la figura 6.1.2. se presenta la tendencia de $\log(1/R_p)$ con respecto al tiempo. El comportamiento que se presenta en esta gráfica es muy difícil de interpretar. Uno de los primeros problemas es que los valores de simulación para R_{tc} están en el orden de $1E20\Omega$ a $1E23\Omega$ para algunos puntos y para todas las concentraciones (tabla 5.2 y 5.3), para los cuales no existe una interpretación real, por lo consiguiente se omiten en la figura 6.1.2. De esta figura no se puede concluir una determinada tendencia en función de concentraciones, pero en términos generales a mayor tiempo de inmersión mayor es la intensidad de corriente.

En el párrafo anterior se comentó que los valores de R_{tc} obtenidos en la simulación no tienen una interpretación física, a pesar que la simulación se presentan errores bajos. Esto puede ser una limitación de la técnica de EIS.

Con lo que respecta a la capacitancia de la doble capa, estos valores están dentro del rango de valores reportados para acero embebido en concreto. En la figura 6.1.2. aparece un elemento que se le denomina Warburg (W), el cual no tiene interpretación eléctrica pero si electroquímica, el cual determina que en la doble capa hay fenómenos de difusión, la cual puede deberse a la difusión de iones cloruro, oxígeno y nitritos hacia la varilla o los productos de formación como pueden ser Fe_2O_3 , el cual difunde de la interfase a el concreto.

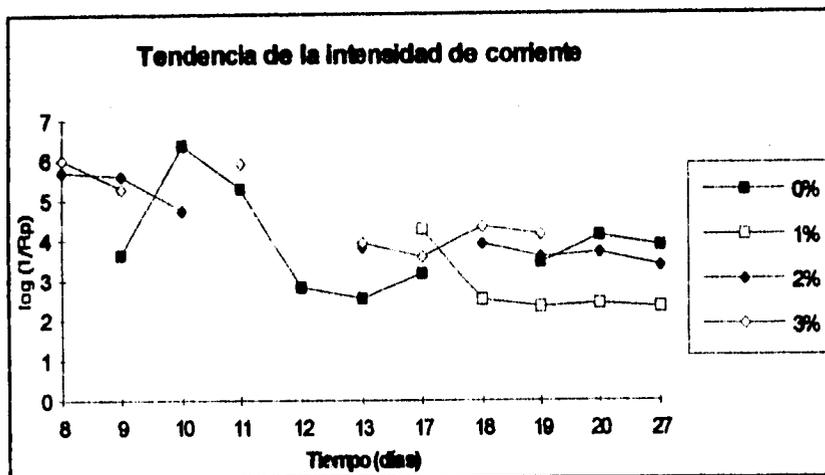
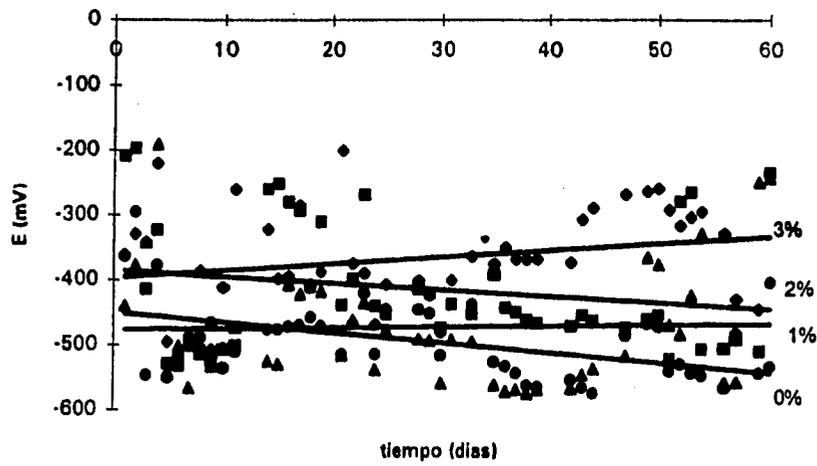


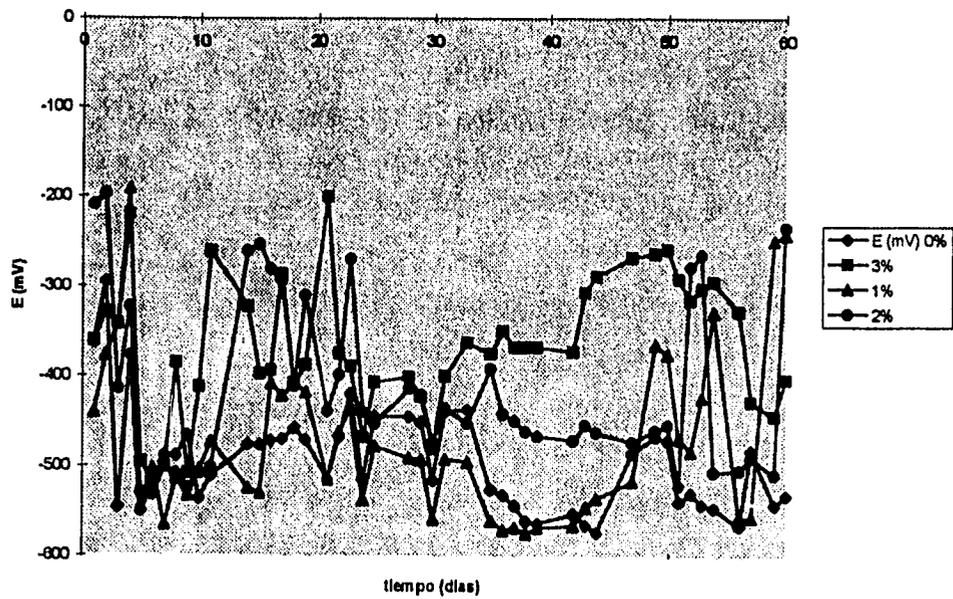
Figura 6.1.2. Tendencia de la intensidad de corriente con respecto al tiempo.

