



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"EVALUACIÓN DE LA TÉCNICA DE REALCALINIZACIÓN EN LA REHABILITACIÓN DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO CARBONATADAS"

TESIS DE LICENCIATURA QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE: INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO PRESENTA: RAÚL CONTRERAS MARTÍNEZ



MÉXICO, D.F.

2000.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedico el presente trabajo a:

Mis padres

María Isabel Martínez Rodríguez y Luis Contreras Vázquez, a quienes debo todo lo que soy. Siempre estarán en mi corazón.

Mis hermanos

Luis y Eva.

Mis primos

Ricardo, Octavio, Catalina, Carolina y Olivia.

Mis amigos

José Luis García Hernández, Diego Bautista Arteaga, Rogelio Arreola Alemón, Heriberto Ramírez Hernández, Jorge Arturo Zavala Arredondo, Ricardo Martínez Raza, Oscar Rubí Velazco, Luis Antonio García García, Luis Enrique Noriega Jiménez, Rodrigo Montoya López, Miguel Ángel Tenorio Sánchez, Arturo Ruíz Aparicio, Roberto Pérez Olea, Víctor Hugo Mayeya, Alfredo Pérez, Marco Antonio Talavera Rosales, Carlos Estrada Arias, Armando Arreaga Oropeza, Alfredo Zavala, Heriberto Torres García, Gabriel Nieto Reséndiz, Luis Rodolfo Sánchez Rojas, Tomás Flores Pérez, Mauricio Juárez Caballero, Armando Lazcano, Luis Humberto Arteaga, Ángel Herrera Hernández y Fernando Martínez Martínez.

De quienes siempre recibí su apoyo incondicional y descubrí cuán importante es contar con un buen amigo. Me considero afortunado por haberlos conocido.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Juan Genescá Llongueras

Vocal: Prof. Carlos Rodríguez Rivera

Secretario: Prof. Juan Manuel de la Rosa Canales

1º Suplente: Prof. Marco Antonio Talavera Rosales

2º Suplente: Prof. Miguel Ángel Hernández Gallegos

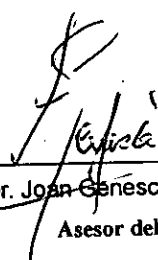
Sitio donde se desarrolló el tema: Universidad Nacional Autónoma de México.

Facultad de Química.

Edificio "D".

Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica.

Laboratorio de Corrosión.



Dr. Juan Genescá Llongueras
Asesor del Tema



Raúl Contreras Martínez
Sustentante

INDICE

	Página
Resumen.....	1
I. Antecedentes Teóricos	
1.1 ¿Qué es el concreto?.....	3
1.2 Carbonatación de estructuras de concreto.....	6
1.3 El proceso de corrosión en el concreto.....	8
1.4 Termodinámica del proceso de corrosión.....	11
1.5 Vida útil de las estructuras de concreto armado.....	13
1.6 Métodos de rehabilitación.....	17
1.7 Realcalinización.....	19
1.8 Fragilización por hidrógeno.....	24
II. Desarrollo experimental	
2.1 Planteamiento experimental.....	27
2.2 Condiciones experimentales.....	28
2.3 Material y equipo utilizado.....	29
2.4 Técnica experimental	
2.4.1 Carbonatación artificial.....	31
2.4.2 Realcalinización.....	32
2.4.3 Pruebas potenciodinámicas.....	33
III. Resultados	
3.1 Carbonatación artificial.....	35
3.2 Realcalinización	
3.2.1 Seguimiento del potencial electroquímico.....	37
3.2.2 Desmantelamiento del sistema anódico y determinación de la profundidad de carbonatación posterior al tratamiento.....	38
3.2.3 Determinación de la velocidad de corrosión de la malla de acero inoxidable 304.....	39
3.3 Pruebas potenciodinámicas	
3.3.1. Curva de polarización potenciodinámica para acero inoxidable 304.....	40

3.3.2 Curva de polarización potenciodinámica para acero 1018.....	41
---	----

IV. Análisis de resultados

4.1 Carbonatación artificial.....	43
4.2 Realcalinización	
4.2.1 Tratamiento bajo las condiciones recomendadas en la literatura.....	49
4.2.2 En busca de las mejores condiciones de operación del tratamiento.....	51
Conclusiones	53
Apéndice	54
Bibliografía	60

RESUMEN

Hoy día se sabe que el CO_2 presente en la atmósfera (0.03%) afecta a las estructuras de concreto mediante un fenómeno conocido como carbonatación, durante el cual el CO_2 difunde a través de los poros de las estructuras de concreto reaccionando así tanto con la fase sólida que los forma (pasta cemento) como fase líquida atrapada en ellos, mejor conocida como solución de poro. Esta situación hace que el pH de la solución de poro decrezca hasta valores cercanos a pH neutro. En principio la fase sólida actúa como una barrera física que protege a las varillas de acero de los agentes oxidantes como suelen ser la lluvia ácida en ambientes urbanos y los cloruros en ambientes marinos. Sin embargo esta no es la única protección con que cuenta la varilla. Existe además la protección química brindada por la solución de poro que con su alta alcalinidad ($\text{pH} > 13$) no favorece termodinámicamente la reacción de oxidación del hierro, es decir la corrosión de las varillas. Este último medio de protección es el más importante dado su carácter químico. Aparentemente podríamos pensar que un espécimen de concreto se encuentra en buenas condiciones, pero si la solución de poro ha perdido su alcalinidad a consecuencia de las reacciones de carbonatación, la corrosión de los refuerzos de acero tendrá lugar inevitablemente, lo cual disminuirá drásticamente el tiempo de vida útil de estas estructuras. Dado lo cual queda al descubierto la importancia de contar con técnicas efectivas de restauración de la alcalinidad de la solución de poro. Hoy día se cuenta con una técnica conocida con el nombre de realcalinización, la cual parece restablecer el pH de estructuras carbonatadas. El objetivo de esta tesis es evaluar la efectividad del método utilizando las condiciones operacionales recomendadas en la literatura y proponer el empleo de una malla de acero inoxidable 304 como parte del sistema anódico en sustitución de las mallas de titanio platinado utilizadas convencionalmente.

CAPITULO I
ANTECEDENTES TEÓRICOS

1.1 ¿QUÉ ES EL CONCRETO?

El concreto es básicamente una mezcla de agregados pétreos unidos con una pasta de cemento y agua. Los agregados generalmente se clasifican en dos tipos: finos y gruesos. Los agregados finos son arenas naturales o productos de trituración con tamaños de partícula de hasta 1/4 de pulgada, mientras que los agregados gruesos son partículas con tamaños que van desde 1/4 de pulgada hasta 4 pulgadas.

La pasta está compuesta de cemento, agua y aire atrapado o incluido intencionalmente; se le considera como un sistema de dos fases: la fase sólida constituida por minerales hidratados y la fase líquida contenida en los poros del concreto conocida como solución de poro.

Algunas de las características que hacen del concreto el material más usado en la industria de la construcción son: alta resistencia mecánica, poca variación volumétrica, baja conductividad térmica, resistencia a la penetración del agua, a los ataques químicos y al desgaste, además de que requiere poco mantenimiento cuando se fabrica apropiadamente.

De acuerdo a las características y propiedades deseadas, el concreto puede tener alta o baja permeabilidad y porosidad, lo que en gran medida, determina su comportamiento con respecto a la corrosión.

Para que una estructura de concreto se considere de buena calidad debe ser resistente al deterioro químico de la pasta y a la corrosión del refuerzo de acero.

La calidad del concreto depende en gran medida de la calidad de la pasta. En un concreto elaborado adecuadamente, cada partícula de agregado está completamente cubierta con pasta y también todos los espacios entre partículas de agregado.

La resistencia mecánica del concreto es consecuencia de las reacciones de hidratación del cemento. Los componentes del cemento ya hidratados se cristalizan progresivamente para formar un gel o pasta la cual rodea los agregados uniéndolos para producir un conglomerado. Tanto la resistencia como la permeabilidad del concreto están en función de la relación agua/cemento (a/c).

De los diferentes tipos de cemento, el cemento portland es el de mayor importancia, dado que es el más utilizado.

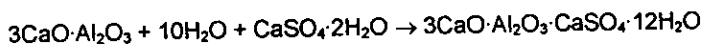
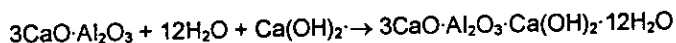
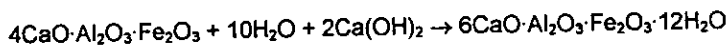
El cemento portland se produce a partir de una mezcla de material calcáreo (óxido de calcio) y un material arcilloso (sílice y alúmina), la cual es molida y mezclada ya sea en seco o en húmedo, para posteriormente ser sometida a un proceso de calcinación a una temperatura de entre 1420°C Y 1650°C. El producto de la calcinación (clinker de cemento) tiene la forma de pelotillas negro-grisáceas de 12mm de diámetro y una vez molido hasta malla -200 recibe el nombre de cemento Portland.

Existen diferentes tipos de cemento Portland; a continuación se presenta su composición en función de sus principales fases anhidras:

		TIPO DE CEMENTO PORTLAND				
		I	II	III	IV	V
		Normal	Modificado	De alta resistencia a edad temprana	De bajo calor de hidratación	De alta resistencia a los sulfatos
Composición (%)	Silicato tricálcico	51	46	58	26	39
	Silicato dicálcico	25	32	16	54	43
	Aluminato tricálcico	9	4	8	2	2
	Ferroaluminato tetraécálcico	8	12	8	12	8
	Otros componentes	7	6	10	6	8

Tabla 1.1 Composición de los diferentes tipos de cemento

Los componentes del cemento portland reaccionan químicamente con el agua para dar lugar a productos de hidratación insolubles, como se muestra a continuación:



Actualmente, el creciente interés en la conservación de la energía ha impulsado el desarrollo un nuevo tipo de cementos conocidos como cementos hidráulicos mezclados, que se

producen principalmente al mezclar cemento portland, escorias de alto horno molidas, cenizas volantes y otras puzolanas, cal hidratada y combinaciones previamente mezcladas de cemento con estos materiales.

La norma ASTM C595 reconoce la existencia de cinco clases de cementos mezclados:

- Cemento portland de alto horno (Tipo IS)
- Cemento portland-puzolana (Tipo IP ó 1 y Tipo P ó 2)
- Cemento de escoria (Tipo S)
- Cemento portland modificado con puzolana [Tipo I(PM)]
- Cemento portland modificado con escoria [Tipo I(SM)]

* Las puzolanas son materiales silicos o silico aluminosos, que en sí poseen poco o ningún valor cementante, pero que finamente molidos y en presencia de humedad, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio a temperatura ordinaria, para formar compuestos con propiedades cementantes.

1.2 CARBONATACIÓN

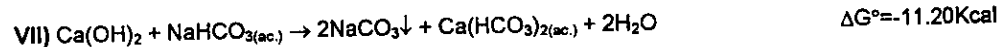
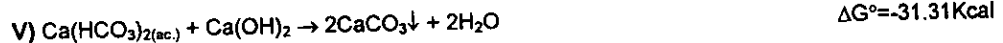
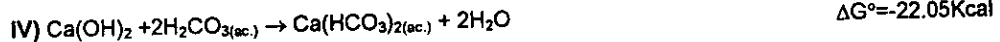
Se conoce como carbonatación al proceso que bajo ciertas condiciones de humedad da como resultado la formación de carbonatos en el concreto a partir de la reacción química entre el CO_2 disuelto en el aire (0.03%) y los óxidos de sodio, calcio y potasio contenidos en la solución de poro y la pasta cemento. Como consecuencia de estas reacciones el pH del concreto disminuye drásticamente, dado que durante el proceso se consumen los iones OH^- para producir dichos carbonatos y agua.

