

00574<sup>3</sup>



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DETERIORO DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO ARMADO EN AMBIENTE MARINO:  
EFECTO DEL MEDIO DE EXPOSICIÓN

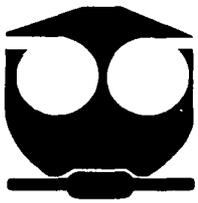
TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN METALURGIA

PRESENTA:

MIGUEL RAMÓN SOSA BAZ

ASESOR: DR. TEZOSOMOC PÉREZ LÓPEZ



MÉXICO, D. F.

Permiso a la Dirección General de Bibliotecas de UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: MIGUEL RAMÓN SOSA BAZ

FECHA: 14/ENERO/2003

FIRMA: Ricardo Orozco Cruz

2003

A

TESIS CON  
TALLA 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    | Dr. Joan Genescá Llongueras.   |
| Vocal         | Dr. Pedro Castro Borgues.      |
| Secretario    | Dr. Germán Orozco Gamboa.      |
| 1er. Suplente | M. en C. Verónica Ayala Román. |
| 2do. Suplente | Dr. Andrés Torres Acosta.      |

**Sitio donde se desarrolló el tema de Tesis:**

Laboratorio de Corrosión del Programa de Corrosión del Golfo de México,  
de la Universidad Autónoma de Campeche.

**Asesor del tema:**

Dr. Tezozomoc Pérez López.

**Sustentante:**

Q.F.B. Miguel Ramón Sosa Baz.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**DEDICO ESTE TRABAJO A:**

A mi hijo  
**FERNANDO MIGUEL**

A mi esposa  
**LISSETE DEL CARMEN .**

A mis padres  
**MARIA Y MIGUEL RAMÓN**

A mis hermanos  
**JOSE DOLORES, TERESITA DEL JESUS Y DELMI DEL  
CARMEN**

A mi cuate:  
**LUIS ROMÁN DZIB PEREZ**

**QUIENES CON SU APOYO Y CONFIANZA ME HAN AYUDADO  
A SUPERAR Y ALCANZAR MIS PROPOSITOS; Y TAMBIEN LE  
DOY GRACIAS A DIOS POR BRINDARME TODAS LAS  
FACILIDADES PARA TERMINAR CON BIEN MIS ESTUDIOS.**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

C

## **AGRADECIMIENTOS**

Ante todo a mi asesor:

**Dr. TEZOSOMOC PÉREZ LÓPEZ**

A quien agradezco de corazón su apoyo incondicional

**También a todas las personas e instituciones que han participado en mi formación personal, académica y profesional.**

**A la Facultad de Química de la UNAM.**

**Al Programa de Corrosión del Golfo de México, de la Universidad Autónoma de Campeche.**

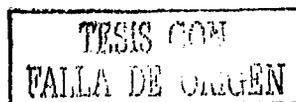
**A los integrantes del jurado por sus valiosas aportaciones a este trabajo.**

**Al Dr. Juan José Carpio Pérez.**

**A la Dra. Patricia Quintana de Cinvestav-IPN, Unidad Mérida.**

**A Carlos E. Rosado, Jorge A. González, Narciso A. González, Claudio López, Mary Carmen, Don Felipe, Alba, y a todos los que de alguna manera intervinieron en la realización de este trabajo.**

**A TODO ELLOS POR SU AMISTAD Y COMPRENSIÓN MUCHAS GRACIAS**



# ÍNDICE.

|   | Pág.     |
|---|----------|
| Lista de tablas.  | 1        |
| Lista de figuras.   | 2        |
| Resumen.  | 4        |
| <b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.</b>  | <b>5</b> |
| 1.1. Objetivo general.  | 7        |
| 1.2. Objetivos particulares.  | 7        |
| 1.3. Hipótesis.   | 7        |
| <b>CAPÍTULO II. GENERALIDADES.</b>                                      | <b>8</b> |
| 2.1. Fundamentos de corrosión.  | 8        |
| 2.1.1. Clasificación de la corrosión.                                   | 9        |
| 2.1.2. Corrosión electroquímica.  | 9        |
| 2.1.3. Potencial electroquímico.  | 10       |
| 2.1.4. Diagrama de Pourbaix (E vs pH).                                  | 12       |
| 2.1.5. Cinética de la corrosión.  | 13       |
| 2.1.6. Doble capa eléctrica.  | 16       |
| 2.2. El concreto armado como material estructural.                      | 18       |
| 2.2.1. Acero de refuerzo.   | 18       |
| 2.2.2. Cemento.   | 18       |
| 2.2.3. Agregados.   | 20       |
| 2.2.4. Relación agua/cemento (a/c).                                     | 20       |
| 2.2.5. Fraguado.  | 21       |
| 2.2.6. Curado.  | 21       |
| 2.2.7. Hidratación del cemento Portland.                                | 21       |
| 2.2.7.1. Silicato de calcio hidratado.                                  | 22       |
| 2.2.7.2. Aluminato tricálcico hidratado y la acción del yeso.           | 23       |
| 2.2.8. Estructura de la pasta de cemento hidratada.                     | 24       |
| 2.2.9. Poros en la pasta de cemento hidratada.                          | 24       |
| 2.3. Deterioro del concreto por reacciones químicas.                    | 26       |
| 2.3.1. Hidrólisis de los componentes de la pasta de cemento.            | 26       |
| 2.3.2. Reacciones de intercambio de cationes.                           | 27       |
| 2.3.2.1. Formación de sales de calcio solubles.                         | 27       |
| 2.3.2.2. Formación de sales insolubles y de calcio no expansivo.        | 28       |
| 2.3.2.3. Ataque químico por soluciones que contienen sales de magnesio. | 28       |
| 2.3.3. Reacciones que involucran la formación de productos expansivos.  | 28       |
| 2.3.3.1. Ataque por sulfatos.   | 28       |
| 2.3.3.2. Reacción álcali-agregado.                                      | 29       |
| 2.3.3.3. Hidratación de cristales de MgO y CaO.                         | 30       |
| 2.3.3.4. Corrosión del acero de refuerzo en el concreto.                | 30       |
| 2.4. Mecanismos de corrosión en estructuras de concreto armado.         | 32       |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| 2.4.1.      | Efectos de la corrosión en el concreto armado.  | 33 |
| 2.4.2.      | Factores que causan y aceleran la corrosión del acero de refuerzo.                        | 34 |
| 2.4.3.      | Carbonatación.  | 34 |
| 2.4.4.      | Cloruros.   | 35 |
| 2.4.5.      | Contenido de cemento.   | 36 |
| 2.4.6.      | Dosificación del Concreto.  | 36 |
| 2.4.7.      | Compacidad y homogeneidad.  | 36 |
| 2.4.8.      | Espesor del recubrimiento.  | 37 |
| 2.4.9.      | Efecto del oxígeno.   | 37 |
| 2.4.10.     | Humedad ambiental.  | 38 |
| 2.4.11.     | Temperatura.  | 39 |
| 2.4.12.     | Proporción de cloruros.   | 39 |
| <b>2.5.</b> | <b>Técnicas instrumentales para la evaluación del concreto armado.</b>                    | 41 |
| 2.5.1.      | Microscopia electrónica de barrido.   | 41 |
| 2.5.2.      | Difracción de rayos X.  | 43 |
| <b>2.6.</b> | <b>Técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión del acero de refuerzo.</b> | 45 |
| 2.6.1.      | Potencial de corrosión.   | 45 |
| 2.6.2.      | Espectroscopia de impedancia electroquímica.  | 46 |
| 2.6.2.1.    | Diagrama de Nyquist.  | 47 |
| 2.6.2.2.    | Diagrama de Bode.   | 48 |
| 2.6.2.3.    | Concepto de circuito eléctrico equivalente.   | 49 |