Figura 6.1.1

POTENCIALES DE CORROSION vs TIEMPO



POTENCIALES DE CORROSION vs TIEMPO



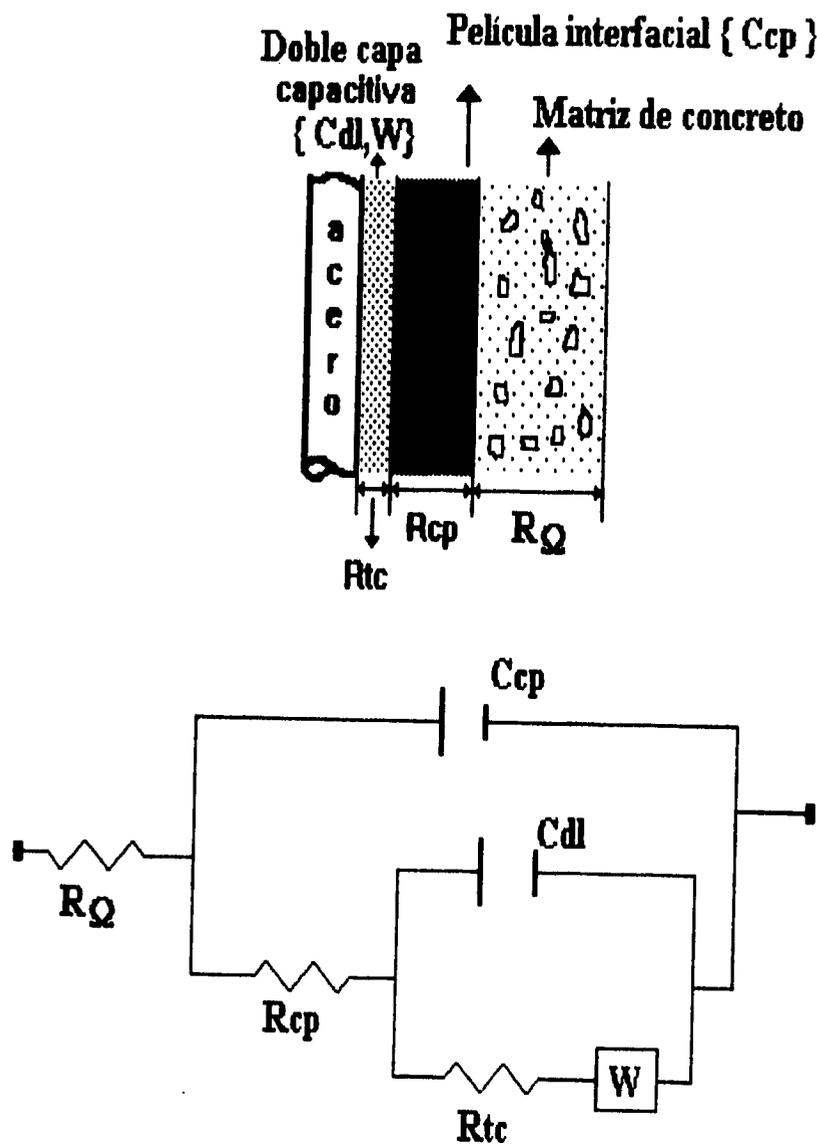


Figura 6.1. Circuito eléctrico equivalente con su interpretación física.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES.

Bajo los resultados de este estudio, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

◆ Desde un punto de vista termodinámico el nitrito de sodio mostró que no es un buen inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. Se observó que para la concentración más alta de NO_2^- , que fue de 3%, los potenciales de corrosión (E_{corr}) están dentro del rango de 95% de probabilidad de que se presente corrosión comparando estos con la norma ASTM C-876-87.

◆ Los Potenciales de media celda predicen que en el acero embebido en concreto se están formando micro celdas de corrosión (zonas anódicas y catódicas) y por consiguiente la corrosión del acero.

◆ Es importante mencionar que al realizar mediciones de Potenciales de media celda no estén presentes otros iones ya que estos pueden modificar los valores de potencial de media celda. Por lo anterior, los Potenciales de media celda para este sistema son aproximados.

◆ En el tiempo de curado se sumergieron las probetas en agua con cloruros dando como resultado la no formación de la película pasivante. Esto se puede atribuir a que los cloruros difunden hacia la interfase acero-concreto y estos destruyen la película pasivante.

◆ Mediante la utilización de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se puede caracterizar la matriz de la pasta de cemento la cual se puede alterar por las condiciones de curado, así como la caracterización de la interfase acero-concreto mediante la propuesta de un modelo eléctrico al cual se le puede dar interpretación física.

◆ Con base en los diagramas de Nyquist la técnica de impedancia permite visualizar el cambio de mecanismos, como pueden ser el cambio de transferencia de carga a difusión, la cual se le atribuye al transporte de oxígeno a través de la capa de productos de corrosión, además los valores de resistencia de los poros cercanos al acero aumentan conforme pasa el tiempo.

◆ Los valores que se obtuvieron en la simulación, específicamente para la resistencia de la doble capa no se les puede dar una interpretación física real debido a que la resistencia es muy grande. Cabe señalar que una de las desventajas de la impedancia es la interpretación de los resultados obtenidos. Por lo anterior no se pudo obtener una tendencia clara de $(1/R_p)$.

◆ Con base en los resultados obtenidos, no se recomendaría utilizar piezas de concreto y que en su interior tuvieran nitritos como inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo.

SUGERENCIAS:

Para poder comprender mejor el efecto inhibidor de los nitritos es necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

Trabajar más con las variables que afectan al electrólito (mortero) como pueden ser compactación, porosidad, granulometría, relación agua/cemento. Esto daría como resultado un mortero menos poroso y más homogéneo. Una vez obtenido esto se puede trabajar a diferentes concentraciones de nitritos en un medio contaminado con cloruros y otro que no lo esté, para poder comparar las tendencias.

La compactación y la porosidad son variables que afectan directamente la permeabilidad y por consiguiente a la corrosión. Una de las alternativas para disminuir la porosidad es la utilización de "Silica Fume" (microsilica) que se puede utilizar en concentraciones de 1% a 50% en peso de cemento aunado con concentraciones de 1% a 3% NO_2^- que puede presentar resultados muy satisfactorios.

APÉNDICE A

Algunas consideraciones sobre el origen de los términos hormigón y concreto.

◆ Antecedentes del término Hormigón.

El estudio de la palabra hormigón tiene ciertas dificultades, desde el punto de vista morfológico. Como se verá, se parte de una hipótesis más frecuente y, a su vez, se ha estudiado una segunda, apoyándose en la Gramática Histórica Española del Profesor Menéndez Pidal.

ETIMOLOGÍA: Sobre la palabra hormigón se dan diversas hipótesis etimológicas.

Primera hipótesis: Hormigón deriva de FORMICARE, construir con tapial, y esto no es hipotético puesto que a principios del siglo XI lo usó el francés Dudon, si bien como mero sinónimo de FORMARE.