Según la termodinámica, el proceso de carbonatación del concreto se produce de acuerdo a las reacciones que se listan a continuación:

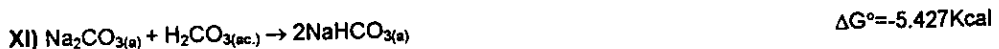
➔ Formación del ácido carbónico



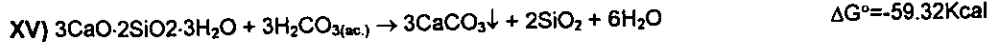
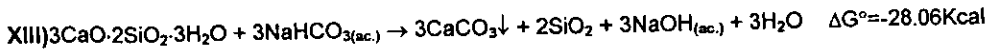
➔ Reacciones de neutralización



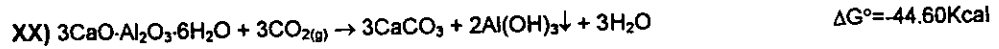
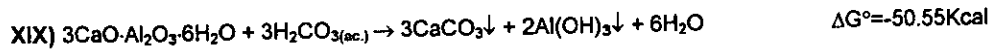
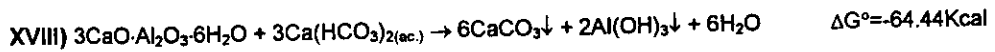
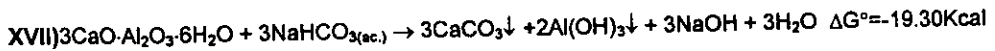
➔ Protonación de carbonatos



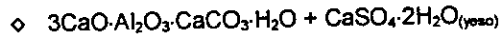
➔ Carbonatación de la tobermorita



◆ Carbonatación de los aluminatos



Adicionalmente, los sulfoaluminatos dan lugar a:



Después de que el CO_2 del aire dentro de los poros se consume de acuerdo a las reacciones anteriores se genera un gradiente de concentración de CO_2 entre el aire del exterior y el del interior, lo cual favorece la difusión de más CO_2 atmosférico hacia el interior de los poros.

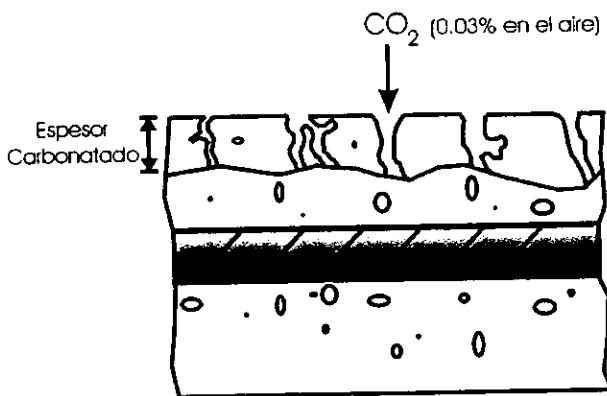


Figura 1.1 Carbonatación del concreto

1.3 EL PROCESO DE CORROSIÓN EN EL CONCRETO

La corrosión del acero en el concreto ocurre debido a una reacción electroquímica. El sistema de corrosión consiste de un ánodo donde se lleva a cabo la oxidación electroquímica, un cátodo donde toma lugar la reducción electroquímica, un conductor eléctrico, y un electrolito que en el caso del concreto, es la solución contenida en los poros de la pasta cemento. En general, la grava y la arena en el concreto no juegan un papel importante en la protección o corrosión de las varillas de acero, por estar constituidas de especies no lixiviables.

A continuación se listan los parámetros que controlan el proceso corrosión de las varillas de acero:

- (1) **La composición y cantidad de la solución de los poros.** Hasta hoy algunas investigaciones han mostrado que sales de sodio y de potasio pueden dar a la solución de poro de cemento portland ordinario un pH mayor que 13.
- (2) **La estructura y distribución de los poros.** La estructura, tamaño, distribución e interconexión de los poros en el concreto determinan la accesibilidad de oxígeno y humedad hacia la superficie de acero. Estos factores también determinan la velocidad de penetración de los cloruros y del dióxido de carbono.
- (3) **La presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la pasta endurecida.** El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiene una solubilidad muy limitada en soluciones acuosas y la mayor parte de esta reacción de hidratación produce remanentes en forma de una sustancia sólida embebida en la pasta de cemento. Esto aumenta un poco la resistencia de la pasta pero también proporciona un estabilizador de pH para la solución de poro, lo cual mantiene a la solución a un pH elevado. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiene una segunda ventaja que es el que precipita en forma de placas hexagonales sobre la superficie del acero, lo cual constituye una protección física adicional para las varillas.

Cabe mencionar que las grietas presentes en el concreto, juegan también un papel importante en el proceso de corrosión, dado que constituyen un camino para que los agentes externos lleguen más rápidamente hasta el acero; de tal forma que una vez que el frente de carbonatación alcanza el refuerzo se forman macropilas de corrosión, en las que el acero expuesto en la fisura actúa anódicamente mientras que el proceso catódico ocurre en áreas sin fisura. Hasta hoy día se sabe que grietas menores de 0.4mm no son determinantes en el proceso de corrosión, puesto que este tipo de fisuras se obturan por los productos de hidratación del cemento.

Una vez que el acero de refuerzo es alcanzado por el frente de carbonatación, el hierro es oxidado en el ánodo (polo negativo de la pila de corrosión) de acuerdo a la siguiente reacción:



Los electrones liberados en el ánodo fluyen a través del acero a las zonas catódicas, como se ilustra en la figura 1.1, donde estos son consumidos por la reacción catódica de media celda. En estructuras de concreto normal, en las cuales la solución de poro es alcalina y se tiene acceso de aire, la reacción catódica es la reacción de reducción de oxígeno:



En un concreto que ha sido afectado por el proceso de carbonatación, las zonas anódicas y catódicas se encuentran distribuidas irregularmente sobre la superficie del acero y cambian su posición durante el proceso de corrosión, por lo que el ataque es más o menos uniforme, es decir, se presenta una corrosión generalizada.

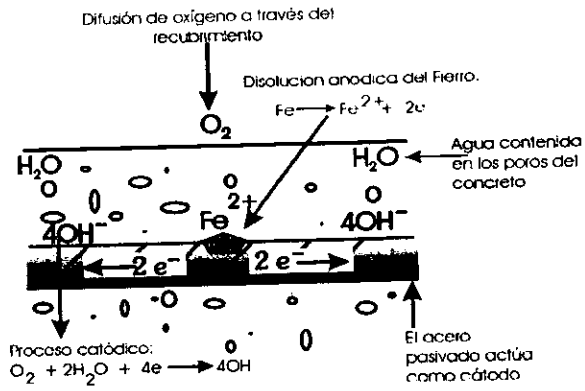


Figura 1.2 Formación de la pila de corrosión en el concreto reforzado.

1.4 TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE CORROSIÓN

En cualquier sistema electroquímico como es el caso de las varillas de acero embebidas en el concreto (Figura 1.1), la fuerza motriz que permite que se lleven a cabo las reacciones de transferencia de carga es la diferencia de potencial electroquímico entre el ánodo y el cátodo. Conocer esta diferencia hace posible predecir que reacciones tendrán lugar en el sistema. Sin embargo, como no es posible determinar el valor absoluto del potencial electroquímico; y por tanto la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo; se ha establecido como potencial de referencia el potencial del electrodo de Hidrógeno, al cual se le ha asignado de forma arbitraria el valor de cero. Experimentalmente de acuerdo a esta convención se ha obtenido una escala de potenciales de metales en contacto con una solución iónica de actividad unitaria del metal en particular, conocida como escala de potenciales estándar o serie electromotriz.

De acuerdo a la relación entre el cambio de energía libre y la diferencia de potencial electroquímico entre las reacciones de oxidación y de reducción, dada por:

$$\Delta G = -nFE$$

las diferencias de potencial electroquímico mayores que cero tendrán asociados cambios de energía libre menores que cero, por lo que la corrosión del metal tendrá lugar espontáneamente. Mientras que potenciales electroquímicos menores que cero estarán asociados a sistemas termodinámicamente estables.

Cuando la solución en contacto con el metal no contiene sus iones o su actividad no es unitaria, la ecuación de Nemst permite el cálculo del potencial correcto:

$$E = E_0 + \frac{0.0592}{n} \log(C_{ion})$$

Los potenciales electroquímicos de los diferentes estados de oxidación reducción en un sistema de corrosión se pueden graficar en función del pH de la solución. Estos diagramas mejor conocidos como Diagramas de Pourbaix indican las condiciones de potencial y pH

donde el proceso de corrosión es termodinámicamente favorable. Así con ayuda de estos diagramas es posible:

- Predecir si puede o no ocurrir la corrosión.
- Estimar la composición de los productos de corrosión.
- Predecir cambios ambientales que prevengan o reduzcan la corrosión.

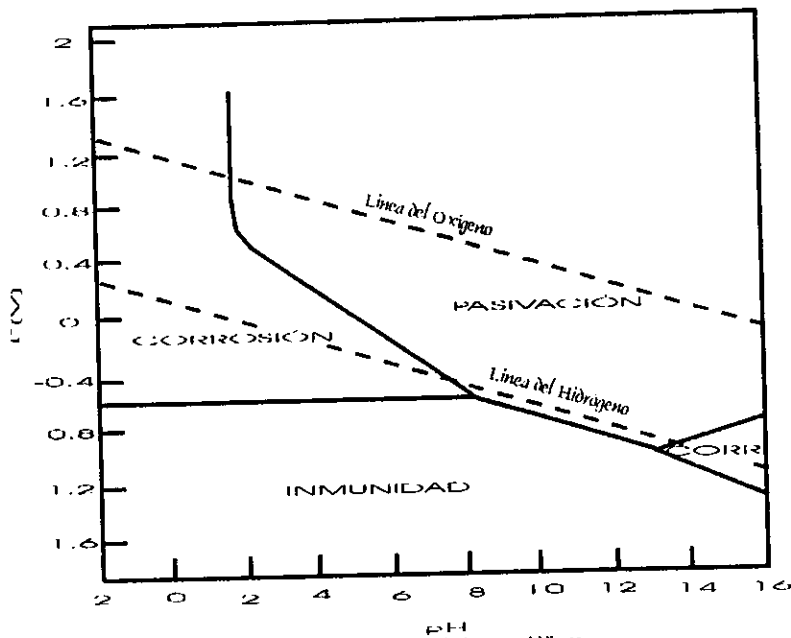


Figura 1.3 Diagrama de Pourbaix para el Hierro

Numerosos investigadores han propuesto diferentes modelos para calcular el avance del frente de carbonatación en función del tiempo de exposición al medio ambiente. En general todos estos modelos tienen la forma $x = K_c \sqrt{t}$, en donde K_c es el coeficiente de carbonatación y su valor contabiliza el efecto las propiedades del concreto y del medio ambiente.

Estructuras interiores o protegidas de la lluvia con una relación a/c inferior a 0.5 y altos contenidos de cemento, presentan valores de K_c de hasta 3. Mientras que concretos de baja calidad con una relación a/c entre 0.5 y 0.7. presentan valores de K_c entre 3 y 6. Valores mayores indican un concreto muy pobre (con un bajo contenido de cemento).¹

En estructuras no protegidas, el valor de K_c depende de la duración de los periodos de lluvia y por lo tanto el calculo necesario debe ser realizado considerando las condiciones climáticas específicas.

El valor del factor K_c puede calcularse a partir de modelos teóricos o empíricos, así como de muestras tomadas de estructuras existentes o por medio de ensayos acelerados realizados en el laboratorio, ya que para propósitos de diseño es de gran interés práctico contar con un ensayo que permita corroborar en un corto lapso de tiempo el comportamiento del concreto. Por lo tanto, en ausencia de una mejor solución que el acelerar el proceso de carbonatación utilizando CO_2 , diversos autores recomiendan concentraciones de CO_2 menores que 5% para propósitos comparativos, tomando siempre en cuenta que en un ensayo de aceleración de la carbonatación el mecanismo de actuación puede verse alterado, por lo que dejaría de ser un método realista. En resumen, la velocidad de carbonatación y por lo tanto el periodo de iniciación, pueden ser:

1. Calculados con modelos matemáticos basados en las características físicas del concreto.
2. Medidos en estructuras existentes y utilizados para predicciones posteriores.

3. Obtenidos de ensayos acelerados en el laboratorio utilizando concentraciones bajas de CO_2 .

➤ **Periodo de propagación.** Durante este periodo de tiempo comienza la despasivación del refuerzo y la corrosión se propaga a una velocidad considerable hasta que llega a un límite estructural inaceptable (final de la vida útil y comienzo de una posible vida residual). El final de la vida útil de una estructura que solo sufre de carbonatación se considera cuando las varillas sufren una pérdida del 5% de su sección transversal o cuando aparecen fisuras en el concreto que van de 0.1-0.2 mm de ancho, lo que equivale a una profundidad de ataque de entre 100 y 200 μm .