### **CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.** 52

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| <b>3.1.</b> | <b>Características de fabricación de los especímenes de concreto.</b> | 52 |
| 3.1.1.      | Cemento.  | 52 |
| 3.1.2.      | Agregados.  | 52 |
| 3.1.3.      | Acero de refuerzo.  | 52 |
| 3.1.4.      | Relación agua/cemento (a/c).  | 53 |
| 3.1.5.      | Medio de exposición.  | 53 |
| <b>3.2.</b> | <b>Elaboración de las probetas de concreto reforzado.</b>             | 55 |
| <b>3.3.</b> | <b>Determinación de la profundidad de carbonatación.</b>              | 55 |
| <b>3.4.</b> | <b>Evaluación microestructural.</b>                                   | 56 |
| 3.4.1.      | Microscopia electrónica de barrido (MEB).                             | 57 |
| 3.4.2.      | Difracción de rayos X (DRX).  | 58 |
| <b>3.5.</b> | <b>Mediciones electroquímicas.</b>                                    | 59 |

### **CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.** 61

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| <b>4.1.</b> | <b>Determinación de la profundidad de carbonatación.</b>                                      | 61 |
| <b>4.2.</b> | <b>Comportamiento microestructural.</b>   | 63 |
| 4.2.1.      | Microscopia electrónica de barrido (MEB).   | 63 |
| 4.2.1.1.    | Interfase medio de exposición-concreto.   | 63 |
| 4.2.1.2.    | Interfase concreto-acero de refuerzo.   | 70 |
| 4.2.2.      | Difracción de rayos X (DRX).  | 79 |
| 4.2.2.1.    | Cuarzo (SiO <sub>2</sub> ).   | 79 |
| 4.2.2.2.    | Anortita/Microcline (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O/KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ). | 80 |
| 4.2.2.3.    | Calcita (CaCO <sub>3</sub> ).   | 81 |

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| 4.2.2.4.    | Aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ).  | 82        |
| 4.2.2.5.    | Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ).                              | 83        |
| 4.2.2.6.    | Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).                                   | 84        |
| <b>4.3.</b> | <b>Comportamiento electroquímico.</b>                                   | <b>86</b> |
| 4.3.1.      | Potencial de Corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).                           | 86        |
| 4.3.2.      | Espectroscopia de impedancia electroquímica.                            | 87        |
| 4.3.2.1.    | Diagrama de Nyquist.  | 87        |
| 4.3.2.2.    | Circuito Eléctrico Equivalente.   | 89        |
| 4.3.2.3.    | Frecuencia.   | 92        |
| 4.3.2.4.    | Capacitancia.   | 93        |
| 4.3.2.5.    | Resistencia del electrolito.  | 94        |
| 4.3.2.6.    | Resistencia I.  | 95        |
| 4.3.2.7.    | Velocidad de Corrosión del Acero de Refuerzo ( $i_{\text{corr}}$ ).     | 97        |
| 4.3.3.      | Relación electroquímica con la $i_{\text{corr}}$ del acero de refuerzo. | 98        |
| 4.3.3.1.    | Velocidad de corrosión vs resistencia del electrolito.                  | 98        |
| 4.3.3.2.    | Velocidad de corrosión vs la resistencia de la película óxido.          | 99        |
| 4.3.3.3.    | Velocidad de corrosión vs potencial de corrosión.                       | 100       |

**CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.** 101

**Sugerencias.** 102

**Bibliografía.** 103

**Anexo A. Listado de los resultados de DRX presentados en gráficas.** 107

**Anexo B. Listado de los resultados electroquímicos presentados en gráficas.** 108

G

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## LISTA DE TABLAS.

|  | Pág. |
|--|------|
| Tabla 1. Posiciones de algunos metales en cuanto a la energía requerida para convertir sus minerales en metales. | 8    |
| Tabla 2. Serie de Fuerza Electromotriz.  | 11   |
| Tabla 3. Componentes primarios del cemento Portland.   | 19   |
| Tabla 4. Límites de composición aproximados para cemento Portland.   | 19   |
| Tabla 5. Compuestos de un cemento Portland normal.   | 19   |
| Tabla 6. El cemento Portland en base en la especificación de la ASTM C 150.                                      | 20   |
| Tabla 7. Reacciones de hidratación del cemento Portland.   | 22   |
| Tabla 8. Predicción de la corrosión en función de la resistividad.   | 39   |
| Tabla 9. Valores críticos de cloruros en concretos reforzados.   | 39   |
| Tabla 10. Criterio para medir el potencial de corrosión del acero de refuerzo en concreto.                       | 46   |
| Tabla 11. Criterio para velocidad de corrosión.  | 47   |
| Tabla 12. Composición química del cemento Portland Tipo I (% en peso de cemento).                                | 52   |
| Tabla 13. Constituyentes principales del agua de mar.  | 54   |
| Tabla 14. Características de la mezcla de las probetas de concreto reforzado.                                    | 55   |
| Tabla 15. Resultados de DRX. Atmósfera (ATM).  | 107  |
| Tabla 16. Resultados de DRX. Ciclos Atmósfera-Inmersión en agua de mar (HS).                                     | 107  |
| Tabla 17. Resultados de DRX. Inmersión permanente en agua de mar (INM).  | 107  |
| Tabla 18. Resultados de $E_{corr}$ y EIE. Atmósfera (ATM).   | 108  |
| Tabla 19. Resultados de $E_{corr}$ y EIE. Atmósfera-Inmersión en agua de mar (HS).                               | 109  |
| Tabla 20. Resultados de $E_{corr}$ y EIE. Inmersión permanente en agua de mar (INM).                             | 110  |