Covarrubias (Tesoro de la Lengua Castellana; impresión de 1661; con las adiciones de Benito Noydens. 1674; Barcelona 1943) sugiere que la palabra hormigón viene de FORMA y que se dijo así por hacerse entre dos tapiales, que son forma de pared.

Por otra parte, en el Medieval latin word - list from British and Irish Sources de J.H. Baxter y C. Johnson (London, Oxford University Press; 1947), se registra la voz FÓRMICO en el sentido, igualmente, de dar forma.

El Padre Juan de Marina, en su Historia de España, libro 17, cap.13 (1), comenta la palabra HORMA para significar la pared o muralla de piedra sobrepuesta (paries ex solislapidibus) (confrontar Diccionario de Autoridades. Diccionario de la Lengua Castellana, Madrid, Real Academia Española, 1726-1739, 6 vols. Edición Facsímil, Madrid, Gredos, 1969, 3 vols.)

Esta primitiva palabra **FORMA**, aplicada propiamente al molde de la tapia, con el tiempo y el uso pasa a designar, también, la tapia misma.

De igual manera, en vasco, existen las palabras **BORMA** y **ORMA** con el sentido de pared, y en gascón **ARROUME** significa "muralla de piedras superpuestas" (**ARROUMA** "former une telle muraille"). (Confrontar **COROMINAS**. Diccionario Crítico Etimológico de la Lengua Castellana. Editorial Gredos, Madrid, 1954,4 vols.).

Partiendo de lo expuesto tenemos lo siguiente:

	"MOLDE"	"PARED"
LATÍN	FORMA	PARIES FORMACEUS FORMACIUS HORMAZO
ESPAÑOL	FORMA/HORMA	HORMA
LATÍN/MEDIEVAL	FORMICARE	HORMIGÓN

Por todo esto, así como está atestiguada la palabra **FORMA**= molde y **PARIES FORMACEUS**, que es propiamente la pared hecha con este molde y que se conoce en español con la palabra **HORMAZO**; de igual manera tenemos la palabra **HORMIGÓN**, que viene a sustituir al **PARIES FORMACEUS**, o sea al **HORMAZO** y que está relacionada con el **FORMICARE** como sinónimo de **FORMARE**.

Segunda Hipótesis: En esta hipótesis se relaciona **HORMIGÓN** con **HORMIGOS** "gachas", comida hecha con trigo o maíz quebrantados o pan desmenuzado, cocidos con agua o leche.

Para apoyar esta hipótesis que relaciona **HORMIGÓN** (mezcla compuesta de piedras menudas y mortero de cal y arena) con **HORMIGOS** (gachas, postre de avellanas machacadas) su relación se describe en el siguiente esquema:

HORMIGOS (postre de avellanas machacadas)	HORMIGÓN (mezcla compuesta de piedras menudas y de cal y arena)
NUEGADO (postre de avellanas machacadas)	NUEGADO (hormigón)
PINYO (piñón)	PINYLENC (mineral de conglomerados)

◆ Antecedentes del término Concreto.

El estudio de la palabra concreto, en el sentido de material de construcción, presenta serias dificultades, por no ser palabra castellana y ser su denominación, bajo esta acepción, relativamente reciente. Sin embargo, esto no ha sido óbice para que dicho anglicismo haya tenido una gran difusión, pasando incluso a formar parte, y de manera muy arraigada, en países de habla hispana.

Origen latino: La palabra concreto según el Thesaurus Lingua Latinae, Tomo IV. Leipzig 1906-1909, significa "espeso, condensado, compacto, no fluido", es decir, siempre refiriéndose a estados de la materia y nunca con sentido de material de construcción, también en sentido filosófico y matemático.

Concretum en su forma de sustantivo, y según Claudius Donatus (siglo IV), y en su comentario a la Eneida de Virgilio, dice " lo que de muchas cosas pequeñas se hace una sola masa ". Sin embargo este sustantivo ha sido siempre muy poco usado.

Origen inglés: En la lengua inglesa "concrete" procede del latín y su uso era ya corriente en 1400 ME (Inglés Medio), pero siempre con el sentido de espeso, condensado.

Según The Oxford English Dictionary, vol. II. Oxford Clarendon Press, 1993. Concrete, en su tercera acepción específica, se define como "una composición de piedras menudas, arena, grava, guijarros, etc., que forman una masa con el cemento". Y en esta forma de sustantivo y haciendo referencia a material de construcción, aparece por primera vez en 1834: Revista Lond Archit. Mag. I. 35, ejecución de una cimentación artificial de "concreto" (que se ha hecho recientemente en muchos lugares). En 1836, G. Godwing en Trans. Inst. Brit. Archit. 12, afirma que el término genérico "concreto" tal vez sólo pueda datar del período en que su uso se generalizó y se hizo frecuente, probablemente, no hace más de 15 ó 20 años. En 1858, Glenn Gard en Everey-day BK 25/1 habla de pavimentos de ladrillo, teja, piedra o "concreto".

Shipley, J.T. (Dictionary of Word Origins. New York: Philosophical Library, 1945, pág. 93) dice: la mezcla de guijarros, grava, arena, etc. con cal o cemento... se llama "concreto".

Como se ve, las primeras menciones sobre la palabra "concreto" surgen en Inglaterra, en época muy tardía, ya en pleno siglo XIX. La Enciclopedia Británica señala cómo la palabra "concreto", sin término calificador, se usó, poco más o menos, a partir de 1900, para designar, de forma abreviada, al Portland Cement Concrete.

Origen castellano: En nuestro idioma la palabra concreto es un derivado de crecer, del latín CRESCERE, en el sentido de espeso, condensado, compacto, crecer por aglomeración, espesarse, endurecer.

En este sentido figura ya (1499) en Juan de Mena, en su obra *Trescientas con la Glosa de Frenan Nuñez*. Asimismo, derivado de crecer es concretar y concreción del latín concretio-onis, agregación, materia y derivado del mismo verbo concrecionar y concrecencia. El *Diccionario de Anglicismos* de Ricardo J. Alfaro, Madrid, Gredos, edición aumentada en 1970 registra la palabra "concreto" como un anglicismo del sustantivo hormigón.

Conclusiones.

A) Concretus, palabra latina, tiene el sentido de espeso, condensado, compacto, no fluido y siempre referido a estados de la materia.