Según Tuutti¹⁰, una aproximación del tiempo de vida útil de este tipo de estructuras puede obtenerse mediante el uso del siguiente modelo:

$$t = t_0 + t_p = \frac{x^2}{K_c^2(1-w)^2} + \frac{P_{\text{lim}}}{w \cdot V_{\text{corr}}^n}$$

donde:

- t= tiempo de vida útil
- t_0 = periodo de iniciación
- t_p = periodo de propagación
- x= espesor de la capa de concreto.
- K_c = coeficiente de carbonatación.
- w = periodo de humectación anual (porcentaje del año en el cual HR>80%).
- P_{lim} = penetración límite (100 μm) a la que se fisura el recubrimiento.
- V_{corr} = velocidad de corrosión ($\mu\text{m}/\text{año}$).
- n= factor de atenuación de la corrosión con el tiempo.

Una vez finalizado el tiempo de vida útil de una estructura de concreto, momento en el cual la corrosión ha llegado a provocar daños tales como pérdida de sección, de ductilidad del acero, de adherencia acero-concreto, así como la fisuración de este último, es posible emprender acciones para repararla y alargar su tiempo de vida útil un cierto periodo de tiempo conocido como:

➤ **Vida útil residual.** Tiempo aproximado durante el cual la estructura pudiera seguir en servicio después de ser sometida a un tratamiento de rehabilitación (parqueo, realcalinización, remoción de cloruros) sin que se presente el riesgo de un colapso.

La vida residual se puede estimar de forma simplificada considerando los siguientes pasos:

1) **Inspección.** Clasificación de daños mediante análisis *in situ* y toma de muestras.

2) **Diagnóstico.** Cuantificación de daños. Valores de i_{corr} iguales a $1 \mu\text{m/año}$ suponen una corrosión insignificante, mientras que valores de $10 \mu\text{m/año}$ corresponden a corrosiones elevadas.

3) **Prognosis.** Establecimiento de niveles de riesgo y urgencia de intervención.

4) **Selección del método de reparación**

5) **Seguimiento y mantenimiento.**

Para fines de prognosis y seguimiento, el proceso degenerativo, tomando como indicador la pérdida de sección transversal,

puede ser estimado de acuerdo al siguiente modelo:

$$\phi(t) = \phi_i - 0.023 \cdot i_{\text{corr}} \cdot t$$

donde:

$\phi(t)$ = diámetro en el tiempo t en mm

ϕ_i = diámetro inicial en mm

i_{corr} = velocidad de corrosión en $\mu\text{A/cm}^2$

0.023 = factor de conversión ($\mu\text{A/cm}^2$ a $\mu\text{m/año}$).

1.6 MÉTODOS DE REHABILITACIÓN

Debido a su carácter electroquímico, la corrosión puede ser evitada o minimizada si se logra controlar el proceso anódico o catódico o la movilidad de los iones entre la región anódica y catódica. Existen varias técnicas de reparación que permiten una adecuada rehabilitación del concreto; las principales son: reparación por parcheo, realcalinización, remoción de cloruros y protección catódica. El sistema a emplear depende de la gravedad del problema y de las condiciones internas o externas a las que este expuesta la estructura. La selección del sistema también depende de los recursos económicos, humanos y tecnológicos de que se disponga:

- ✓ **Reparación por parcheo.** Un sistema completo de reparación por parcheo consiste por lo general en la remoción del concreto dañado, la limpieza del acero, aplicación de una capa de pintura sobre el acero (imprimación) para inhibir la corrosión o mejorar la adherencia de la capa siguiente, la aplicación de un agente de unión que incremente la adherencia entre el mortero o lechada de reparación y el concreto viejo, la reconstrucción de la sección de la estructura por medio de la aplicación de un mortero o lechada y, por último, la aplicación de una pintura superficial para evitar la entrada de agentes agresivos. Los materiales de reparación pueden proteger el acero a través de uno o más de los siguientes mecanismos: barrera, repasivación, protección catódica (imprimaciones con una composición de 88% Zinc) e inhibición (p.e. nitritos inhibidores del ión cloruro).

- ✓ **Realcalinización y remoción de cloruros.** En los últimos años han sido desarrolladas y aplicadas con éxito, técnicas basadas en principios electroquímicos para reparar estructuras de concreto. La realcalinización y la remoción de cloruros han sido aplicadas con algunas ventajas sobre las técnicas convencionales. Estas nuevas técnicas consisten, fundamentalmente, en aplicar un gradiente de potencial entre la varilla de acero y la superficie de concreto que permita la restauración del pH en las zonas carbonatadas y/o la remoción de cloruros.

- ✓ **Protección catódica.** Es el método que más ha sido probado entre los demás métodos de reparación. Este método puede ser empleado como método preventivo de la corrosión o para reparar estructuras dañadas. La protección catódica consiste en impedir las reacciones de oxidación en los refuerzos de acero al transformarlos en cátodos, ya sea por la utilización de ánodos de sacrificio o por el método de corriente impresa. El método de corriente impresa es el método más común de protección catódica. En este caso se emplea una fuente externa de corriente continua ($3-20\text{mA/m}^2$) que mantiene polarizada negativamente la armadura que va a ser protegida; en general esta polarización es alrededor de 1000mV vs. ESC , de tal forma que se impidan las reacciones de oxidación en su superficie. El sistema se completa con la conexión de ánodo suplementario a la terminal positiva de la fuente.

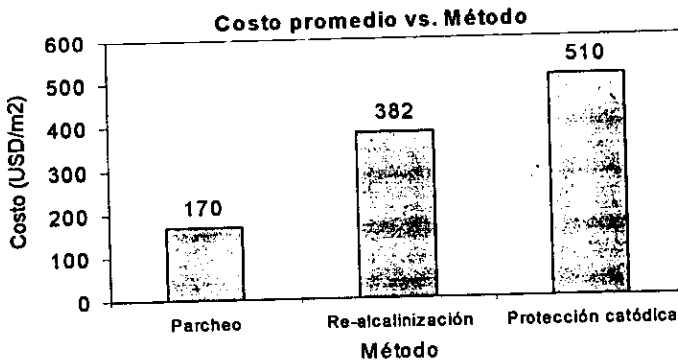


Figura 1.6 Comparación entre el costo promedio por metro cuadrado de superficie de concreto asociado a tres diferentes métodos de reparación.

1.7 REALCALINIZACIÓN

Como ya se mencionó anteriormente la realcalinización es un método electroquímico de rehabilitación de estructuras de concreto afectadas por el proceso de carbonatación que consiste en incrementar el pH del concreto inicialmente carbonatado ($\text{pH} \approx 7$) hasta un valor mayor que 12, mediante la aplicación de un campo eléctrico entre el acero de refuerzo y una malla de titanio platinado que actúa como ánodo inerte y que es acoplada temporalmente a la superficie de la estructura a rehabilitar.

Durante el proceso de corrosión, la reacción anódica que causa la disolución del refuerzo de acero, ocurre en sitios donde el concreto circundante ha perdido su naturaleza protectora, mientras que la reacción catódica produce iones oxhidrilo en otros sitios a lo largo del refuerzo de acero. En otras palabras mientras que la reacción anódica tiene una naturaleza dañina, la reacción catódica mejora la protección contra la corrosión del acero.

De forma similar, durante la realcalinización, la reacción anódica es forzada a llevarse a cabo en la malla anódica temporalmente acoplada sobre la superficie de concreto, mientras que la reacción catódica se realiza a lo largo de la superficie del refuerzo de acero. De tal forma, siendo desactivados todos los sitios de corrosión por la reacción catódica, la corrosión del refuerzo es forzada a detenerse inmediatamente. La realcalinización se completa una vez que la naturaleza protectora del concreto es restablecida. El pH final del concreto carbonatado y realcalinizado es mayor que 10.5, el cual es lo suficientemente alcalino para asegurar la restauración de las propiedades protectoras del concreto.

Generalmente el tratamiento requiere de un tiempo de aplicación que va de dos a tres semanas para lograr que se lleve a cabo la realcalinización.

Antes de realizar el tratamiento se lleva a cabo una inspección del concreto para determinar la extensión y la causa del daño. Si la estructura sufre de carbonatación, debe realizarse una inspección detallada para valorar la continuidad de la varilla, posición de la misma, espesor del

concreto, daños visuales y delimitación de los mismos. Además, se registra la profundidad del frente de carbonatación para posteriormente determinar el efecto de la realcalinización.

Adicionalmente si existen razones para creer que se han utilizado agregados reactivos en la fabricación del concreto, se realizan análisis petrográficos para determinar la probabilidad de que se presenten reacciones entre los agregados y los álcalis y establecer las consecuencias que estas reacciones podrían tener.

Posteriormente se prepara una serie de especificaciones de reparación, así como un esquema de la construcción.

Si existen zonas en las que se ha fracturado el concreto, este es removido antes del tratamiento. Cualquier varilla expuesta y corroída es limpiada, preferiblemente con chorro de arena, y la estructura se repara con un cemento apropiado base mortero.

La capa superficial del concreto es removida antes de la realcalinización puesto que estas capas pueden incrementar el tiempo de realcalinización o limitar el efecto del tratamiento. Si por cualquier razón, la remoción de la capa superficial debe ser evitada, se realizan pruebas de realcalinización para establecer el tiempo de tratamiento necesario.

El número de conexiones necesarias depende de la continuidad de las barras de refuerzo, usualmente al menos una por cada m^2 de concreto. La continuidad es determinada por medio de lecturas de resistencia. La resistencia entre dos puntos de conexión debería ser idealmente menor que 1Ω , pero mayores que 10Ω son generalmente aceptables.

El efecto de la realcalinización es determinado mediante el análisis de muestras de concreto tomadas, durante y después del tratamiento. El indicador de pH (fenolftaleína) es utilizado para mediciones cualitativas, mientras que análisis de sodio y algunas veces potasio, son usados si se requieren mediciones cuantitativas. Antes de la instalación del sistema, se seleccionan y marcan los puntos de muestreo en las varillas y entre ellas.

Como ya se mencionó el sistema de re-alkalinización se encuentra constituido por:

- ✓ **Electrolito.** Durante el tratamiento, se utiliza una solución de carbonato de sodio 0.7M con un pH inicial alrededor de 12. que actúa como electrolito al ser transportada dentro del concreto carbonatado. El mecanismo de transporte predominante puede variar, pero la electro-osmosis y la migración de iones son los dos principales. Simultáneamente, la electrólisis en la superficie del refuerzo produce un medio muy alcalino. El propósito del electrolito es conducir la electricidad y proporcionar álcalis al concreto carbonatado.
- ✓ **Malla anódica.** Esta consiste de una malla que funge como ánodo inerte acoplada sobre la superficie de concreto o en un medio de retención de electrolito. La malla anódica puede ser de acero o titanio platinado.
- ✓ **Medio de retención del electrolito.** El medio de retención mantiene el electrolito en contacto con la superficie de concreto y la malla anódica. Este medio de retención puede ser fibra de celulosa, tela de fieltro o un depósito plástico, como se describe a continuación:
 1. La fibra de celulosa, saturada con electrolito, se rocía directamente sobre la superficie del concreto. Antes del rociado, se colocan barras de madera sobre la superficie del concreto utilizando sujetadores plásticos. La malla anódica es fijada a las barras de madera, las cuales actúan como espaciadores entre el concreto y la malla. La fibra y el electrolito son rociados para asegurar la continuidad entre la malla anódica y la superficie del concreto, y la aplicación de un espesor que encapsule la malla. Sus propiedades de adhesión hacen a la fibra de celulosa conveniente para la mayoría de las superficies de concreto. Durante el tratamiento, es requerido un mojado regular.
 2. Tela de fieltro puede ser utilizada colocándola sobre la superficie de concreto en dos capas, con la malla anódica entre ambas. Para la mayoría de los sistemas en los que se aplica tela de fieltro se requiere de un mojado constante.
 3. El depósito consiste de hojas de plástico con sellos de cinta adhesiva. La malla anódica se acopla a la superficie de concreto, El depósito se sujeta directamente a la superficie del concreto y se llena con electrolito. El depósito es particularmente conveniente para

el tratamiento de pequeñas áreas separadas en las que la superficie del concreto es relativamente lisa y uniforme. Durante el tratamiento, el depósito debe ser llenado si es requerido.

- ✓ Fuente de poder es un rectificador AC/DC de voltaje controlado. El cable de las varillas es conectado al polo negativo y los cables de la malla anódica son conectados al polo positivo del rectificador. La fuente de poder es entonces encendida y ajustada para dar una densidad de corriente que idealmente ha de ser de 1 A/m^2 de superficie de concreto.