## LISTA DE FIGURAS.

|  | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Representación esquemática del proceso total de un metal.  | 8    |
| Figura 2. Flujo convencional de la corriente eléctrica y de electrones en una celda de corrosión.  | 10   |
| Figura 3. Diagrama de Pourbaix.  | 13   |
| Figura 4. Equilibrio entre las reacciones anódicas y catódicas.  | 14   |
| Figura 5. Respuesta a la polarización de un sistema electroquímico.  | 15   |
| Figura 6. Curva de polarización.   | 16   |
| Figura 7. Representación de la doble capa eléctrica.   | 17   |
| Figura 8. Efecto de la relación agua/cemento sobre la permeabilidad del concreto.  | 21   |
| Figura 9. Tipos de poros encontrados en el concreto (según Setzer).  | 25   |
| Figura 10. Tiempo de vida útil de una estructura de concreto (modelo de Tuutti).   | 31   |
| Figura 11. Ilustración esquemática de la corrosión del acero de refuerzo.  | 32   |
| Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el hierro.  | 33   |
| Figura 13. (a) poro seco, (b) poro saturado y (c) poro parcialmente lleno de agua.   | 34   |
| Figura 14. Mecanismo de corrosión por picadura.  | 35   |
| Figura 15. Bombardeo de un haz de electrones $e$ sobre una muestra.  | 42   |
| Figura 16. Representación del proceso físico, mediante el cual se produce $e_1$ , $e_2$ y RX.  | 43   |
| Figura 17. Esquema de la medición del potencial de corrosión.  | 45   |
| Figura 18. Diagrama de Nyquist.  | 47   |
| Figura 19. Difusión de Warburg.  | 48   |
| Figura 20. Diagrama de Bode.   | 48   |
| Figura 21. a) Esquema de una reacción electroquímica, b) Circuito equivalente de Randles de un sistema sencillo y controlado por activación. | 49   |
| Figura 22. Modelo de McCarter y Brousseau.   | 50   |
| Figura 23. Modelo de Christensen.  | 50   |
| Figura 24. Modelo de Gu.   | 51   |
| Figura 25. Modelo validado por Raharinaivo.  | 51   |
| Figura 26. Preparación del acero de refuerzo.  | 53   |
| Figura 27. Diseño de las probetas de concreto de refuerzo.   | 55   |
| Figura 28. Proceso de fractura del concreto reforzado.   | 56   |
| Figura 29. Aplicación de solución indicadora para carbonatación.   | 56   |
| Figura 30. Microscopio electrónico de barrido.   | 57   |
| Figura 31. Obtención de muestras de concreto reforzado y área de análisis por MEB.   | 57   |
| Figura 32. Difractómetro.  | 58   |
| Figura 33. Obtención de las muestras de concreto para analizar por DRX.  | 58   |
| Figura 34. Aspecto físico que presentan las probetas expuestas al agua de mar y a la atmósfera.  | 59   |
| Figura 35. Esquema empleado en el laboratorio para realizar las pruebas electroquímicas.   | 60   |
| Figura 36. Análisis del frente de carbonatación.   | 61   |
| Figura 37. Patrones característicos de los vientos a escala sinóptica en el Golfo de México.   | 62   |
| Figura 38. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: atmosférica (ATM). Contorno superficial del concreto reforzado.                           | 63   |
| Figura 39. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: humedecido-secado (HS). Contorno superficial del concreto reforzado.                      | 64   |



|  |     |
|--|-----|
| Figura 40. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: inmersión permanente en agua de mar (INM). Contorno superficial del concreto reforzado. | 65  |
| Figura 41. Mapeo de calcio por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.   | 66  |
| Figura 42. Mapeo del oxígeno por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.   | 66  |
| Figura 43. Mapeo del cloro por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.   | 67  |
| Figura 44. Mapeo de sodio por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.  | 67  |
| Figura 45. Mapeo del magnesio por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.  | 69  |
| Figura 46. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: atmósfera (ATM). Interfase concreto-acero de refuerzo.                                  | 71  |
| Figura 47. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: humedecido-secado (HS). Interfase concreto-acero de refuerzo.                           | 72  |
| Figura 48. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: inmersión permanente en agua de mar (INM). Interfase concreto-acero de refuerzo.        | 73  |
| Figura 49. Mapeo del calcio por MEB. Interfase concreto-acero de refuerzo.   | 74  |
| Figura 50. Mapeo del oxígeno por MEB. Interfase concreto-acero de refuerzo.  | 75  |
| Figura 51. Mapeo del cloro por MEB. Interfase concreto-acero de refuerzo.  | 75  |
| Figura 52. Mapeo del hierro por MEB. Interfase concreto-acero de refuerzo.   | 76  |
| Figura 53. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: Atmosférica (ATM). Interfase concreto-acero de refuerzo.                                | 77  |
| Figura 54. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: Humedecido-secado (HS). Interfase concreto-acero de refuerzo.                           | 77  |
| Figura 55. Mapeo de elementos por MEB. Inmersión (INM). Interfase concreto-acero de refuerzo.  | 78  |
| Figura 56. Cuarzo.   | 79  |
| Figura 57. Anortita/Microcline.  | 80  |
| Figura 58. Calcita.  | 81  |
| Figura 59. Aragonita.  | 82  |
| Figura 60. Dolomita.   | 83  |
| Figura 61. Brucita.  | 84  |
| Figura 62. Potencial de corrosión del acero de refuerzo.   | 86  |
| Figura 63. Diagrama de Nyquist de las probetas expuesta a la ATM.  | 87  |
| Figura 64. Diagrama de Nyquist de las probetas expuestas a ciclos de HS.   | 88  |
| Figura 65. Diagrama de Nyquist de las probetas expuestas a INM.  | 88  |
| Figura 66. CEE usado para ajustar los datos experimentales.  | 90  |
| Figura 67. (I) CEE propuestos y (II) representación al sistema concreto-refuerzo.  | 90  |
| Figura 68. Representación de los elementos en el diagrama de Nyquist.  | 91  |
| Figura 69. Frecuencia 1.   | 92  |
| Figura 70. Frecuencia 2.   | 93  |
| Figura 71. Capacitancia 1.   | 93  |
| Figura 72. Capacitancia 2.   | 94  |
| Figura 73. Resistencia del electrolito.  | 94  |
| Figura 74. Resistencia 1.  | 96  |
| Figura 75. Velocidad de corrosión del acero de refuerzo.   | 97  |
| Figura 76. Velocidad de corrosión vs resistencia del electrolito.  | 98  |
| Figura 77. Velocidad de corrosión vs. la resistencia de la película óxido.   | 99  |
| Figura 78. Velocidad de corrosión vs potencial de corrosión.   | 100 |



## RESUMEN.

En el presente trabajo se estudió la influencia de tres microclimas sobre estructuras de concreto armado en un ambiente marino. El trabajo experimental consistió en determinar el frente de carbonatación del concreto; analizar el comportamiento microestructural del contorno superficial del concreto e interfase concreto-acero, mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X; y por último caracterizar el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo, empleando las técnicas de potencial de corrosión y espectroscopia de impedancia electroquímica. De los resultados obtenidos se descartó el proceso de carbonatación, siendo en este caso los cloruros el que afectó la estabilidad electroquímica del acero de refuerzo en las probetas expuestas a humedecido-secado e inmersión en agua de mar, a excepción de las probetas expuestas a la atmósfera tal y como se comprobó con los resultados electroquímicos. También se observó la acumulación de magnesio en el contorno superficial de las probetas expuestas al agua de mar, relacionado con los compuestos de brucita y dolomita. Un comportamiento particular fue el microclima de humedecido-secado, debido a la inestabilidad electroquímica que presentó, relacionado al proceso de pasivación-despasivación del acero de refuerzo como consecuencia del efecto barrera que produce la difusión de productos de corrosión a la pasta de concreto, limitando el ingreso de cloruros y oxígeno a la interfase concreto-acero. Con base en estos resultados se llegó a la conclusión que a 1325 días de exposición el microclima que más influye en el deterioro de las probetas de concreto armado es la de humedecido-secado.





## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

El hormigón (concreto) ha alcanzado importancia como material estructural debido a que puede adaptarse fácilmente a una gran variedad de moldes, adquiriendo formas arbitrarias, de dimensiones variables, gracias a su consistencia plástica en estado fresco. Las propiedades del hormigón dependen en gran medida de la calidad y proporciones de los componentes en la mezcla, y de las condiciones de humedad y temperatura, durante los procesos de fabricación y de fraguado.

El hormigón es sumamente resistente a la compresión, pero extremadamente frágil y débil a la tracción. Para aprovechar sus propiedades y superar sus limitaciones, en estructuras se utiliza el hormigón combinado con barras de acero resistente a la tracción, lo que se conoce como hormigón armado.

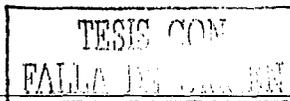
A principios de este siglo cuando empezó a utilizarse industrialmente el hormigón armado, se pensó que se había encontrado un material de construcción que conjugaba todas las ventajas del acero y las de un material pétreo, y que, además, no necesitaba mantenimiento. Sin embargo, la realidad ha demostrado que esta combinación (concreto-acero) es susceptible a la degradación y a la corrosión, ya que cada día se reporta un número creciente de estructuras dañadas prematuramente, debido principalmente a agentes agresivos que habitualmente se encuentran en el ambiente <sup>(1)</sup>.

La durabilidad de una de estructura de concreto armado está determinada por la velocidad a la que el concreto y el acero se deterioran como resultado de una reacción química. En todas estas reacciones, las sustancias agresivas se trasladan desde el ambiente, en donde se encuentran presentes. Incluso si estos ya están presentes en el concreto armado; tales agentes tienen que ser transportados hasta donde se encuentra el producto reactivo para que puedan combinarse, es decir, si no hay transporte, no hay reacción <sup>(2)</sup>.

El concreto le proporciona al acero de refuerzo una protección de doble naturaleza: por un lado, el concreto actúa como una barrera física que lo separa del medio ambiente impidiendo la penetración de sustancias agresivas que pueden despasivar al acero de refuerzo. Por otro lado, su alta alcalinidad (pH de 12.5-13.5) ejerce una acción protectora sobre el acero de refuerzo, ya que los óxidos  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$  forman una película protectora sobre la superficie del acero, y de esta manera el acero de refuerzo se mantiene en un estado pasivo <sup>(3)</sup>.

Por otra parte, aunque el hormigón tiene la apariencia de un material denso y pétreo, resulta relativamente permeable a líquidos y gases. Esta permeabilidad es debida a la red de poros que se genera en su interior a causa del exceso de agua que es necesario utilizar en su amasado para hacer trabajable la mezcla. El tamaño de estos poros varía desde pocos nanómetros (microporos), a micrómetros (capilares) y hasta algunos mm. (grandes poros o poros de aire). Estos poros pueden estar interconectados entre sí (porosidad abierta) o no (poros cerrados).

El deterioro del concreto armado es atribuido al efecto combinado de diversos factores; siendo la corrosión del acero de refuerzo una de las principales causas de este deterioro. Según estudios llevados a cabo en Estados Unidos en 1979, el costo debido a los efectos de la corrosión fue aproximadamente el 4.2% del Producto Interno Bruto (PIB), es decir, cerca de 200 billones de dólares.





En estudios similares alrededor del mundo han mostrado un costo estimado de la corrosión entre 2 y % del PIB de cada país <sup>(4)</sup>.

La corrosión de las estructuras de concreto expuestas en ambientes marinos es sin duda uno de los mayores retos a vencer. Es común observar el deterioro de muchas estructuras de concreto armado, en este tipo ambiente, en especial las que se encuentran a una distancia cercana al mar, dicho deterioro es favorecido debido a la elevada concentración de sales (en particular los cloruros), y al clima cálido y húmedo.

México es un país que cuenta con 10,000 km de litoral y gran parte de su actividad económica se centra en sus costas. En ellas se asienta una buena parte de la infraestructura civil, industrial y de transporte, las cuales están construidas haciendo uso de la tecnología del concreto reforzado. Dicha infraestructura incluye edificios públicos y privados, puentes carreteros y ferroviarios, instalaciones industriales y portuarias, etc., mismas que se encuentran expuestas a variados ambientes: rurales, urbanos, industriales, marinos, marino-industriales, etc., que pueden ocasionar deterioros mecánicos, físicos y químicos a las estructuras y a los materiales que la componen <sup>(5)</sup>.

El estudio de la durabilidad de estas estructuras, en muchas ocasiones se enfrenta, a la necesidad de caracterizar los materiales, así como diagnosticar las posibles patologías que se produzcan en estos concretos. Para ello, es imprescindible utilizar distintas técnicas instrumentales, como la de microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X, que proporcionen la información necesaria para abordar el problema de la durabilidad de los materiales.

Por otro lado, evaluar el estado de deterioro del acero en una estructura de concreto in situ, en donde la inspección visual no es posible para determinar la necesidad de una reparación o proponer la aplicación de algún método de protección y rehabilitación. Es necesario disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la corrosión, como son la técnica de potencial de corrosión y espectroscopia de impedancia electroquímica <sup>(6,7)</sup>. Otras técnicas importantes es la determinación de agentes que modifican la microestructura del concreto como es la utilización de soluciones indicadoras como es la fenoltaleina y la timoltaleina para determinar el avance de carbonatación (método de la vía húmeda con solución de indicador ácido-base) <sup>(3)</sup>.

Con este estudio se pretenden aportar resultados sobre los procesos de degradación que se producen en estructuras de concreto armado. Por un lado, el deterioro químico del concreto como consecuencia de agentes agresivos como son los cloruros y la carbonatación, y por el otro, el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo como efecto secundario de los mismos agentes nocivos; de esta manera se obtiene una información más fundamentada de los procesos que están sucediendo en las estructuras de concreto armado.





## 1.1. OBJETIVO GENERAL.

● Estudiar el efecto del tipo de exposición sobre el deterioro de estructuras cilíndricas de concreto armado, fabricados con cemento Portland tipo I y una relación agua/cemento de 0.46.

## 1.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

\* Determinar el frente de carbonatación en probetas de concretos expuestas en un medio marino y su influencia sobre el proceso de corrosión del acero de refuerzo, mediante el método de la vía húmeda con solución indicador ácido-base.

\* Analizar la distribución de elementos químicos en el contorno superficial del concreto e interfase concreto-acero de refuerzo de probetas cilíndricas de concreto reforzado expuestas en un medio marino, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

\* Determinar los principales compuestos presentes en el contorno superficial de probetas cilíndricas de concreto expuestas en un medio marino, mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX).