B) Asimismo "concreto", palabra castellana derivada del latín, también tiene el mismo sentido y jamás se ha usado como palabra para designar un material de construcción.

C) Igual pasa con concrete, palabra inglesa, y es a partir de 1834 cuando surge para designar un material de construcción. Es posible, que algún cultista inglés, basándose en Claudius Donatus y queriendo dar al nuevo material un matiz científico, se acordase del sustantivo concretus.

D) Aunque en países de habla hispana se haya generalizado la palabra "concreto", es un anglicismo que no está admitido por la Real academia y, por lo tanto, esta palabra no debe ser usada.

F) Teniendo nuestro idioma una acepción como hormigón-con base histórica-anterior a la venida de los Romanos a España, referido a material de construcción y que figura en nuestros diccionarios y Autoridades de la Lengua desde 1516, no debemos por ningún motivo emplear otro término y menos cuando éste no es correcto.

APÉNDICE B

Movimientos del agua en el concreto Capilaridad

¿Qué es la capilaridad?

Con frecuencia, el concepto de capilaridad se restringe a la propiedad que poseen los tubos delgados con relación a los líquidos, y principalmente a la ascensión de agua en los cuerpos porosos; sin embargo, la capilaridad interviene cada vez que un líquido está en contacto con un sólido. Ella es pues, la que condiciona el equilibrio y el desplazamiento del agua en los materiales de construcción y en los suelos.

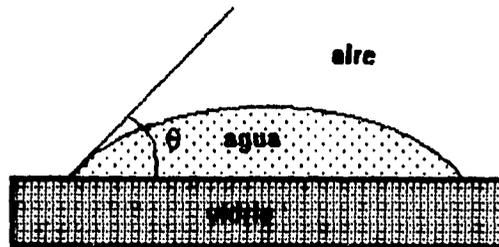


Figura 1A.

Si se observa una gota de agua sobre una placa de vidrio seco, se puede notar que la periferia del líquido se ajusta al vidrio siguiendo un ángulo llamado ángulo de contacto, el cual es agudo en el caso del vidrio y el agua (figura 1A).

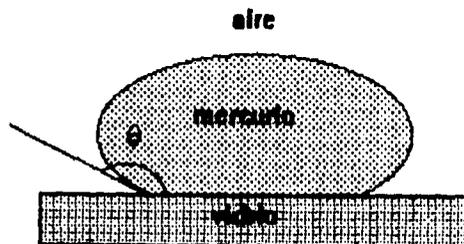


Figura 2A.

Si el mismo experimento se efectúa con mercurio, el ángulo de contacto será obtuso (figura 2A), pues el mercurio tiende a rodar sobre la placa de vidrio. Por lo tanto, el contacto líquido-sólido se caracteriza por un ángulo que varía de acuerdo con los materiales presentes: si el ángulo es agudo ($< 90^\circ$), el líquido moja la superficie; si es obtuso ($> 90^\circ$), el líquido no moja la superficie (como en el caso del mercurio sobre el vidrio). De lo anterior se deduce que; al modificar las características del líquido o la superficie, se obtienen ángulos de contacto diferentes; por ejemplo, si en el caso de la figura 1 se modifica el estado de la superficie de vidrio mediante un agente tenso-superficial (detergente), el ángulo de contacto será más agudo y la gota más extendida (figura 3A).

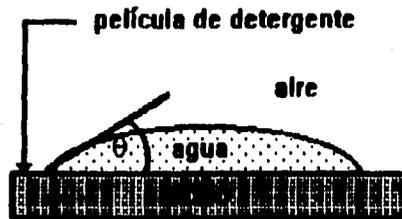


figura 3A.

El ángulo de contacto se observa cada vez que haya contacto entre un líquido y un sólido, aun en el caso de una pared vertical (figura 4A).

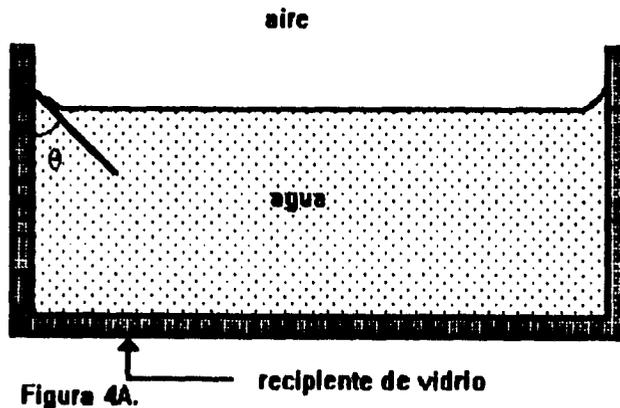


Figura 4A.

Si se introduce un tubo de vidrio de diámetro delgado en un líquido como el agua, se puede observar que ésta asciende por el tubo hasta sobrepasar el nivel de la superficie libre exterior (figura 5A) y forma en el interior del tubo un menisco con la parte cóncava hacia arriba, cuya curvatura depende del diámetro del tubo y del ángulo de contacto del agua en las paredes.

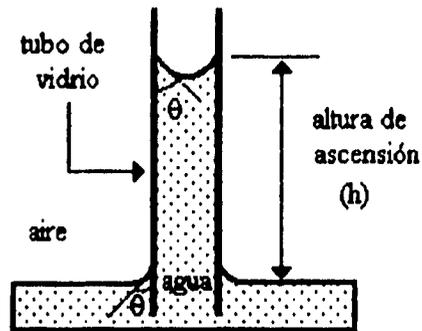


Figura 5A

Si se experimenta con tubos de diámetros diferentes, se puede comprobar que la altura de ascensión es inversamente proporcional al diámetro de los tubos (figura 6A); es decir, a menor diámetro, mayor altura de agua. Así, en un tubo de 1 mm de diámetro la altura de ascensión es de 1.5 cm y en un tubo de una micra (1/1000 de milímetro) de diámetro, el agua sube a nivel de 1500cm.