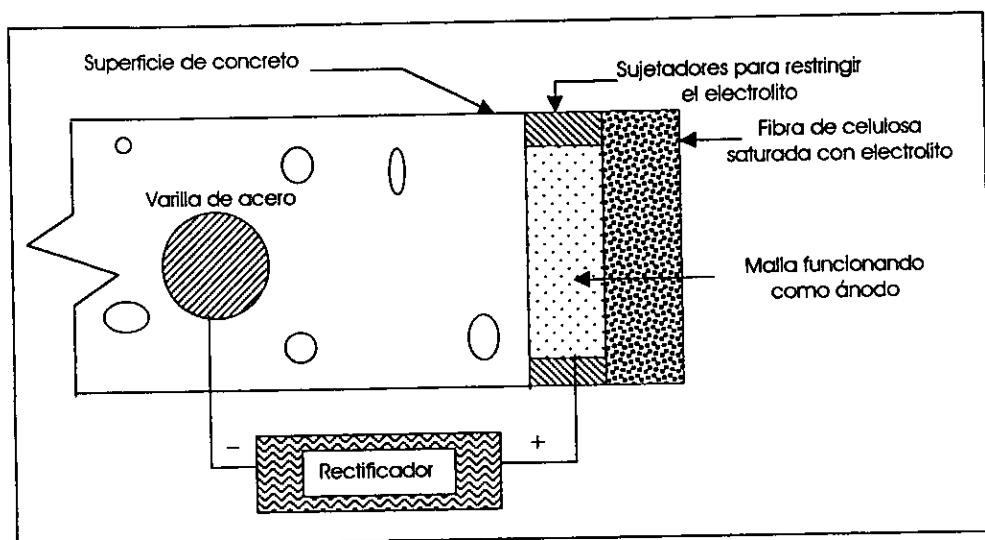


Fig. 1.6 Sistema de realcalinización electroquímica

Durante todo el tratamiento, el sistema anódico debe mantenerse húmedo, y el proceso debe ser monitoreado mediante lecturas de corriente y voltaje, para en caso de ser necesario ajustar la corriente para mantenerla en 1 Amper/m^2 de superficie de concreto.

Después de pocos días de tratamiento, se extraen corazones cilíndricos de los puntos de prueba previamente marcados. Los corazones son rociados con fenoltaleina como se explica en el apéndice, para determinar el grado de realcalinización.

Después del tratamiento, la instalación es desmantelada, siendo nuevamente la durabilidad una función de la naturaleza protectora del concreto circundante.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS GENERALES			
Autor	NORCURE Inc. ^{12,15}	J. Mietz ⁸	P.F.G. Banfill ¹⁷
Ánodo	Maila de acero o Titanio platinado	Titanio	Titanio
Cátodo	varilla	Varilla	Varilla
Electrolito	Na ₂ CO ₃ 0.7M	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
Densidad de corriente	1 A/m ²	0.8-2 A/m ²	1 A/m ²
Tiempo de tratamiento	< 8 Días	3 - 14 Días	3 - 7 Días
Voltaje aplicado	Entre 10 y 40V DC	?	?

Tabla 1.2 Especificaciones técnicas generales utilizadas en el tratamiento de rehabilitación por realcalinización electroquímica.

1.9. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

En los electrolitos acuosos, los aceptores de electrones que invariablemente están presentes son los iones H_3O^+ y el oxígeno disuelto, siendo las reacciones de reducción correspondientes:

- Para disoluciones ácidas



- Y para disoluciones alcalinas



Cuando el electrolito es fuertemente ácido, de acuerdo a lo anterior, el desprendimiento de hidrógeno es la reacción preferencial, pudiendo sufrir el metal de un fenómeno conocido como fragilización por hidrógeno. La adsorción átomos de hidrógeno sobre la superficie del metal es el primer paso en el desprendimiento electroquímico de hidrógeno. Los átomos adsorbidos pueden experimentar desorción a través de una reacción química o de una reacción electroquímica formando burbujas de hidrógeno, abandonando así la superficie metálica. Este forma de desorción no implica ningún problema. Sin embargo hay otro camino para que los átomos se alejen de la superficie. Al difundir hacia el interior del metal, el hidrógeno adsorbido genera un gradiente de concentración entre el interior y la superficie del metal. Que acelera el proceso difusivo.

Podría creerse que en un material policristalino los límites de grano serán los canales de irrigación para el hidrógeno que se difunde. Sin embargo, se ha encontrado que el coeficiente de difusión del hidrógeno es el mismo para el hierro policristalino que para el formado para un cristal único. Por tanto el hidrógeno debe difundirse a través de la red por difusión intersticial; La entrada de hidrógeno en la red cristalina origina un cambio de volumen; todo sucede como si algunos átomos se separasen un poco para acomodar el átomo de hidrógeno. Hoy día se sabe que el hidrógeno se acumula en las regiones en que se produce una deformación por compresión, y que no es necesario que la tensión se aplique desde el exterior, es decir también pueden ser de tipo residual. Cuanto mayor es la deformación de la red, mayor es la

concentración de hidrógeno. Se sabe que entre las imperfecciones de un metal quedan incluidos huecos de 100\AA , que son mayores que las dimensiones atómicas del hidrógeno, por lo que el hidrógeno absorbido encuentra su camino y se concentra en dicha imperfecciones. Al llegar a estas regiones, los átomos de hidrógeno absorbidos se comportan como si hubieran llegado a una superficie libre, transformándose en moléculas de hidrógeno, es decir, se produce un fenómeno de desorción química ($2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$). De esta forma empieza a desarrollarse dentro de los huecos una presión debida al hidrógeno. Los cálculos demuestran que estas presiones pueden llegar a ser enormes, tan grandes que el metal que rodea a los huecos llega a deformarse más allá de lo que corresponde a su límite elástico. Generando sitios potenciales de fractura.

CAPITULO II
DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

El presente trabajo pretende evaluar la efectividad del método de realcalinización en la rehabilitación de estructuras de concreto carbonatadas, para lo cual primeramente es indispensable contar con alguna estructura afectada por el proceso de carbonatación. Dado lo anterior se intenta carbonatar artificialmente probetas de concreto utilizando agua carbonatada en la elaboración y curado de las mismas.*

Con la finalidad de determinar el grado de deterioro de la varilla durante lo que sería la "carbonatación artificial", se selecciona una probeta para dar seguimiento al potencial electroquímico de la varilla a lo largo del periodo de curado.

Una vez finalizado el curado de las probetas, se evalúa el avance del frente de carbonatación. De presentar las probetas un avance considerable en el frente de carbonatación se selecciona alguna para ser sometida al tratamiento de realcalinización, de lo contrario se inicia la búsqueda de algún espécimen carbonatado naturalmente por exposición a la atmósfera.

Una vez seleccionado el espécimen, es sometido al tratamiento de realcalinización utilizando las condiciones operacionales recomendadas en la literatura (Tabla 1.2).

Con la finalidad de evaluar la efectividad del método se hace a lo largo del tratamiento un seguimiento tanto del potencial electroquímico de la varilla como de la malla; además se mide la velocidad de corrosión de la malla y finalmente el retroceso en el avance del frente de carbonatación.

Adicionalmente se realizan pruebas potenciodinámicas tanto para el cátodo como para el ánodo del sistema de realcalinización, con la finalidad de comprender su comportamiento durante el tratamiento y de establecer de ser necesario, de acuerdo a los resultados obtenidos en cuanto al retroceso del frente de carbonatación y velocidad de corrosión de la malla, las mejores condiciones de operación del sistema.

*El agua carbonatada es una disolución acuosa de CO_2 a 3.5 atmósferas.

2.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.2.1 Carbonatación artificial

Las probetas se fabricaron a partir de Cemento Tolteca Portland Puzolana Extra C-2 utilizando una relación agua/cemento igual a 0.48. Sus dimensiones fueron: 14cm de altura x 11cm de diámetro. Como se mencionó anteriormente se utilizó agua carbonatada en su elaboración y periodo de curado, el cual fue realizado por inmersión y tubo una duración de 14 días.

2.2.2 Realcalinización

Una vez seleccionado el espécimen, se procedió a realizar el tratamiento de realcalinización, para lo cual y de acuerdo la tabla 1.2 se fijaron las siguientes condiciones experimentales:

Intensidad de corriente	1 Amperes/m ² de superficie de concreto
Electrolito	Na ₂ CO ₃ 0.7M
Tiempo de tratamiento	192 horas

Tabla 2.1 Condiciones experimentales para la realcalinización.

2.2.3 Pruebas potenciodinámicas

Estas pruebas se realizaron empleando una velocidad de barrido de 60mV/seg en una solución de Na₂CO₃ 0.7M.

2.3 MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO

2.3.1 Carbonatación artificial

- ✓ 6 tubos de PVC de 11cm de diámetro x 14cm de altura.
- ✓ 6 varillas de acero corrugado 1018 [0.15-0.20%C, 0.60-0.90%Mn, 0.040%P, 0.050%S_{max}] de 3/8" de diámetro por 15cm de longitud.
- ✓ Cemento Portland puzolana extra C-2.
- ✓ Grava y arena.
- ✓ Agua carbonatada.
- ✓ Solución decapante de acero al carbón (Solución ácido clorhídrico agua 1:1 + 3.5g de Hexamethylentetramina).

2.3.2 Realcalinización

- ✓ Espécimen de concreto carbonatado.
- ✓ Malla de acero inoxidable 304 [0.08%C_{max}, 2%Mn_{max}, 1%Si_{max}, 16-18%Cr, 8-11%Ni].

Malla	Calibre	Diámetro(mm)	Hilos/pulg.	Hilos/cm	Abertura(mm)
40	31	0.254	40	16	0.38mm

- ✓ Rectificador AC/DC.
- ✓ Tela esponja 3M.*
- ✓ Solución decapante para acero inoxidable (Solución 30% ácido nítrico)
- ✓ Indicadores de pH: Fenolftaleína y Timolftaleína.

2.3.3 Pruebas potenciodinámicas

- ✓ Equipo Autotafel de ACM *instruments*.
- ✓ Electrodo de calomelanos.
- ✓ Electrodo de grafito.

* Este material de uso doméstico esta hecho a base de celulosa(90%Celulosa-10%Rayón). Resulta ser ideal para los fines del tratamiento, dado que la celulosa es insoluble en agua, ácidos diluidos, álcalis y solo se hidroliza con ácido concentrado. Pero su característica más atractiva es que absorbe 10 veces su propio peso, por lo que al ser acoplada sobre la superficie del espécimen y rociada posteriormente con el electrolito periódicamente, mantendrá constantemente saturado el concreto que absorberá por capilaridad el electrolito contenido en la tela esponja, lo cual cerrará el circuito eléctrico permitiendo así que se lleve a cabo el proceso de realcalinización

Tanto para el tratamiento de realcalinización como para las pruebas potenciodinámicas, se utiliza como electrolito una solución 0.7M de Na_2CO_3 . Además para el monitoreo de los potenciales se utiliza un multímetro de alta impedancia utilizando como electrodo de referencia el de calomel saturado o calomelanos.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.4.1 Carbonatación artificial

Se realiza la mezcla de acuerdo a la siguiente relación de volúmenes que es la recomendada($a/c=0.48$) para columnas y techos con una resistencia de hasta 250Kg/cm^2 :

	%Volumen
Grava	35.8
Arena	26.7
Agua carbonatada	11.9
Cemento	25.4

Tabla 2.2 Relación de volúmenes para concretos con $a/c=0.48$

Después de dos días se desmoldan las probetas para dar inicio al proceso de curado sumergiéndolas en una tina llena de agua carbonatada, donde han de permanecer por un periodo de 13 días. Una vez iniciado este periodo, se selecciona un espécimen que servirá para dar seguimiento a los cambios en el potencial electroquímico de la varilla. Las mediciones de potencial se realizan con ayuda del electrodo saturado de calomel y el multímetro de alta impedancia, conectando el polo positivo a la varilla(electrodo de trabajo) y el polo negativo al electrodo de calomel saturado(electrodo de referencia).

Una vez finalizado el periodo de curado se procede a fracturar uno de los especímenes para determinar el avance del frente de carbonatación (Apéndice).

De haber conseguido la carbonatación de los especímenes mediante esta técnica se procede aplicar la técnica de realcalinización, de no ser así se inicia la búsqueda de especímenes carbonatados naturalmente para ser sometidos al tratamiento de realcalinización.

2.4.2 Realcalinización

Una vez que se cuenta con un espécimen carbonatado ya sea natural o artificialmente, se procede a realizar un registro fotográfico de las condiciones iniciales de penetración del frente de carbonatación (Apéndice) que presenta el espécimen.

Posteriormente se instala el sistema de realcalinización como lo muestra la figura 2.1 registrando previamente el peso de la malla.