\* Caracterizar el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo embebido en probetas cilíndricas de concreto expuestas en un medio marino, mediante el seguimiento del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

## 1.3. HIPÓTESIS.

\* El tipo de exposición: humedecido-secado es considerado el más agresivo en medio marino, ya que cuenta con la suma de los agentes agresivos presentes en la atmósfera y los presentes en el agua de mar.

\* Los iones de magnesio están ligados a los compuestos de la capa calcárea que se forma en el contorno superficial de las estructuras de concreto reforzado expuestas al agua de mar.



## CAPÍTULO II. GENERALIDADES.

### 2.1. FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN.

La corrosión es definida como la destrucción o degradación de un material debido a que reacciona con su medio ambiente. Algunos insisten que la definición podría ser restringida solo a metales, pero frecuentemente la corrosión se debe considerar tanto metales como no metales para resolver un problema dado <sup>(8)</sup>.

Desde el punto de vista termodinámico de los metales, este fenómeno se puede explicar, debido a que la mayoría de los materiales metálicos no son puros en su estado natural, sino que se encuentran combinados con otros elementos formando diversos compuestos como: óxidos, sulfuros, sulfatos, cloruros, etc. En este sentido, si se desea obtener un metal de alta pureza es necesario separarlos de dichos elementos, lo que implica el uso de una gran cantidad de energía. La cantidad de energía requerida para la extracción de un metal varía de un elemento a otro. La tabla 1 presenta algunos metales en cuanto a la cantidad de energía requerida, de mayor a menor, para convertirlos desde su estado mineral al estado metálico <sup>(4)</sup>.

| Tabla 1. Posiciones de algunos metales en cuanto a la energía requerida para convertir sus minerales en metales <sup>(4)</sup> |          |
|--|----------|
| Mayor requerimiento de energía   | Magnesio |
|  | Aluminio |
|  | Zinc     |
|  | Cromo    |
|  | Hierro   |
|  | Níquel   |
|  | Cobre    |
|  | Plata    |
|  | Platino  |
|  | Oro      |
| Menor requerimiento de energía   |          |

De esta manera, mientras más energía necesiten para obtener un metal, más fuerte será su tendencia a regresar a su estado termodinámico (o energético) más estable. Este proceso, que corresponde a una oxidación, se conoce como corrosión y representa la destrucción paulatina del metal. Ver figura 1.

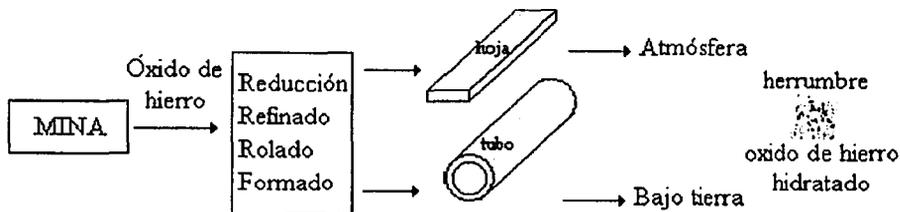


Figura 1. Representación esquemática del proceso total de un metal.



### 2.1.1. CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN.

De acuerdo con la naturaleza del medio corrosivo, la corrosión metálica se clasifica en: corrosión química la cual comprende el ataque por sistemas no electrolíticos, tales como gases y vapores a temperaturas elevadas (mayor de 500°C) que impiden su condensación sobre la superficie metálica o por líquidos no conductores de la corriente eléctrica; y la corrosión electroquímica comprende a la corrosión atmosférica en el aire húmedo, a la producida en suelos o a la corrosión provocada por medios electrolíticos (agua de mar, soluciones ácidas, sales y álcalis) y por sales fundidas <sup>(10)</sup>.

En las reacciones químicas toman parte únicamente las especies involucradas, por ejemplo, la disociación química del agua en iones (ecuación 1).



Las reacciones electroquímicas, en cambio, son reacciones en las cuales no sólo toman parte especies químicas, sino también cargas eléctricas (electrones). Dos ejemplos de reacciones electroquímicas lo constituyen la reacción de los iones hidrógeno a hidrógeno gas (ecuación 2).



y la oxidación del agua a oxígeno gas (ecuación 3).



La combinación de estas dos reacciones electroquímicas conduce a la reacción química global de descomposición del agua (ecuación 4) <sup>(4)</sup>.



### 2.1.2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.

La corrosión electroquímica es un proceso en el cual se lleva a cabo la disolución de un metal, producida por el paso de una corriente eléctrica en una celda electroquímica; además, para poder llevarse a cabo este tipo de corrosión se deben cumplir las siguientes condiciones <sup>(7)</sup>:

- a) debe haber un cátodo y un ánodo;
- b) debe existir una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos (ánodo y cátodo);
- c) tanto el ánodo como el cátodo deben estar sumergidos en un electrólito conductor de la electricidad, el cual está ionizado; y
- d) debe haber un conductor metálico que conecte eléctricamente los dos electrodos.

Una vez cumplidas estas condiciones, puede circular una corriente eléctrica dando lugar a un consumo de metal (corrosión) en el ánodo <sup>(9)</sup>. Tal como lo muestra la figura 2.

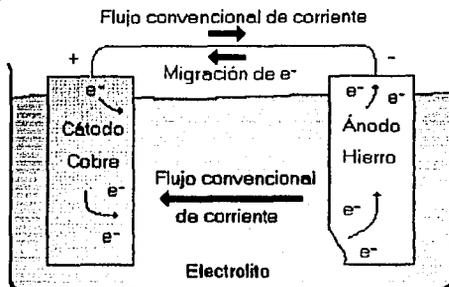


Figura 2. Flujo convencional de la corriente eléctrica y de electrones en una celda de corrosión.

Si la celda electroquímica produce energía eléctrica, causada por el consumo de energía química, se dice que tenemos una *celda o pila galvánica*. Si en cambio, la celda electroquímica consume energía de una fuente de corriente externa, almacenando como consecuencia energía química, se dice que tenemos una *celda electrolítica*.

Desde el punto de vista conceptual, hay algunos puntos de importancia que conviene aclarar respecto al flujo de corriente eléctrica. El concepto convencional de corriente menciona que <sup>(4)</sup>:

a) la corriente eléctrica, de acuerdo con la convención, circula desde el polo positivo (+) al negativo (-) en un circuito eléctrico, esto indica que la corriente circulará del cátodo hacia el ánodo, a través del conductor metálico. Esto puede llevar a una cierta confusión, ya que la representación convencional del flujo de la corriente eléctrica es precisamente en la dirección opuesta al flujo de los electrones, como se indica en la figura 2;

b) en el electrolito, el transporte de la corriente eléctrica tendrá lugar entonces del ánodo al cátodo; y

c) habrá un consumo y por lo tanto la consiguiente pérdida, en aquellos lugares del ánodo en que la corriente abandone el electrodo para pasar al electrolito.