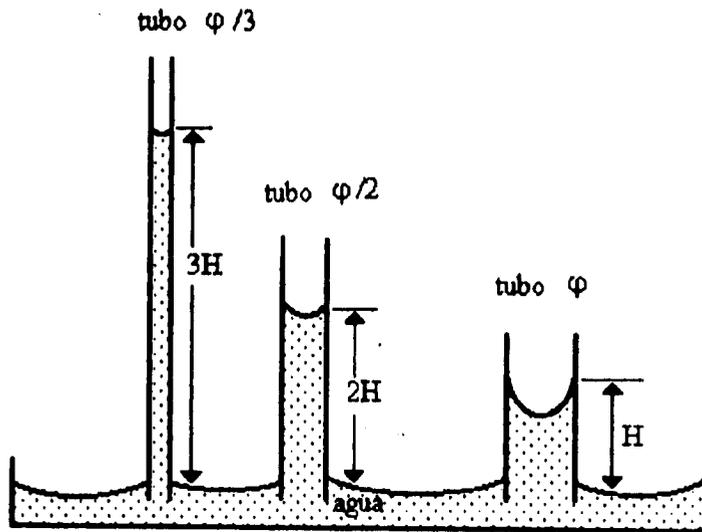


Figura 6A

Cuando el agua se cambia por mercurio ocurre un fenómeno inverso: el nivel de mercurio en el tubo se mantiene inferior al de la superficie libre y el menisco es ahora cóncavo hacia el fondo (figura 7A).

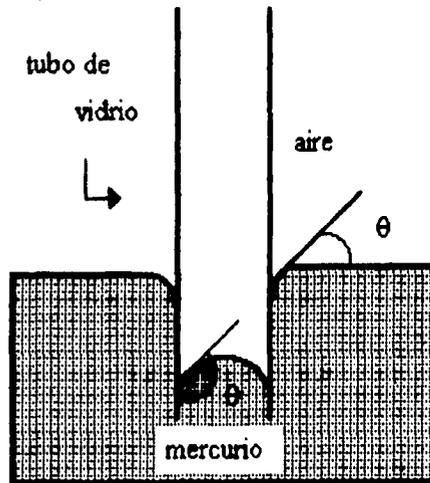


Figura 7A

En resumen: en un tubo delgado introducido en un líquido, el nivel de éste será superior al de la superficie libre exterior si moja la pared, y será inferior si no la moja.

Estos fenómenos (ángulo de contacto, elevación capilar) pueden ser explicados por el complejo principio de energía de superficie o tensión superficial, propiedad que consiste en que las superficies de los líquidos tienden a contraerse y adquirir una forma esférica, mediante una fuerza que es, en general, contraria a la atracción de la gravedad, de tal manera que, si ésta se suprime, las superficies se vuelven redondas.

Observemos los fenómenos siguientes:

- Láminas paralelas: Entre dos láminas verticales muy cercanas también se presenta la ascensión capilar de fluidos, sólo que la altura de ascensión es la mitad de la que se tendría en un tubo cuyo diámetro fuera igual a la separación entre las dos láminas. Este fenómeno también ocurre, como es obvio, en el caso de las grietas (figura 8A).

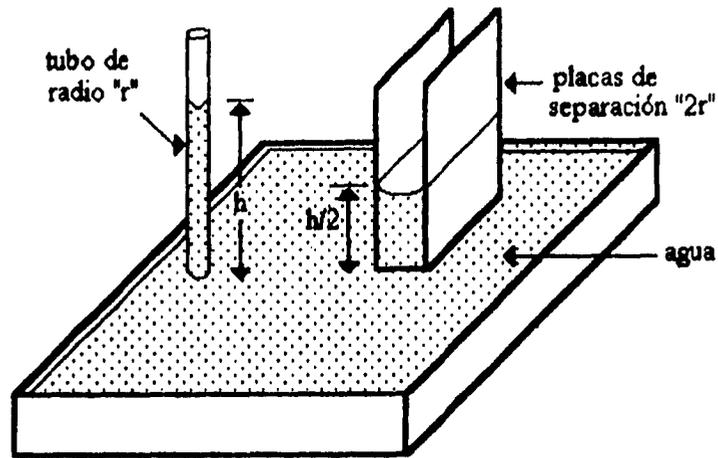


Figura 8A.

• Agua adherida: Durante un contacto sólido-agua, una película de agua se fija fuertemente en la superficie del sólido y para desprenderla es necesario disipar una energía considerable.

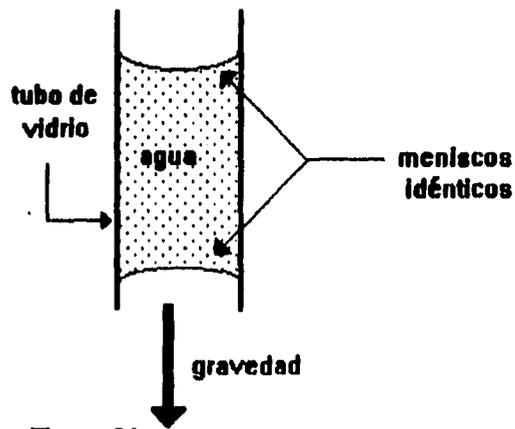


Figura 9A

• Obstrucción de un capilar: Para evidenciar lo que sucede en un tubo capilar de vidrio cuando una gota de líquido se encuentra en su interior, examinemos los tres casos siguientes:

1. Si el tubo es vertical y de sección constante, en los extremos de la gota los meniscos tienen una forma idéntica, las depresiones son iguales y se anulan por ser directamente

opuestas; el agua desciende bajo la acción de la gravedad, a menos que el tubo sea muy delgado, lo cual incrementa el rozamiento interno. Véase figura 9A.

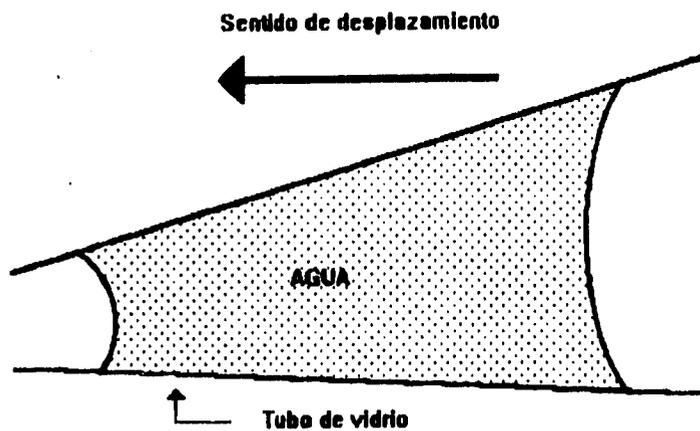


Figura 10A

2. Si el tubo es horizontal y de forma cónica, la gota de agua se desplaza hacia la cúspide. Debido a esta forma, los dos meniscos son diferentes y la depresión es mayor en el menisco menor (figura 10A). Si efectuamos el mismo experimento con un líquido que no moja (mercurio, por ejemplo), el desplazamiento ocurre en el sentido inverso (figura 11A).