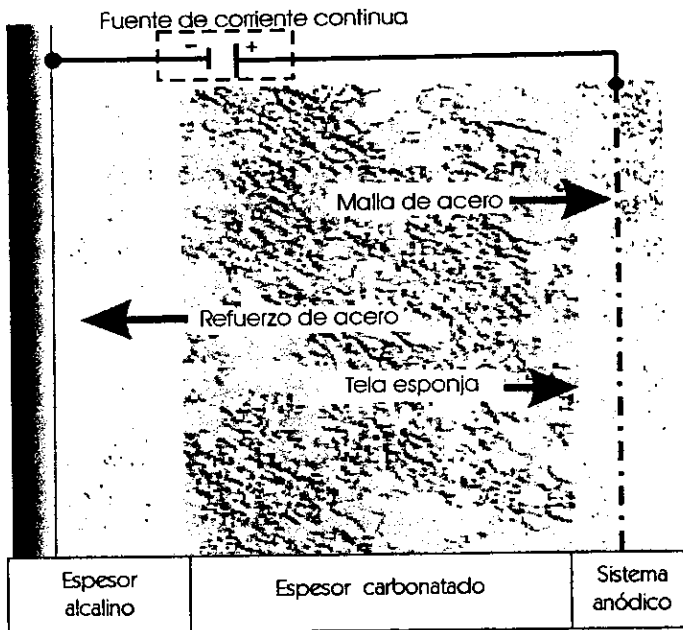


Fig. 2.1 Instalación del sistema de realcalinización

Una vez instalado el sistema, se aplica la corriente (Tabla 2.1), misma que ha de ser mantenida durante 8 días, dando así inicio, al tratamiento de realcalinización. A lo largo de este, cada 24 horas, el electrolito se rocía en la tela esponja con ayuda de un atomizador y se mide el potencial tanto de la varilla como de la malla vs. el electrodo saturado de calomelanos.

Al finalizar el tiempo de aplicación se procede a dismantelar el sistema anódico y a determinar la disminución en la profundidad del frente de carbonatación (Apéndice). Se hace un registro fotográfico de los resultados y se pesa nuevamente la malla de acero.

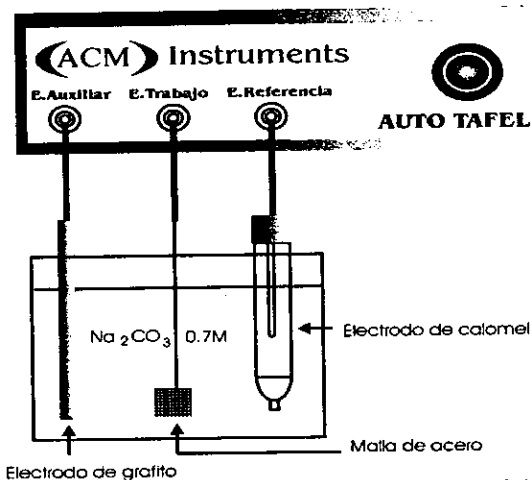
2.4.3 Pruebas potenciodinámicas

Se utilizan tres diferentes electrodos de trabajo, para generar las curvas que describan el comportamiento electroquímico de:

- ✓ Acero inoxidable 304 placa
- ✓ Acero inoxidable 304 malla y
- ✓ Acero 1018(varilla)

bajo las condiciones experimentales a las cuales se ha de realizar el tratamiento(Tabla 2.1) y a una velocidad de barrido de 60mV/seg.

La figura 2.2 muestra el arreglo de la celda y las conexiones que deben realizarse para generar las curvas con ayuda del Auto Tafel de ACM instruments.



CAPÍTULO III
RESULTADOS

3.1 CARBONATACIÓN ARTIFICIAL

Se elaboraron probetas de concreto con una relación agua/cemento=0.48 a partir de cemento Portland-Puzolana, utilizando agua carbonatada en su preparación y curado por inmersión, con la finalidad de acelerar el proceso de carbonatación, con resultados infructuosos dado que después de 13 días el frente de carbonatación era apenas perceptible al ensayo con los indicadores de pH; mientras que los potenciales de reposo tendían a alcanzar valores dentro de la zona de pasivación según el diagrama de Pourbaix.

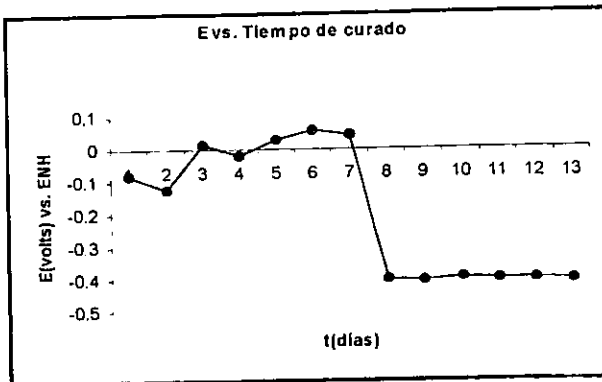


Figura 3.1 Potenciales de reposo de la varilla durante el curado de las probetas

Sin embargo realizando la medición del frente de carbonatación en probetas ya existentes utilizadas en proyectos anteriores encontramos una que arrojó los siguientes resultados:

		Indicador	Antes del tratamiento
Rango de pH	< 8.3	Fenolftaleína	1.89cm "Frente de carbonatación"
	8.3-10		1.61cm
Rango de pH	< 9.3	Timolftaleína	3.5cm
	9.3-10.5		No se presentó

Tabla 3.1 Perfil de pH's antes del tratamiento

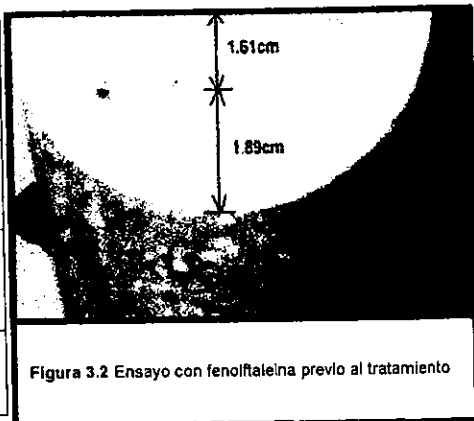


Figura 3.2 Ensayo con fenolftaleína previo al tratamiento

Por lo que este espécimen fue seleccionado para ser sometido al tratamiento de realcalinización.

Altura(cm)	13
Diámetro de la probeta(cm)	8
Área superficial(cm ²)	326.72
Longitud de la varilla(cm)	14.5

Tabla 3.2 Dimensiones de la probeta

3.2 REALCALINIZACIÓN

3.2.1 Seguimiento del potencial electroquímico.

A lo largo del tiempo que duró el tratamiento tomaron lecturas del potencial electroquímico tanto de la varilla como de la malla, con la finalidad de deducir la reacción de electrodo que se produce en ellos y de su estabilidad durante el tratamiento. A continuación se muestran los resultados tabulados y en forma gráfica.

Tiempo (días)		1	2	3	4	5	6	7	8
E (volts)	Malla vs. ESC	0.044	0.154	0.292	0.438	0.389	0.448	0.289	0.613
	Varilla vs. ESC	-2.712	-1.736	-1.562	-1.501	-1.547	-1.513	-1.641	-1.573
	Malla vs. ENH	0.288	0.398	0.536	0.682	0.633	0.692	0.533	0.857
	Varilla vs. ENH	-2.468	-1.492	-1.318	-1.257	-1.303	-1.269	-1.397	-1.329

Tabla 3.3 Potenciales generados durante la re-alcalinización vs. ESC y. ENH

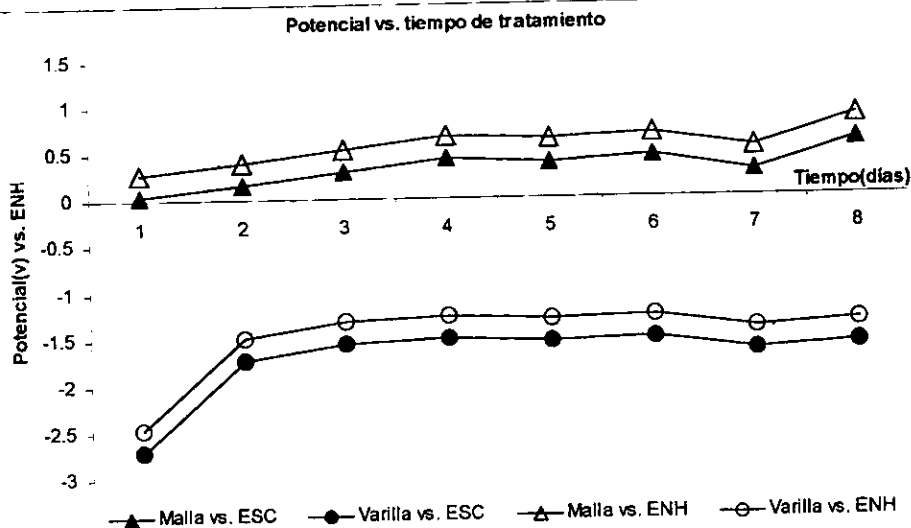


Figura 3.3 Seguimiento del potencial electroquímico tanto para la varilla como para la malla durante el tratamiento

3.2.2 Desmantelamiento del sistema anódico y determinación de la profundidad de carbonatación posterior al tratamiento.

Una vez finalizado el tratamiento, se procedió a desmantelar el sistema anódico (Figura 3.4), para posteriormente lavar a chorro de agua la superficie de la probeta, y determinar la profundidad del frente de carbonatación, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 3.4 y la figura 3.5.



Figura 3.4 Desmantelamiento del sistema anódico

Rango de pH		Indicador	Después del tratamiento
		< 8.3	Fenolftaleína
8.3-10	3.5cm		
< 9.3	Timolftaleína	3.5cm	
9.3-10.5		No se presentó	

Tabla 3.4 Perfil de pH's después del tratamiento

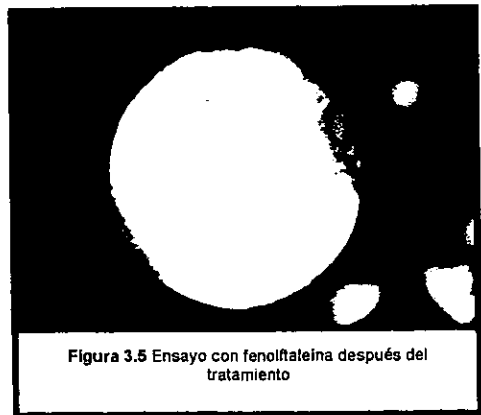


Figura 3.5 Ensayo con fenolftaleína después del tratamiento

3.2.3 Determinación de la velocidad de corrosión de la malla

Con la finalidad de determinar la velocidad de corrosión de la malla y su desempeño como ánodo semiinerte se realizó la medición de pérdida de peso después del tratamiento, obteniéndose los siguientes resultados:

Peso inicial(g)	41.7
Peso final(g)	28.7
V. de corrosión (g/día)	1.6
V de corrosión (µm/día)	2.7

Tabla 3.5 Velocidad de corrosión de la malla



Figura3.6 Productos de corrosión de la malla anódica*



Figura 3.7 Después del tratamiento la malla perdió 31% de su peso.

* Además de la herrumbre característica del proceso de corrosión, la malla presentaba un producto sólido ligeramente verde. Se ha reportado que este producto es una mezcla de $Fe(OH)_2$ y Fe_3O_4 que al contacto con el aire se torna negro(Fe_3O_4) y finalmente rojo [$Fe(OH)_3$].