### 2.1.3. POTENCIAL ELECTROQUÍMICO.

El potencial electroquímico de un metal corresponde al potencial eléctrico generado cuando se sumerge éste en una solución que contenga sus propios iones. Al estar en contacto el metal con el electrolito se produce, por un lado, una tendencia a disolverse, quedando de esta manera, cargado positivamente (ecuación 5):



mientras que por el otro lado, los iones del electrolito se depositan sobre el metal (ecuación 6):





Se establece de esta manera un equilibrio entre la tendencia del metal a entrar en la solución para incrementar la concentración de iones y la tendencia opuesta de los mismos iones de regresar al metal para reducir la concentración de la solución (ecuación 7):



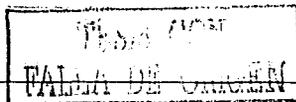
creando de esta manera una diferencia de potencial entre el metal y el electrolito. Sin embargo, esta diferencia de potencial no se puede medir directamente, ya que si se intenta medir en cualquier interfase metal-solución con cualquier instrumento se necesitaría una segunda terminal para cerrar el circuito de medida, introduciéndose así una segunda interfase, cuyo potencial absoluto se desconoce.

Debido a esto, para poder medir esta diferencia de potencial se adoptó un electrodo patrón que es el *electrodo normal de hidrógeno* (ENH), al cual, por convención se adoptó como valor de cero volts. Este electrodo consiste en una lámina de platino sumergido en una solución ácida (pH = 1, 1 N), a una temperatura de 25°C y una presión de gas H<sub>2</sub> de 1 atmósfera. La tabla 2 presenta los potenciales electroquímicos ó estándares ( $E^\circ$ ), de diferentes metales (electrodos), tomando como referencia al ENH; esta tabla es conocida como Serie de Fuerza Electromotriz.

| Tabla 2. Serie de Fuerza Electromotriz. |                                 |  |                          |
|---|---------------------------------|--|--------------------------|
|   | Sistema                         | Semireacción                                       | $E^\circ$ vs ENH (Volts) |
| ACTIVOS                                 | Al <sup>3+</sup> / Al           | Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al            | -1.66                    |
|   | Zn <sup>2+</sup> / Zn           | Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn            | -0.76                    |
|   | Cr <sup>3+</sup> / Cr           | Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Cr            | -0.74                    |
|   | Fe <sup>2+</sup> / Fe           | Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe            | -0.44                    |
|   | Ni <sup>2+</sup> / Ni           | Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni            | -0.25                    |
|   | Fe <sup>3+</sup> / Fe           | Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Fe            | -0.03                    |
|   | H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> | 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> | <b>0.00</b>              |
|   | Cu <sup>2+</sup> / Cu           | Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu            | +0.34                    |
| NOBLES                                  | Ag <sup>2+</sup> / Ag           | Ag <sup>2+</sup> + 1e <sup>-</sup> → Ag            | +0.80                    |
|   | Pt <sup>2+</sup> / Pt           | Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pt            | +1.20                    |
|   | Au <sup>2+</sup> / Au           | Au <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Au            | +1.70                    |

Debido a las dificultades que se presentan al manejar el ENH se utilizan otros electrodos de referencia. Estos deben ser fáciles de manejar, de construcción sencilla, y su potencial de equilibrio en la óxido-reducción debe ser constante con respecto al ENH. Los electrodos de referencia más utilizados son el electrodo saturado de calomel, el electrodo de cobre-sulfato de cobre y el de plata-cloruro de plata, entre otros. Los potenciales electroquímicos que adoptan estos metales están dados por la *ecuación de Nerst* (ecuación 8):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (8)$$





donde: E es el potencial de media celda; E° es el potencial estándar de media celda; R es la constante de los gases; T es la temperatura absoluta; n es el número de electrones intercambiados; F es la constante de Faraday; y [Ox] y [Red] son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

Con la ayuda de esta serie se puede predecir en un sistema de corrosión cuál electrodo, o metal se comportará como ánodo y cuál como cátodo. Así, si se colocan dos metales en una solución electrolítica, el metal que tenga el potencial más negativo tenderá a oxidarse (ánodo) y el metal con potencial positivo tenderá a actuar como cátodo, soportando una reacción de reducción (formación de H<sub>2</sub> o reducción de O<sub>2</sub>).

#### 2.1.4. DIAGRAMA DE POURBAIX (E vs pH).

La aproximación termodinámica de la serie de fuerza electromotriz posee ciertas limitaciones ya que no considera el efecto de la película de óxido que se forma sobre la superficie del metal. Por ejemplo, la serie considera que tanto el aluminio como el cromo son sumamente reactivos (-1.66 y -0.70 volts respectivamente) y, sin embargo, se tiene conocimiento que el aluminio, tal como se conoce, es muy resistente a la corrosión en condiciones normales y que el cromo incluso se le usa como elemento de aleación en los aceros para imprimirles mayor resistencia a la corrosión.

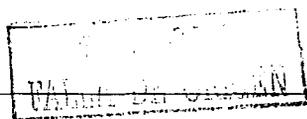
Lo que sucede es que la Serie no considera la condición oxidada tanto del aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como del cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), los cuales son excepcionalmente resistentes a la corrosión; la serie sólo considera sus estados activos, no los pasivos.

Otras reacciones que la Serie no toma en cuenta son reacciones muy comunes entre un metal y un medio acuoso. Se tiene por ejemplo las reacciones siguientes (ecuación 9 y 10):



Aquí (9) indica la reacción que sufre el hierro en contacto con el agua para formar hidróxido férrico. El equilibrio de esta reacción ya no depende solamente del potencial eléctrico que haga mover esos tres electrones por mol de Fe(OH)<sub>3</sub> formado, sino también del pH; (10) no depende del potencial sino del pH del medio. Aquí no hay transferencia de electrones, es una reacción química, no electroquímica. Ambas reacciones y muchas otras, son importantes para saber el estado en que se encontrará una estructura de acero, dependiendo del potencial y de la acidez del medio, y diagnosticar, si habrá ó no formación de herrumbre.

El investigador belga *Marcel Pourbaix* obtuvo esos equilibrios y los representó gráficamente como función del potencial y del pH a través de diagramas que llevan su nombre. En estos diagramas, los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C se representan por líneas que dependen del potencial, del pH ó ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en algunas de sus formas (disuelto, como óxidos, ó como hidróxido, como metal, etc.).



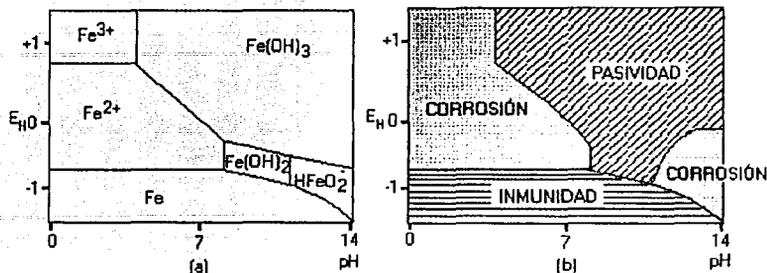


Figura 3. Diagrama de Pourbaix.