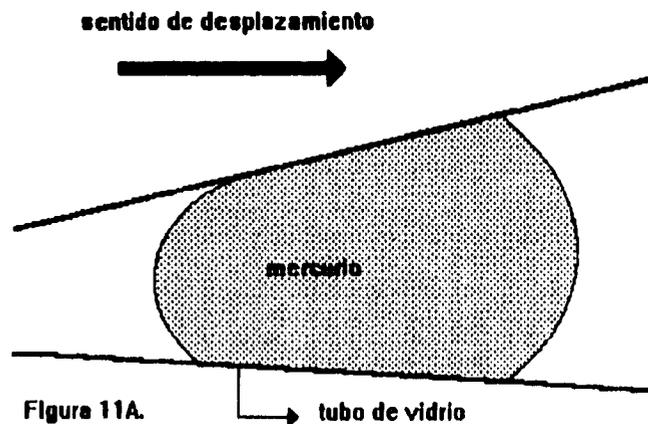


Figura 11A.

Si la sección del tubo cambia bruscamente, los dos meniscos son diferentes (figura 12A) y la gota tiende a subir en el tubo; pero esta atracción hacia arriba se contrarresta por la acción de la gravedad, y el agua permanece en equilibrio. Este es el caso de un canal capilar que se comunica con una cavidad, dentro de un cuerpo poroso.

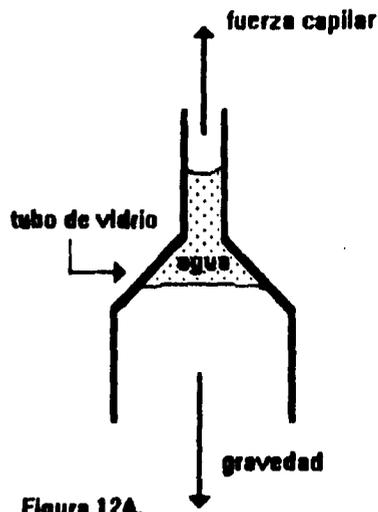


Figura 12A.

Ascensión capilar en un cuerpo poroso.

La capilaridad es el fenómeno de la ascensión, dentro de un tubo suficientemente delgado, de un líquido que moja. Se encuentran canales pequeños por toda la naturaleza y en particular en los cuerpos de porosidad abierta. En éstos, las cavidades se comunican entre sí por los canales capilares más o menos delgados. Se observa entonces que la ascensión del agua, dentro de un material poroso, causa un defecto parecido al que ocurre en un papel secante o una mecha (figura 13A).

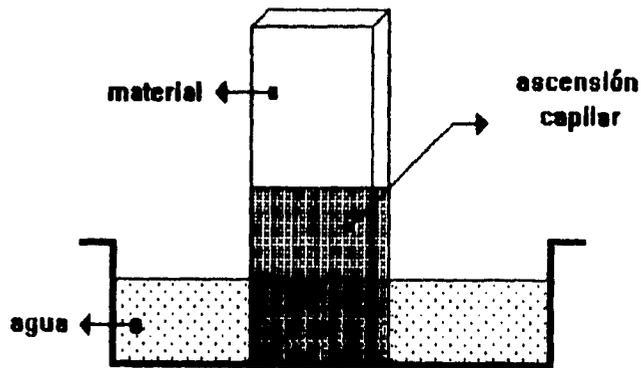
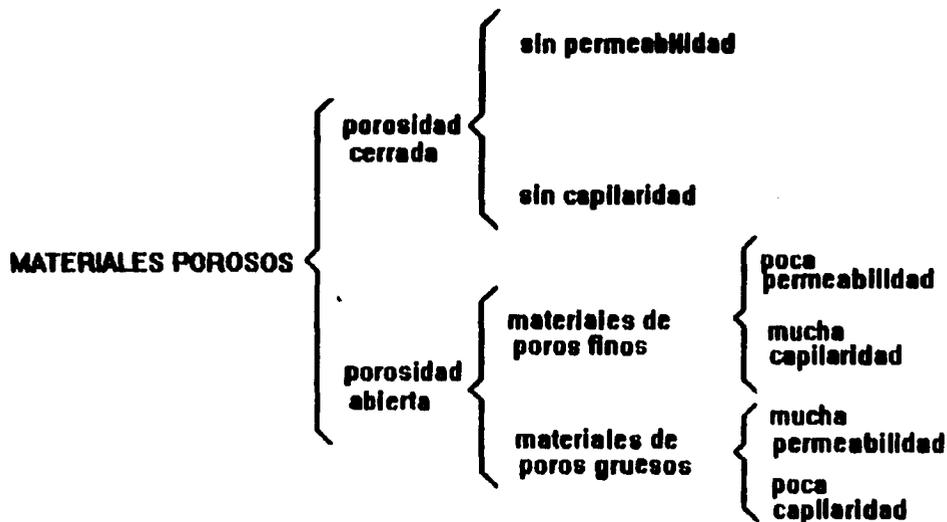


Figura 13A.

Influencia de la humedad

El agua penetra con más facilidad en un suelo ligeramente húmedo que en uno seco; así mismo, una mampostería húmeda es mucho más permeable a la lluvia que una seca. En efecto, un cuerpo cuya superficie haya sido humedecida, y por consiguiente, cuya energía de superficie haya sido debilitada, absorbe el agua más fácilmente. Algunos muros higroscópicos se secan con dificultad: han acumulado una gran cantidad de agua que tardará en evaporarse y además, cuando llueve, se rehumedecen con más rapidez que otros. En el cuadro 1 siguiente se resumen las características generales de los materiales porosos.



Cuadro 1

La subida del agua por capilaridad en los muros se debe a fenómenos eléctricos. En efecto, bajo condiciones normales, los muros presentan una polaridad natural positiva hacia arriba y negativa a nivel de los cimientos. La presencia de agua en la base de los muros provoca modificaciones químicas en éstas, en efecto la acidez de esta agua cambia la polaridad negativa del muro en una polaridad positiva abajo. Entonces se produce un efecto de bomba, los iones, hasta entonces ligados a los cristales, se desplazan hacia arriba por vía capilar. Este efecto, que se agrava con el tiempo, conduce a la deterioración de la superficie de las capas superiores y más grave todavía a la descomposición de los recubrimientos de los muros.