3.3 PRUEBAS POTENCIODINÁMICAS

3.3.1 Curva de polarización potenciodinámica para acero inoxidable 304

Se generó la curva de polarización anódica del acero inoxidable 304 para electrodos de diferente geometría (malla y placa), con la finalidad de hacer constar que los resultados obtenidos para electrodos en forma de placa pueden ser extrapolados a electrodos en forma de malla, sin que la geometría tenga un efecto considerable sobre el comportamiento electroquímico del material, siendo esta situación de gran utilidad en la selección del material que ha de fungir como ánodo en el sistema y en el establecimiento de las condiciones óptimas de operación. A continuación se muestran los resultados obtenidos bajo las condiciones experimentales mencionadas anteriormente:

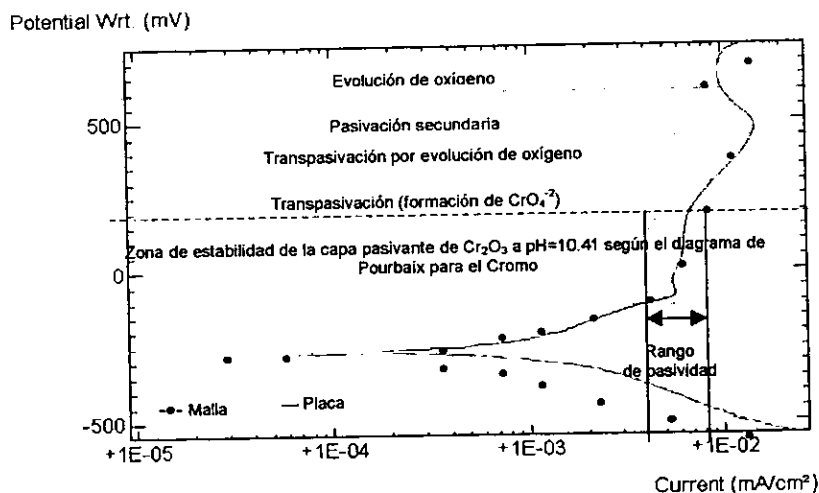


Figura 3.8 Curva de polarización anódica para acero inox. 304 malla y placa cilíndrica en una solución de [Na₂CO₃0.7M]

3.3.2 Curva de polarización potenciodinámica para acero 1018.

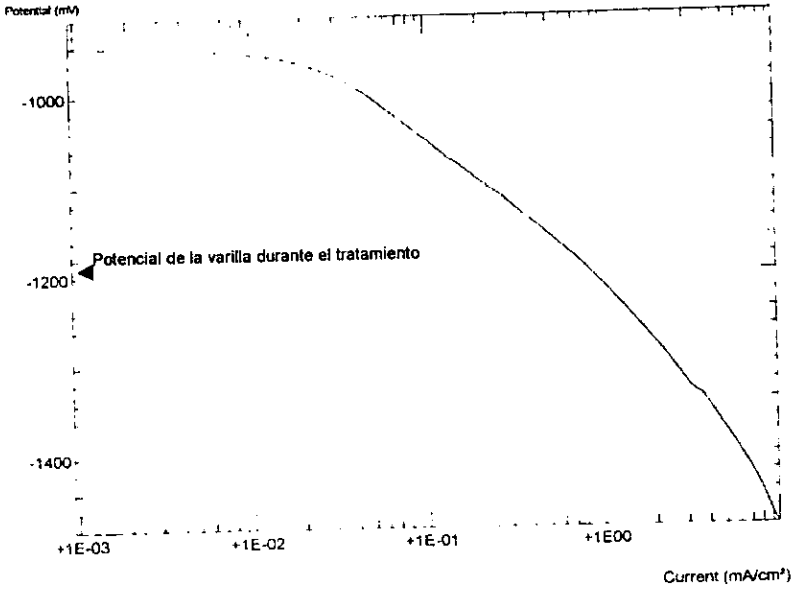


Figura 3.9 Curva de polarización catódica para la varilla de acero 1018 en Na₂CO₃ 0.7M pH=10.41

CAPÍTULO IV
ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARBONATACIÓN ARTIFICIAL

Con este tratamiento se intentó que la concentración de los iones OH^- en la solución de poro que inicialmente se encontraba entre 0.2M y 0.5M decreciera hasta un valor de 10^{-7} M. Este cambio en la concentración de las especies alcalinas debía reflejarse en un dramático descenso del pH desde un valor mayor que 13 hasta pH neutro. Sin embargo no fue así. De acuerdo a los resultados del ensayo para la determinación de la profundidad de carbonatación, el pH de las probetas al final del periodo de curado se encontró entre 8.3 y 10, es decir la concentración de las especies alcalinas no disminuyó hasta los niveles deseados. Por otro lado, según las lecturas de potencial electroquímico (figura 3.1), a tales valores de pH, la varilla mantuvo un estado de pasivación a lo largo del proceso de curado (figura 4.1); es decir, la velocidad de carbonatación fue muy baja, no alterando en ningún momento la condición de pasivación de la varilla, presentándose la carbonatación, tan solo a nivel superficial.

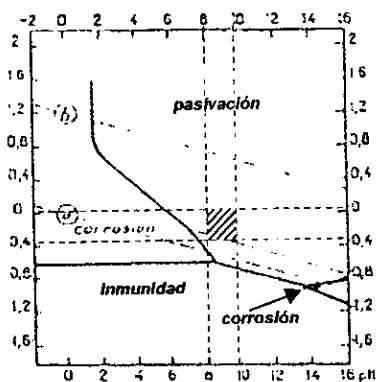


Figura 4.1 Zona de potenciales y pH's generados durante el curado de las probetas

Se utilizó agua carbonatada con la finalidad de que las especies disueltas en ella (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) reaccionaran con las especies alcalinas del concreto de acuerdo a las reacciones de neutralización listadas en la sección 1.2. La ausencia de carbonatación de los especímenes, encuentra una explicación en el hecho de que no obstante que se utilizó agua carbonatada en la elaboración y curado de las probetas, el experimento se realizó a presión

atmosférica, lo cual dio lugar a la disminución de la cantidad de CO_2 disuelta en agua, la cual es una función de la presión parcial de CO_2 , como es descrito por la ley de Henry:

$$[\text{CO}_2] = 0.032 \times P_{\text{CO}_2} \quad (4.1)$$

A consecuencia de lo anterior, la cantidad de ácido carbónico formada por la hidrólisis del CO_2 (Ec.4.2) disminuye junto con la concentración de protones en solución que son producto de la disociación del ácido débil (Ecns.4.3 y 4.4).

$$[\text{CO}_{2(\text{ac.})}] = 650[\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (4.2)$$



La concentración de iones H^+ presente en solución acuosa a presión atmosférica puede calcularse como sigue:

Balance de carga:

$$\text{H}^+ = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (4.5)$$

Balance de masa esta dado por:

$$C_T = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{ac.})}] \quad (4.6)$$

Donde C_T es la concentración total de carbono diluido, que de acuerdo a la ley de Henry y sabiendo que la concentración de CO_2 en la atmósfera es de 0.03% en volumen, conducirá a:

$C_T = 0.32 \times 3\text{E-}4 \times 1 = 9.6\text{-}5\text{M}$ distribuido en la solución formando las diferentes especies en equilibrio químico:

$$[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{ac.})}] = 9.6\text{E-}5\text{M} \quad (4.7)$$

Considerando que la solución resultante ha de ser ácida, podemos asumir que la concentración de iones OH^- es despreciable, y que los iones carbonato no existirán como tal, sino que se encontrarán protonados formando HCO_3^- y $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{ac.})}$, es decir:

$$[\text{OH}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0 \quad (4.8)$$

Sustituyendo la ecuación 4.8 en 4.5, se obtiene:

$$[H^+] = [HCO_3^-] \quad (4.9)$$

y al evaluar 4.9 en 4.7 se tiene que:

$$\begin{aligned} [H^+] + [H_2CO_{3(ac)}] &= 9.6E-5M \\ \Rightarrow [H_2CO_{3(ac)}] &= 9.6E-5 - [H^+] \end{aligned} \quad (4.10)$$

al sustituir 4.10 y 4.8 en 4.3, da como resultado:

$$\begin{aligned} 4.35E-7 &= [H^+] [HCO_3^-] / [H_2CO_{3(ac)}] \\ &= [H^+]^2 / [H_2CO_{3(ac)}] \\ &= [H^+]^2 / (9.6E-5 - [H^+]) \\ \Rightarrow -[H^+]^2 - 4.35E-7[H^+] + 4.176E-11 &= 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Resolviendo el polinomio 4.11, se tiene que:

$$[H^+] = [HCO_3^-] = \underline{6.25E-6} \Rightarrow pH = 5.2$$

Esta es una concentración muy pequeña de ácido si necesitamos neutralizar una solución de poro que contiene 0.35Moles por litro de iones OH^- . No obstante, termodinámicamente las reacciones de neutralización son posibles bajo estas condiciones, sin embargo el proceso de carbonatación es un proceso complejo en el que intervienen un número considerable de reacciones; cinéticamente es un proceso lento y silencioso. Empíricamente se ha encontrado que el espesor carbonatado x es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de exposición t , es decir:

$$x = k_c t^{0.5}$$

donde k_c es el coeficiente de carbonatación, el cual depende de las propiedades físicas del concreto y de las condiciones ambientales, específicamente de la duración de los periodos de lluvia de la región en donde se encuentre la estructura de concreto.

Para tener una idea de cuan lento es el proceso en condiciones naturales de exposición al CO_2 atmosférico, se ha encontrado que concretos con una relación agua/cemento igual a 0.5 y contenidos de cemento de medianos a altos, en condiciones interiores o protegidas de la

lluvia, presentan valores de K_c de hasta 3. Mientras que concretos de baja calidad con una relación agua/cemento entre 0.5 y 0.7, presentan valores entre 3 y 6. De tal manera, para un periodo de 50 años, para diferentes calidades de concreto, se tendrían los siguientes resultados:

$K_c=3$	$x=21.21\text{mm}$
$K_c=6$	$x=42.42\text{mm}$
$K_c=10$	$x=70\text{mm}$

En el caso de las probetas fabricadas en el laboratorio se utilizó una relación agua/cemento igual a 0.48 que es la convencionalmente utilizada, cuyo valor de K_c de acuerdo a lo mencionado en el párrafo anterior debe ser menor o igual a 3, lo cual de acuerdo a los resultados anteriores, es un indicador de su alta resistencia a la carbonatación, y de lo inapropiado que resultó ser este tipo de concreto, para el propósito del experimento.

Por otro lado, en condiciones naturales, el nivel de saturación de los poros de la pasta de cemento es un factor decisivo en la velocidad de carbonatación. El CO_2 permea el concreto más rápidamente en la fase gaseosa pero las reacciones de neutralización toman lugar en fase líquida. Así, Venuat¹¹ encontró que contenidos de humedad intermedios son los más peligrosos, como se ilustra en la figura 4.2.

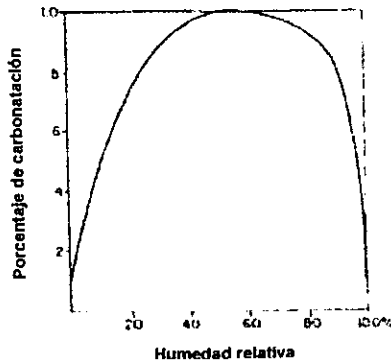


Figura 4.2 Grado de carbonatación como una función de la humedad relativa

Esto explica porque las probetas curadas por inmersión, es decir saturadas de humedad no alcanzaron un grado considerable de carbonatación. En un concreto completamente seco, el CO_2 , no puede reaccionar porque no existe agua en los poros; y en un concreto completamente saturado, el CO_2 debe disolverse primero en la solución de poro y difundir a través de los poros para alcanzar las especies alcalinas.

Cabe mencionar, que otros métodos han resultado ser más fructíferos con respecto a la posibilidad de acelerar el proceso de carbonatación en el laboratorio, aunque existe una controversia sobre el efecto de la concentración de CO_2 sobre la microestructura del concreto. Al parecer concentraciones elevadas de CO_2 inducen un incremento de la porosidad de concretos que contienen cemento escoria, humo sílico o simplemente contienen altas cantidades de cemento portland ordinario. Sin embargo, otros autores aseguran que concentraciones de CO_2 de entre 4 y 5% no alteran mucho el comportamiento. Verweck investigó como cambia la profundidad de carbonatación en función de la concentración de CO_2 , encontrando que concentraciones de CO_2 entre 3 y 5% aceleran grandemente la velocidad de carbonatación, y que valores mayores no incrementan considerablemente la velocidad de carbonatación. A este respecto Ho⁷ ha establecido que una semana a 4% de CO_2 equivale aproximadamente a un año de exposición natural.

En el párrafo anterior se expusieron las razones por las cuales las probetas fabricadas en el laboratorio no presentaron frente de carbonatación alguno después de haber sido elaboradas y curadas con agua carbonatada. Estas probetas dado su nulo deterioro y alta alcalinidad no fueron sometidas al tratamiento de realcalinización electroquímica.

Sin embargo la probeta existente en el laboratorio de la cual no se contaba con registro alguno acerca de su origen y composición, presentó una profundidad de carbonatación de 1.89cm de concreto carbonatado con un pH entre 8.3 y 9.3. Este frente de carbonatación, consecuencia

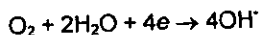
de las reacciones de neutralización y de carbonatación listadas en la sección 1.2, hicieron de este espécimen un buen candidato a ser sometido al tratamiento de realcalinización.