La figura 3(a) muestra el diagrama simplificado para el hierro en contacto con agua. La figura 3(b) presenta la estabilidad termodinámica clasificada en tres regiones: a) pasividad, b) corrosión, y c) inmunidad. Antes de cerrar esta sección dedicada a la termodinámica en los procesos de corrosión, hay que recordar que el estudio termodinámico de un proceso de corrosión no se incluye datos cinéticos. Esto significa que la velocidad del proceso no se toma en cuenta, solo la tendencia a que la corrosión ocurra <sup>(4, 8)</sup>.

### 2.1.5. CINÉTICA DE LA CORROSIÓN.

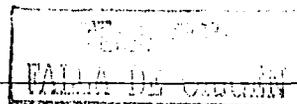
La termodinámica nos proporciona un medio para predecir si las reacciones electroquímicas de un sistema metal / solución acuosa se llevarán a cabo y producir, por consiguiente, corrosión. Sin embargo, la mayoría de las reacciones electroquímicas conducentes a corrosión en medios acuosos se llevan a cabo por lo general de una manera lenta, lo que significa que la tendencia termodinámica de los metales a corroerse es relegada en importancia por factores cinéticos que controlan la velocidad de las reacciones.

Por lo tanto, un entendimiento sólido de la cinética de corrosión es tan importante para el estudio de los mecanismos de corrosión, como un conocimiento de la termodinámica de la corrosión. En electroquímica, el flujo de electrones generado en las reacciones de disolución (oxidación), igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción se le llama *densidad de corriente de intercambio*,  $i_0$ , siendo una característica de un metal en equilibrio.

Considerar una placa de cobre sumergida en una solución conteniendo iones de cobre. En ausencia de oxígeno disuelto la pieza de cobre no se corroerá debido a que el cobre es mucho más noble que la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Aparte del hidrógeno iónico no existe otro reactivo más catódico en ese medio, por lo tanto, decimos que el cobre establece un equilibrio del tipo (ecuación 11):



Al decir que la pieza de cobre no se corroe, se quiere expresar que no hay una transformación química neta. Sin embargo, aun cuando el sistema se encuentre en equilibrio, este no es estático sino dinámico, existen reacciones de oxidación por las cuales se disuelve el cobre, y también reacciones de reducción en donde el cobre en solución se deposita como metal. Estas reacciones ocurren continua y





simultáneamente, siendo iguales en la magnitud de la carga transferida, aunque de sentido contrario. La velocidad con que se disuelve el cobre es igual a la velocidad con que el cobre en solución se deposita. En resumen, no existe flujo de electrones ni transformación química al exterior, ver figura 4.

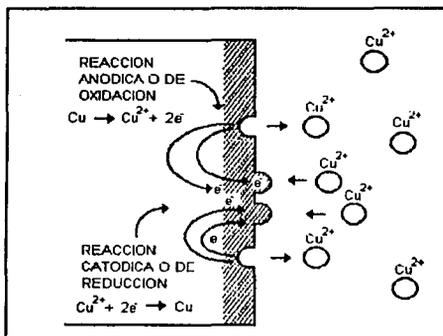


Figura 4. Equilibrio entre las reacciones anódicas y catódicas.

Cada interfase tiene una  $i_0$  característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa interfase metal-solución para ceder y aceptar electrones. A mayor  $i_0$  mayor facilidad de transferencia de carga y viceversa. La magnitud de  $i_0$  depende de consideraciones cinéticas como arreglos atómicos, enlaces electrónicos, etc. Por lo tanto, como las velocidades de oxidación y reducción son iguales en magnitud, pero de signo opuesto, no habrá un flujo de electrones neto y, por consiguiente, es imposible medir la  $i_0$  en un instrumento. Representando la corriente anódica ( $i_a$ ) y la catódica ( $i_c$ ), en equilibrio (ecuación 12):

$$i_0 = i_a = i_c \quad (12)$$

Cualquier desviación que exista de la condición de equilibrio, desplazará el potencial de electrodo y entonces modificará las magnitudes de las corrientes anódicas y catódicas produciéndose un flujo neto de electrones.

Suponer ahora que la pieza de cobre se conecta a una lámina de platino sumergida en el mismo electrolito a través de una fuente de poder y se establece una diferencia de potencial entre el cobre y el platino que haga fluir electrones entre estos metales, entonces se estarán modificando las condiciones de equilibrio en cada una de las interfaces. El cobre estará pasando a la solución como iones cobre  $\text{Cu}^{2+}$ ; habrá entonces un flujo de electrones generados que viajarán hacia el platino, a través de la conexión eléctrica, que actuará como cátodo.

El flujo de electrones ha propiciado que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvien de su valor inicial. Esto es lo que se conoce con el término *polarización*, es decir, el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de electrones. Ver figura 5.

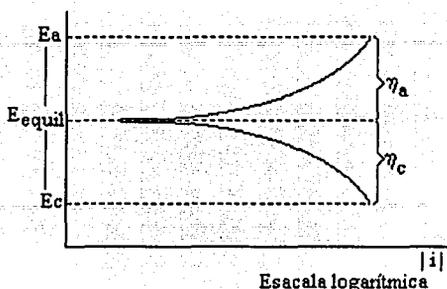


Figura 5. Respuesta a la polarización de un sistema electroquímico.

En la interfase cobre / solución se dejará sentir un incremento en la velocidad de oxidación. Las reacciones de reducción en esa interfase aún existirán, aunque ahora comparativamente menor que las de oxidación. En la lámina de cobre, la magnitud de la corriente indicará el grado en que la corriente de oxidación excederá a la de reducción. Es decir, dará una indicación de la corriente neta del proceso. La corriente de disolución anódica es igual a la diferencia entre la corriente que fluye en un sentido y la corriente que fluye en sentido opuesto, y estará dada por (ecuación 13):

$$i_o(\text{neto}) = \vec{i} - \vec{i} \quad (13)$$

A principios de este siglo, Tafel <sup>(10)</sup> halló, de una forma experimental, que el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio,  $\eta$ , a través de la siguiente relación (ecuación 14):

$$\eta = a + b \log i_{(\text{neto})} \quad (14)$$

Donde,  $\eta$  se le conoce como sobrepotencial y se define por la relación (ecuación 15):

$$\eta = E_{(\text{aplicado})} - E_{(\text{equilibrio})} \quad (15)$$

Siendo  $\eta$  la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema en observación a partir de su valor de equilibrio original,  $i_{\text{neto}}$  es la densidad de corriente anódica o catódica, a y b son constantes de Tafel que son de mucha importancia en el análisis cinético de un proceso de corrosión.

Por otro lado, Butler y Volmer <sup>(11)</sup> desarrollaron la teoría cinética electroquímica a partir de la teoría de los procesos de cinética química, obteniendo una expresión para la velocidad de la reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo electrónico. La relación que se conoce como *ecuación de Butler-Volmer* (ecuación 16), constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica para transferencia de carga de los electrodos.

$$i = i_o \left( e^{\frac{(1-\beta)\eta F}{RT}} - e^{-\frac{\beta\eta F}{RT}} \right) \quad (16)$$



Donde:  $i$  es la corriente neta;  $I_0$  es la corriente de intercambio;  $\eta$  es el sobrepotencial;  $\beta$  es el coeficiente de simetría;  $F$  = constante de Faraday;  $R$  = constante de los gases; y  $T$  es la Temperatura. El coeficiente de simetría está relacionado con la contribución parcial del trabajo eléctrico a la energía libre estándar de activación para una reacción en la cual el ion se mueva desde la solución hasta el electrodo; y es un porcentaje de la diferencia de potencial. Este porcentaje  $\beta$ , toma valores entre 0 y 1, para estudios de cinética de corrosión a menudo se le considera con un valor de 0.5<sup>(4)</sup>.