CAPÍTULO 8

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lea F.M. *The Chemistry of Cement and Concrete* (London, Arnold, 1970).
- [2] Bogue R.H. *Bogue, Chemistry of Portland Cement* (New York, Reinhold, 1995).
- [3] Neville A.M., "Role of cement in creep of mortar," *J. Amer. Concr. Inst.*, 55, pp. 963-84 (March 1959).
- [4] Knofel D. "Quantitative analysis of the compound composition of cement and cement clinker by X-ray diffraction," *Amer. Ceramic Soc. Bul.*, 55, No. 12, págs. 1052-5 (diciembre 1976).
- [5] Bogue R.H. and Lerch W., "Hydration of Portland cement compounds, *Industrial and Engineering Chemistry*," 26, No.8, pp.837-47 (Easton, Pa., 1934).
- [6] Flint E.P. and L.S. Wells, "Study of the system $\text{CaO-H}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 30°C and the reaction of water on the anhydrous calcium silicates," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 12, No. 687, pp. 751-83 (1934).
- [7] Giertz S-Hedstrom, "The physical structure of hydrated cements, *Proc. 2nd Int. Symp on the Chemistry of Cements*," Stockholm, 1938, pp. 505-34.
- [8] Powers, T.C., "The non-evaporable water content of hardened Portland cement paste: its significance for concrete research and its method of determination," *A.S.T.M. Bul. No. 158*, pp. 68-76 (May 1949).
- [9] Brown L.S. and Carlson R.W., "Petrographic studies of hydrated cements," *Proc. A.S.T.M.*, 36, Part II, pp. 332-50 (1936).
- [10] Copeland L.E., "Specific volume of evaporable water in hardened Portland cement pastes," *J. Amer. Concr. Inst.*, 52, pp. 863-74 (1956).
- [11] Copeland L.E., Kantro D.L. and Verbeck G., "Chemistry of hydration of Portland cement," *Proc. 4th Int. Symp. on the Chemistry of Cement*, Washington D.C., 1960, pp. 429-65.
- [12] Steinoor H.H., "The reactions and thermochemistry of cement hydration at ordinary temperature," *Proc. 3rd Int. Symp. on the Chemistry of Cement*; London, 1952; pp. 261-89.
- [13] Brunauer S., Hayes J.C. and Hass W.E., "The heats of hydration of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate," *J. Phys. Chem.*, 58, pp. 279-87 (Ithaca, N.Y., 1954).
- [14] Lea F.M., "Cement research: retrospect and prospect," *Proc. 4th Int. Symp on the Chemistry of Cement*, Washington D.C., 1960, pp. 5-8.
- [15] Young J.F. "A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures," *Cement and Concrete Research*, 2 No.4, págs. 415-33 (julio de 1972).

- [16] Brunauer S., Skalny J, I. Odler y M. Yudenfreud, "Hardened Portland cement pastes of low porosity, VII. Further remarks about early hydration. Composition and surface area of Tobermorite gel, Summary," *Cement and Concrete Research*, 3, No.3, págs. 279-94 (mayo de 1973).
- [17] Bernal J.D., Jeffery J.W and Taylor H.F.W., "Crystallographic research on the hydration of Portland cement: A first report on investigations in progress," *Mag. Concr. Res.*, No.11, pp. 49-54 (Oct. 1952).
- [18] Diamond S, "Cement paste microstructure- an overview at several levels," *Proc. Conf. Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and properties*, págs. 2-30 (Sheffield, Cement and Concrete Assoc., abril de 1976).
- [19] Abdun-Nur, Edward A. "Muestreo de agregados y de concreto," revista IMCYC, vol 19, Num.124/agosto/1981 pag. 43-51.
- [20] Copeland L. E. y Bragg R.H., "Self-desiccation in Portland cement pastes," *ASTM Bul. No.204*, págs. 34-9 (febrero de 1955).
- [21] Powers T.C., "A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete," *Proc. Highw. Res. Bd.*, 27, págs. 178-88 (Washington D.C., 1947).
- [22] Griffith A.A., "The phenomena of rupture and flow in solids," *Philosophical Transactions, Series A*, 221, págs. 163-98 (Royal Society, 1920).
- [23] Neville A.M. "Some aspects of the Strength of concrete," *Civil Engineering (Londres)*, 54 parte 1, octubre de 1959, págs. 1153-6; parte 2, noviembre de 1959, págs. 1308-10; parte 3, diciembre de 1959, págs. 1435-8.
- [24] Neville A.M., "The influence of the direction of loading on the strength of concrete test cubes," *ASTM Bul. No 239*, págs. 63-5 (julio 1959).
- [25] Hsu T.T.C, Slate F.O., Sturman G.M. y Winter G., "Microcracking of plain concrete and the shape of the stress-strain curve," *J. Amer. Concr. Inst.*, 60, págs. 209-24 (febrero de 1963).
- [26] Matínez Lorenzo y Estévez Fausto., "Varille de acero de alta ductilidad para zonas sísmicas," *Ciencia y Desarrollo num. 75* págs.31-39 (julio-agosto 1987). Año XIII.
- [27] Mehta P.K., "Studies on Chemical resistance of low water/cement ratio concretes," *Cement and Concrete Research. Vol 15*, pp. 969-978, 1985.
- [28] Elvery, R.H., "Problems associated with the field measurement of stresses in concrete", *Actas de la 2a. Conferencia del Joint British Committe para el Análisis de Esfuerzos: Esfuerzos en servicio*, the Institution of Civil Engineers, Londres, 1967, págs. 43-55.
- [29] American Concrete Institute, "Behavior of fresh concrete during vibration", *Informe del Comité 309 del ACI, Journal of the American Concrete Institute*, 78, No.1, págs. 36-53, enero-febrero 1981.
- [30] Blackledge, G.F., "Man on the job series", *Publicación No. 45.108, Cement & Concrete Association*, Pág.28, 1980.
- [31] Mofore, G.E., and Ost, B. "Penetration of chloride into Concrete", *Journal of the Portland Cement Association Research and Development Laboratory*, vol.5, núm.2, pgs. 23-26, may 1963.
- [32] Griffin, D.F., "Tests on Reinforced Concrete", *Materials Protection*, pgs 39-41, july 1967.