El grado de carbonatación de esta probeta no la coloca en una situación de alto riesgo inmediato, dado que la estructura se encuentra aún de dentro de lo que se conoce como periodo de iniciación.

4.2 REALCALINIZACIÓN

4.2.1 Tratamiento bajo las condiciones recomendadas en la literatura.

En gran medida el éxito del tratamiento depende de que se lleve a cabo la reacción correcta en el cátodo, es decir la reacción de reducción del agua, evitando que la evolución de hidrógeno pudiera fragilizar el refuerzo. Termodinámicamente se tiene que para la reacción de reducción del agua:



el potencial electroquímico esta dado por:

$$E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1.23 - 0.059\text{pH}$$

y que para la reacción de evolución de Hidrógeno:



el potencial electroquímico esta dado por:

$$E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.059\text{pH}$$

Por lo que si $\text{pH}=10.41$, entonces $E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ es igual a 0.61581V y $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ es igual a -0.61419V .

Tomando en cuenta que $\Delta G = -nFE$ en donde n es el número de electrones transferidos, E el potencial electroquímico de media celda y F la constante de Faraday, $\Delta G^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-} < 0 < \Delta G^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2}$.

De acuerdo a lo anterior, la evolución de hidrógeno no es favorecida al valor de pH establecido y sí la formación de iones OH^- . Según la curva de polarización catódica (Figura 4.4.), se esperaría que el potencial electroquímico de la varilla fuera igual a -1.9V , sin embargo el potencial de la varilla cambia desde -2.468 hasta -1.329 como consecuencia del cambio de pH en las cercanías del electrodo.

En cuanto a la reacción anódica, según los resultados de la tabla 3.3 y asumiendo que el pH de la solución en las inmediaciones de la malla es siempre de 10.41 , de acuerdo al diagrama de estabilidad termodinámica para el Cromo (Figura 4.3), a partir del 3er. día de tratamiento, el potencial electroquímico de la malla rebasa el límite de estabilidad de la capa pasivante de

óxido crómico, por lo que es a partir de este día cuando inicia el proceso de corrosión de la malla, que se atenúa al disminuir su área superficial y aumentar la densidad de corriente anódica. Lo cual finalmente deriva en una velocidad de corrosión de 1.6g/día(Tabla3.5).

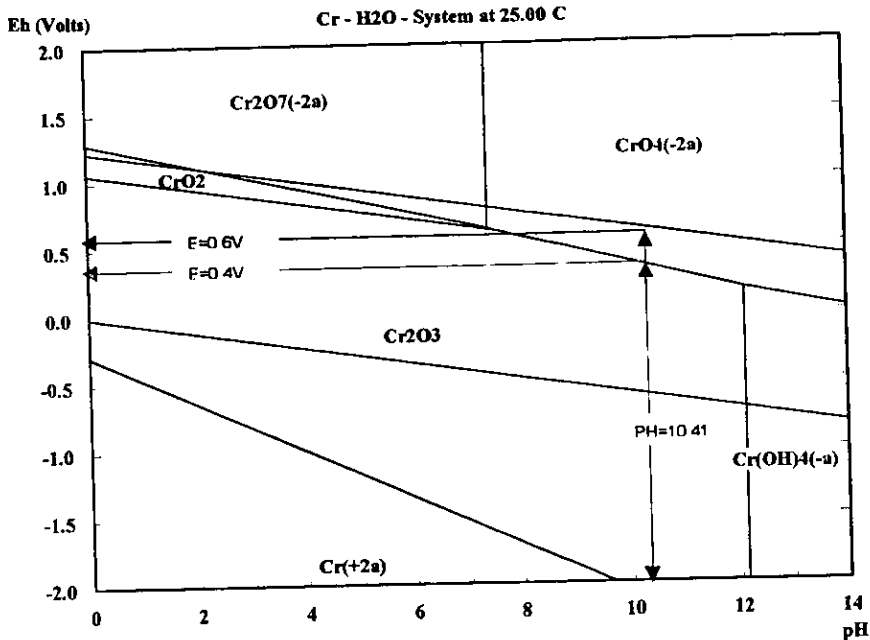


Figura 4.3 Diagrama de estabilidad termodinámica para el Cromo.

No obstante lo anterior se encontró como lo muestran la tabla 3.4 y la figura 3.5 que se obtuvo un retroceso dramático del frente de carbonatación. La pregunta ahora es: ¿Cómo fue posible la realcalinización, si la malla comenzó a disolverse a partir del tercer día de tratamiento? La respuesta está en el electrolito, que habiendo saturado el espécimen entro en equilibrio con los iones producidos en la varilla y con las demás especies iónicas, de tal forma que la concentración de iones OH^- en el equilibrio generó un pH entre 8.3 y 9.3. De tal forma podríamos decir que la realcalinización implica dos fenómenos cuando se utiliza un electrolito que se hidroliza:

1. Realcalinización química. Una vez saturado el espécimen con electrolito, al aumentar la temperatura y liberarse la humedad a través de los poros capilares del concreto los bicarbonatos y carbonatos de sodio cambian en su concentración e inclusive precipitan con la finalidad de mantener el equilibrio. Estas sales que precipitan, al volver a incrementarse el contenido de humedad del concreto, se hidrolizan produciendo iones OH^- lo cual mantiene alcalina la estructura y lejos de las condiciones que favorecen termodinámicamente el proceso de corrosión.

2. Realcalinización electroquímica. Dado el pH del electrolito resulta difícil separar y cuantificar el efecto de la realcalinización química y electroquímica sobre el pH del espécimen.

4.2.2 En busca de las mejores condiciones de aplicación del tratamiento.

De acuerdo a la figura 3.8, la corrosión de la malla puede evitarse utilizando una densidad de corriente anódica ubicada dentro del rango de estabilidad de la capa pasivante, que según esta curva de polarización anódica es de $4\text{E}-3\text{mA}$ a $8\text{E}-3\text{mA}$. Este intervalo de estabilidad no es muy evidente en esta curva dado que la velocidad de barrido utilizada ($60\text{mV}/\text{seg}$) no fue lo suficientemente lenta como para generar una curva con mayor resolución de los fenómenos electroquímicos que se presentan en el ánodo, sin embargo para definir dicho rango se recurrió al diagrama de Pourbaix para el cromo (Figura 4.3), localizando en este la zona de estabilidad termodinámica del Cr_2O_3 correspondiente a un pH de 10.41.

Como se puede apreciar en las figuras 3.6 y 3.7, así como en la tabla 3.3, la intensidad de corriente aplicada bajo las condiciones operativas recomendadas superaron por mucho las condiciones de ruptura de la capa pasivante. Esto no quiere decir que el sistema anódico sea inadecuado, sino que las condiciones operativas no resultaron ser las adecuadas.

Si se hubiese establecido el promedio de ambos límites de estabilidad (Figura 3.8) de la capa pasivante de óxido crómico ($j = 6\text{E}-3\text{mA}/\text{cm}^2$) como la densidad de corriente anódica, la

corriente que hubiese tenido que alimentarse al sistema hubiera sido de 4.999mA. De tal forma si sabemos que 96500 Coulombs son capaces de depositar o disolver un equivalente químico de cualquier sustancia, la cantidad de material disuelto de la malla bajo esta intensidad de corriente y un tiempo de aplicación de 8 días se calcula como sigue:

$$\frac{27.9g}{96500 A \cdot s} * (0.004999 * 691200) A \cdot s = 0.9g$$

por lo que la velocidad de corrosión se hubiese reducido considerablemente, siendo igual a $0.9g / 8\text{días} = 0.832g/\text{día}$ ó $0.125\mu/\text{día}$.

Tomando en cuenta que el área superficial de la vanilla es de 455cm^2 la intensidad de corriente propuesta derivaría en una densidad de corriente catódica igual a $1\text{E}-2$, que según la figura 3.10 ubica al proceso catódico en la zona de activación, es decir la velocidad del mismo disminuye drásticamente por lo que sería necesario aumentar el periodo de duración del tratamiento. Sin embargo podría utilizarse el límite superior de estabilidad de la capa pasivante, bajo la premisa de que la velocidad de corrosión de la malla aumentaría.

CONCLUSIONES

1. La realcalinización cuando se utiliza como electrolito una solución 0.7M de Na_2CO_3 , es una función de dos fenómenos, la realcalinización química por hidrólisis de la sal y la realcalinización electroquímica por formación de iones OH^- en la superficie del refuerzo de acero.
2. Es posible realcalinizar una estructura de concreto afectada por el proceso de carbonatación que se encuentre en la etapa de iniciación utilizando como electrolito una solución de Na_2CO_3 0.7M y como ánodo una malla de acero 304, siempre y cuando la densidad de corriente anódica se encuentre dentro del intervalo de $4\text{E-}3$ a $8\text{E-}3$ mA/cm^2 .
3. La metodología de evaluación de un sistema de realcalinización electroquímico debe incluir el estudio termodinámico y cinético de los procesos catódico y anódico que se presentaron en este proyecto con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de operación.

APÉNDICE

Determinación de la profundidad de carbonatación.

1.1 Objetivo.

Determinar el avance de la carbonatación en el hormigón por el método de vía húmeda con solución de indicadores ácido-base.^{19,23}

1.2 Definiciones.

La carbonatación es la reducción de la alcalinidad normal (pH entre 12-14) de hormigón por el efecto del CO₂ que difunde desde el ambiente que lo rodea. En presencia de humedad, el CO₂ reacciona con los álcalis (usualmente hidróxidos de calcio, sodio, y potasio), neutralizándolos para formar carbonatos disminuyendo el pH por debajo de 10.

1.3 Equipos y materiales

- Instrumentos de medición: escala milimétrica, vernier, etc.
- Herramientas para extracción de muestras: piquetas, taladros, etc.
- Material para limpieza superficial: brocha, trapos, etc.
- Solución indicadora ácido-base: fenolftaleína (1g fenolftaleína + 49g alcohol + 50g Agua) o timolftaleína (1g timolftaleína + 99g agua).

1.4 Procedimiento.

El diagrama de flujo se muestra en la figura A-1.

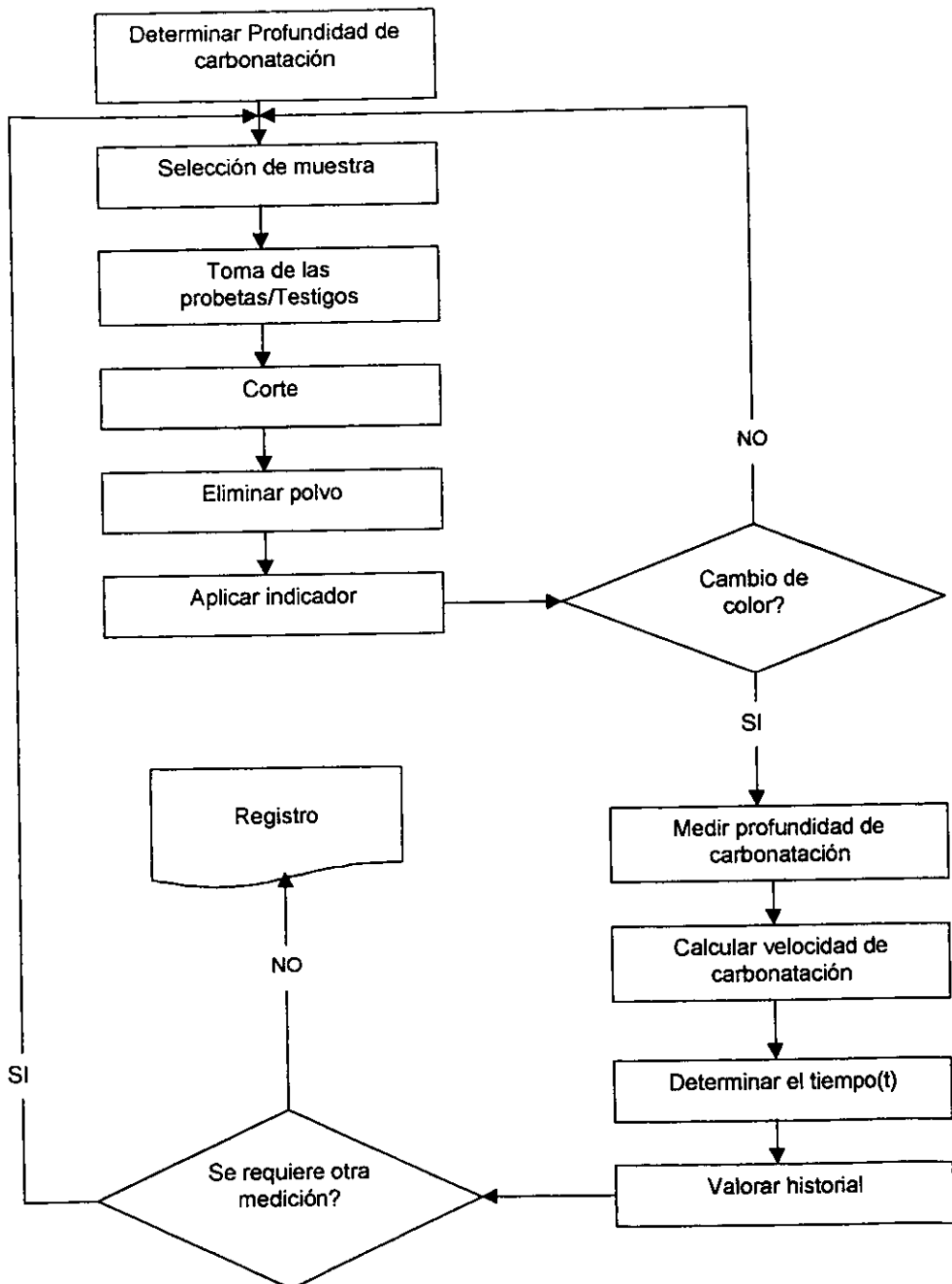


Figura A-1. Diagrama de flujo para la determinación de la profundidad en la carbonatación del concreto.

a. Toma de probetas testigo. La sección será un corte transversal donde un extremo corresponderá a la superficie expuesta a la atmósfera. La probeta/testigo puede ser cilíndrica o una porción extraída. El tiempo de exposición de la superficie a evaluar no podrá ser mayor de 15 minutos (fractura fresca).

En caso de que no pueda extraerse un testigo o porción, se procederá a taladrar una o varias secciones manual o mecánicamente hasta la profundidad de interés, dejando el lugar libre de material suelto y polvo, lo cual expondrá la superficie para el análisis.

b. Determinación de la profundidad de carbonatación. Una vez seleccionada la probeta y estando su superficie libre de polvo, se aplicará por atomización el indicador ácido base en forma uniforme.

Luego de la aplicación, antes de transcurridos 15 minutos, se efectuará la medición de la longitud (profundidad) de la zona incolora desde la superficie, determinándose con precisión los valores máximos/mínimos del frente incoloro y la media aritmética, de un mínimo de medición, en función del tamaño de la probeta. El procedimiento no debe tardar más de 15 minutos.

Deberá levantarse un registro preciso sobre la ubicación de las probetas/testigos, tonalidad visualizada, profundidad de carbonatación media e indicar explícitamente el tipo de indicador utilizado. Igualmente se efectuará un registro fotográfico donde sea pertinente.

1.5 Criterios de Evaluación.

a. Nivel de pH. En función del indicador ácido-base seleccionado se establecerá el pH del frente incoloro en la muestra.

La fenolftaleína es el indicador más comúnmente utilizado y su rango de viraje está entre 8.3 y

10. Varía su tonalidad de incoloro a violeta rojizo.

La timoftaleína es otro indicador que podría utilizarse, ya que su rango de viraje está entre pH 9.3 y pH 10.5. La figura A-2 muestra los indicadores, su rango de viraje y las especies predominantes.

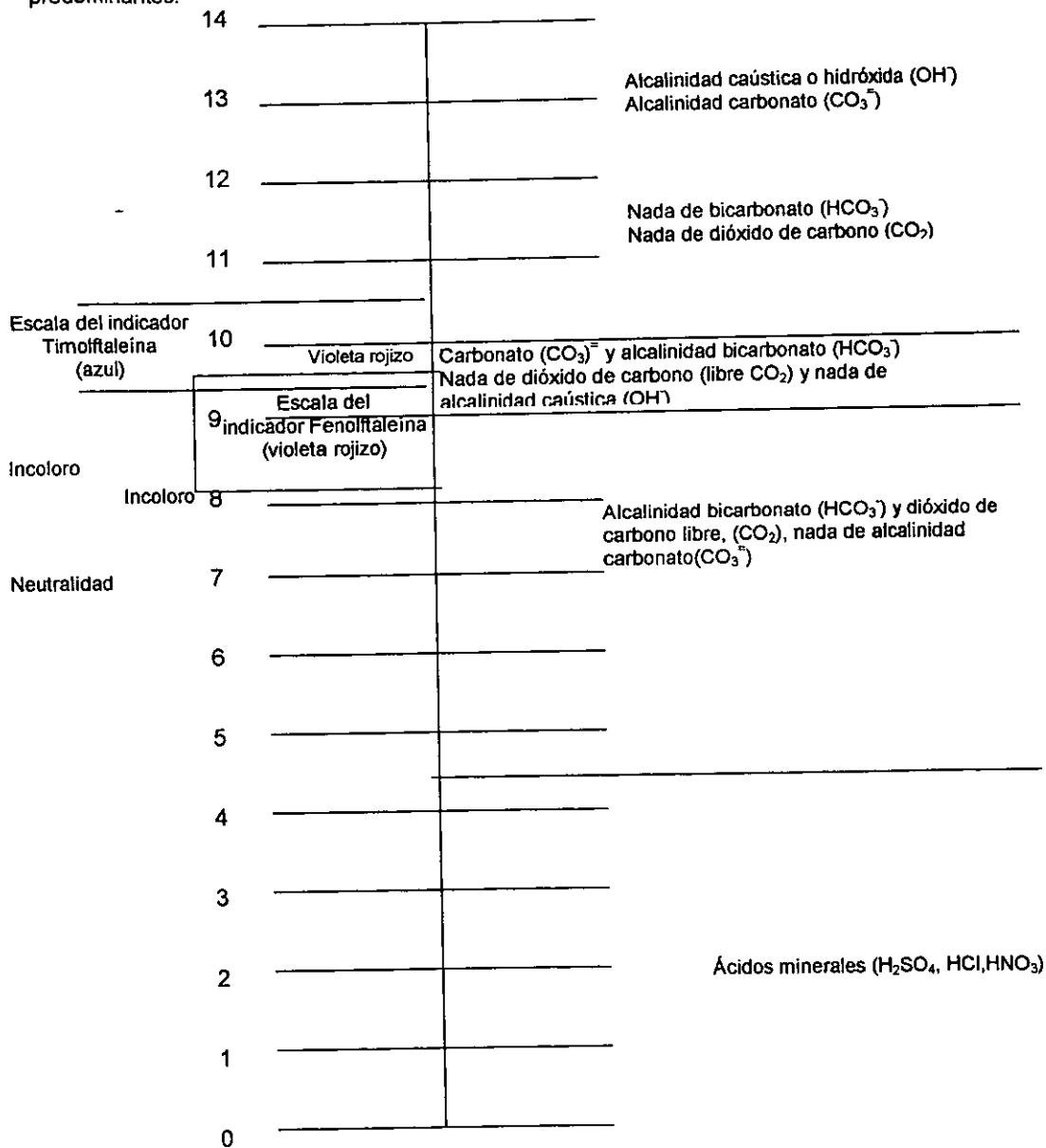


Figura A-2. Escala de pH que muestra los constituyentes que pueden existir y el rango de los indicadores

c. **Cálculo de la velocidad de carbonatación.** Uno de los modelos más sencillos que permite predecir la velocidad de carbonatación del concreto es la que relaciona la profundidad de carbonatación con la raíz cuadrada del tiempo de exposición.

$$X_{CO_2} = K_{CO_2} * \sqrt{t}$$

donde:

X_{CO_2} = Profundidad de carbonatación, mm

K_{CO_2} = Constante de carbonatación, mm·año^{-0.5}

Se calcula la constante K_{CO_2} de la primera determinación y el tiempo en que ocurrió la carbonatación. Se utiliza esa constante junto con la profundidad de carbonatación e_c y se determina en cuanto tiempo la carbonatación alcanzará a la varilla.

La representación gráfica de estos cálculos se muestra en la figura A-3.

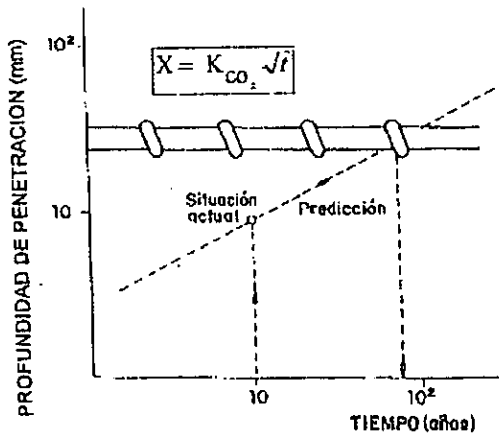


Figura A-3. Representación gráfica de la determinación del tiempo necesario para que la carbonatación alcance a la varilla.

Este modelo no debe ser aplicado directamente a estructuras con menos de 3 años de vida, en cuyo caso se recomienda dos o más medidas con un intervalo mínimo de 6 meses. Siempre es recomendable hacer más de una evaluación para aumentar la certeza de la información

ESTA TESIS NO SALI DE LA BIBLIOTECA

obtenida para poder predecir el comportamiento de la carbonatación, con un desfase de al menos 6 meses.

Adicionalmente, se ha indicado que valores de K_{CO_2} de 2 a $3\text{mm/año}^{0.5}$ (en función del recubrimiento) pueden ser considerados como indicativos de elevada resistencia a la carbonatación⁷, mientras que valores de $K_{CO_2} > 6\text{mm/año}^{0.5}$ indican concretos de muy baja resistencia.

BIBLIOGRAFÍA

1. ALONSO A, ANDRADE C. Life time of rebars in carbonated concrete. Madrid(España), Instituto de Ciencias de la Construcción "E. Torroja".
2. BABOR José A , Química General Moderna. México, Epoca, 4ª. Edición.
3. BOCKRIS Jhon O'm, Electroquímica Moderna. España, Reverté, 1980.
4. BORGES Castro Pedro, Corrosión en estructuras de concreto armado. México, IMCYC, 1998.
5. DEL LAGO R. Paulo, Manual para reparación, refuerzo y protección de las estructuras de concreto. México, IMCYC, 1992.
6. GENESCÁ Joan, Ávila Javier, Más allá de la herrumbre II(La lucha contra la corrosión). México, Fondo de cultura económica, México, 1997.
7. Ho, D.W.S. and Lewis, R.K.: Carbonation of concrete and its prediction. Cement and concrete research. Vol. 17. 1987. pp. 489-504
8. J.MIETZ & B. Isecke. Rehabilitation of Corrosion Induced Damage of Reinforced Concrete Structures by Electrochemical Protection Methods. p. 612
9. KOSMATKA H. Steven, Diseño y control de mezclas de concreto. México, IMCYC, 1992
10. K. TUUTTI, Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 469 pp, (1982).
11. M. Venuat, Relationship between Concrete Carbonation and the Corrosion of Reinforcement, Reventres CEFRAFOR-77, JTBT, October 1977.
12. Norcure Chloride Removal Systems inc. Realkalization Process Overview, www.norcure.com. Sep(1998): pp.3-4.
13. Ibid. Re-alkalization-Reports-Technical University.
14. Ibid. Hoover Buiding in London.
15. Ibid. Realkalization Report 3-Norsk Hydro Karmoy Sep(1998): p. 2.
16. ORTÍZ Alcocer Iván. Carbonatación de estructuras de concreto reforzado(Tesis). México, UNAM, 1994.

17. P.F.G. Banfill, Features of the mechanis of re-alkalisation and desatination treatments for reinforced concrete, International Conference on Corrosion Protection of Steel in Concrete, Sheffield, U.K., 24-28 July,(1994).
18. RESENDIZ Vega Victor, Efecto de los nitritos en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo en concreto (Tesis) México, UNAM, 1995.
19. Rilem CPC-18: Measurement of hardened concrete carbonation depth Materials and structures, vol. 21, No. 126, 1988.
20. ROSENBER Arnold, W. R. Grace and Co. Mechanisms of corrosin of steel in concrete.
21. SECOFI. Nom-c-2-1986. México, Dirección General de Normas, 1986
22. TIBURCIO Gaona Citalli, Evaluación electroquímica del proceso de corrosion en el sistema acero-concreto protegido catódicamente(Tesis). México, UNAM, 1996.
23. UNE 112-011-94: Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio. Norma española.