- [33] McCollum, B., and Peters, O.S., "Electrolysis in Concrete", Technical Work, number 18, U.S. National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1980.
- [34] Newton, C.J. and Sykes, J.M., "Effect of mix specification on corrosion of steel in mortars immersed in chloride solutions", *Br. Corros. J.*, Vol.26, No.1 págs.31-45, 1991.
- [35] Funahashi, M. and Bushman, J.B., "Technical Review of 100 mV. Polarization Shift Criterion for Reinforcing Steel in Concrete," *Journal Corrosion*, Vol.47, No.5, p. 376-386, (1991).
- [36] Berke, N.S. and M.C. Hicks, M.C., "Predicting Chloride Profiles in Concrete," *Journal Corrosion* Vol.50, No.3 págs. 234-239 March 1994.
- [37] Yonezawa, T., Ashworth, V., and Procter, R.P.M. " Pore solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete," *Journal Corrosion* Vol.44, No.7, págs. 489-499, July 1988.
- [38] Gau Y. ,Cornet I., "Penetration of Hardened Concrete by Seawater Chlorides with and Without Impressed Current," *Corrosion* 41,2 (1985): p.93-100.
- [39] Browne R.D., "Design Prediction of the Life for Reinforced Concrete in Marine and Other Chloride Environments," *Durability of Building Materials* 1, p.113-125, 1982.
- [40] Cady P.D., and Weyers, R.E., *Cement, Concrete, and Aggregates*, CCAGDP 5,2 p. 81-87, 1983.
- [41] Garboczi, E.J., *Cement and Concrete Research* 20 (1990): p. 591-601.
- [42] Berke, N.S., Hicks, M.C., "Estimating the Life Cycle of Reinforced Concrete Decks and Marine Piles Using Laboratory Diffusion and Corrosion Data," *Corrosion Forms and Control for Infrastructure*, ASTM STP 1137, ed. V. Chaker(Philadelphia, PA: ASTM, 1992).
- [43] ASTM C 1012, "Test Method for Electrical Indication of Concrete Ability to Resist Chloride Ion Penetration" (Philadelphia, PA: ASTM, 1992).
- [44] AASHTO T277, "Rapid Determination of Chloride Permeability of Concrete," in *Standard Specifications for Transportation Materials and Methods for Sampling and Testing*, Part 2, 14th ed. (Washington, D.C.: American Association of State Highway and Transportation Officials, 1986), p.1229-1234.
- [45] Gutiérrez, G.J. "Estudio del efecto combinado de los iones cloruro y la carbonatación en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo en concreto," Tesis de Licenciatura. México, Fac. de Química, U.N.A.M. (1995).
- [46] López, G.W., Miranda, H.M. "Estudio de la velocidad de corrosión de los refuerzos metálicos en estructuras de concreto," Tesis de Licenciatura. México, Fac. de Química, U.N.A.M. (1988),
- [47] John, D.J., Lomas, J.P., Dawson, J.L., and Searson, P.C., "Electrochemical Techniques for the investigation and monitoring of the corrosion of reinforcing steel in concrete," *Corrosion. Industrial Problems, Treatment and Control Techniques*. Edited by Vic Ashworth, KFSA Proceedings Series Volume 2. Pergamon Press. (1990)
- [48] Cavalier, P.G., and Vassie, P.R., *Proc. Inst. Civ. Engrs.* 70, 461 (1981).
- [49] Krivián, L., "Meaning and measurement of corrosion potential," *Br. Corros. J.*, Vol.26, No.3, p. 191-194, (1991).

- [50] Shamim, K.M., "Corrosion State of Reinforcing Steel in Concrete at Early Ages," *ACI Materials Journal*, Vol. 88, No.1, p. 37-40, January-February (1991).
- [51] Arup, H., "Corrosion of Steel in Concrete Newsletter," *Korrosionscentralen* No.7 (1981).
- [52] Searson, P., PhD Thesis, Victoria University of Manchester, (1982).
- [53] Arup, H., "Mechanism of the Protection of Steel by Concrete," *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, Alan P. Crane, Editor, Society of Chemical Industry/Ellis Horwood Limited, Chichester, p. 151-157, (1983).
- [54] Dunin-Markiewicz, F.D., MSc Dissertation, UMIST (1983).
- [56] Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N., "Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, N.Y., (1970).
- [57] Silverman, D.C. "Primer on the AC Impedance Technique", *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*, Ed. Robert Baboian, NACE, p.73, (1986).
- [58] Castañeda, L.H., "Estudio del proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto mediante la técnica de impedancia electroquímica," Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, U.N.A.M. (1994).
- [59] Glossary of corrosion terms. NACE, *Mat. Pro.*, 4, No 1, p. 79-80, Jan. (1965).
- [60] Nathan, C.C., "Corrosion Inhibitors," *National Association of Corrosion Engineers. N.A.C.E. an official publication* (1973).
- [61] Ramírez, E., Otero, E., González, J.A., "Determination of critical inhibition threshold in $Fe - Ca(OH)_2 - Cl^- - NO_2^-$ sistem," *British Corrosion Journal*, Vol.28 No. 2 p.121-124, (1993).
- [62] Andrade, C., Alonso, C., González, J.A., "Ensayos de laboratorio sobre el efecto inhibitor de los NO_2^- sobre la corrosión de las armaduras," *Materiales de Construcción*, Vol. 34, No.195, p. 41-50, julio/agosto/septiembre (1984).
- [63] Rosenberg, A.M., Gaidis, J.M., *Materials Perform* Nov.(1979), 45
- [64] Collins W.D., Weyers, R.E., *Journal Corrosion*, January (1993),74
- [65] Boukamp, B.A., non Linear Least Squares Fit Procedure for Analysis of Impittance Data of Electrochemical Systems. *Solid State Ionics*. 20, p.31-44 (1986).
- [66] Hachani, L., Fiaud, C., Triki, E. and Raharinaivo, A., "Characterisation of steel/concrete interface by electrochemical impedance spectroscopy," *British Corrosion Journal*, Vol. 29 No.2, p.122-127, (1994).
- [67] Dhouibi, L., Triki, E., Raharinaivo, A., and Fiaud, C., "Assessing the corrosion of rebars in concrete deteriorated by sulphates and carbonation," *Cement and Concrete Research*, Vol.21 ,p. 258-267, (1991).
- [68] González, S.J.A., "Estudio del proceso del deterioro de un acero sometido a esfuerzos cíclicos en un medio corrosivo, mediante técnicas electroquímicas." Tesis de Licenciatura. México, Fac. de Química, U.N.A.M. (1995).

NOTA: Algunas referencias son "citas de referencia".