La ecuación de Butler-Volmer muestra que para cambios pequeños en el campo eléctrico se producen grandes cambios en la corriente. Esta ecuación se puede representar en una gráfica de potencial en función de la corriente la cual se conoce como *curva de polarización* y permite observar el efecto de los cambios en los diferentes parámetros de la ecuación. Ver figura 6.

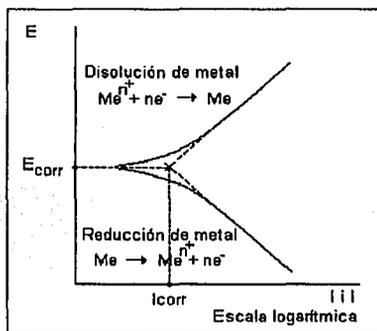


Figura 6. Curva de polarización.

Como ya se ha mencionado, si un metal se corroe es por que hay reacciones anódicas y catódicas que se llevan a cabo simultáneamente sobre su superficie. En cada una de las áreas (anódicas y catódicas) el proceso global de una reacción es consumado a través de varias etapas. Cada etapa tiene su propia rapidez, por lo que se puede decir que la velocidad global del proceso depende de la etapa que se realice más lentamente.

Existen dos aspectos en los mecanismos de reacción de un electrodo que toman parte en el proceso de corrosión<sup>(12)</sup>; la reacción de transferencia de carga y el transporte de las especies reaccionantes desde y hacia el electrodo.

### 2.1.6. DOBLE CAPA ELÉCTRICA.

La zona de mayor importancia en un proceso de corrosión es la interfase entre el electrolito y la superficie del metal, ya que en esta zona se llevan a cabo todas las reacciones involucradas. El paso de la corriente eléctrica en una celda provoca que los iones de la solución sean atraídos por la fase sólida (metal), la velocidad de transporte de estos iones hacia esta zona puede provocar una acumulación de carga en ambos lados de la interfase de los electrodos, esta acumulación que se presenta a cierta distancia de la interfase es conocida como doble capa eléctrica.



La estructura de esta doble capa es muy compleja, sin embargo, en forma general se puede explicar de la siguiente manera: suponiendo que el electrodo metálico tiene un exceso de cargas, como se ilustra en la figura 7, para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman tres zonas iónicas en la solución. La primera capa de iones toca la superficie del electrodo y puede estar conformada básicamente de moléculas de agua, orientadas de tal forma que son atraídas por la superficie del metal, además de iones adsorbidos.

La segunda capa de iones está formada por cationes y algunos aniones; finalmente existe una capa difusa de cargas mixtas que se extienden dentro del cuerpo de la solución. La suma de todas las cargas en las tres capas de la solución debe ser igual y de signo contrario a la carga del metal <sup>(4)</sup>.

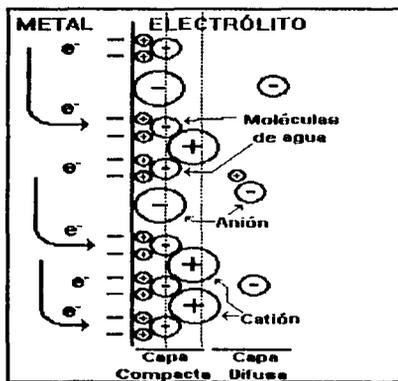


Figura 7. Representación de la doble capa eléctrica.



## 2.2. EL CONCRETO ARMADO COMO MATERIAL ESTRUCTURAL.

El concreto u hormigón, básicamente está compuesto de agregado, cemento, agua y algunas veces aditivos, que en conjunto forman una masa semejante a una roca, pues la masa endurece debido a la reacción química entre el cemento y el agua. Por otro lado, se aplica el término de concreto armado al material compuesto de concreto y varilla de acero, asociados de modo que forman un sólido único.

La unión del concreto con el acero de refuerzo tiene por objeto aprovechar las propiedades características que presentan ambos materiales desde el punto de vista de su resistencia mecánica. El concreto ofrece una resistencia muy grande a los esfuerzos de compresión y muy escasa a los de tracción, por lo tanto, es inadecuado para formar piezas que han de resistir tracciones o flexiones, pero, si en la zona de tracción se colocan varillas de acero, se habrá suplido esta deficiencia y se tendrá una pieza resistente a la flexión, a esto se debe la excepcional importancia que el concreto armado tiene en la industria de la construcción, además de su ilimitada adaptabilidad a las formas más diversas, la posibilidad de aplicarse acertadamente a casi todo género de construcciones y la protección que ofrece a las estructuras de acero contra la corrosión causada por el medio ambiente.

### 2.2.1. ACERO DE REFUERZO.

El tipo de acero usado en la industria de la construcción es el llamado acero estructural. Las características mecánicas que deben ser controladas cuidadosamente en un acero estructural son las siguientes: alta resistencia a la tensión, ductilidad, tenacidad y soldabilidad. El principal parámetro que influye en la adherencia entre el concreto y el acero de refuerzo es la condición superficial de las estructuras metálicas de refuerzo. La adherencia se produce principalmente por la fricción y adhesión entre el concreto y el acero, y puede resultar afectada por la contracción o expansión del concreto.

### 2.2.2. CEMENTO.

El cemento Portland 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 piedra, arena, ladrillos, bloques de construcción, etc. Los cementos que se utilizan en la fabricación de concreto tienen la propiedad de fraguar y endurecer con agua, en virtud de que experimentan una reacción química con ella, y por lo tanto, se denominan cementos hidráulicos.

Las materias primas básicas para la fabricación del cemento son: calizas ( $\text{CaO}$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>(13)</sup>. A partir de estos se suelen considerar cuatro los componentes principales del cemento, los cuales se presentan en la tabla 3, junto con sus símbolos. Esta notación abreviada, utilizado por los químicos del cemento, describe cada óxido con una letra, a saber:  $\text{CaO} = \text{C}$ ;  $\text{SiO}_2 = \text{S}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$ . Análogamente, el  $\text{H}_2\text{O}$  del cemento hidratado se indica por una H. Por otra parte, también se utilizan la abreviatura de los siguiente óxidos:  $\text{MgO} = \text{M}$ ;  $\text{SO}_3 = \text{S}$ ;  $\text{K}_2\text{O} = \text{K}$ ; y  $\text{Na}_2\text{O} = \text{N}$ .



| Tabla 3. Componentes primarios del cemento Portland. |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Nombre   | Formula química  | Abreviatura           |
| Silicato tricálcico                                  | $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$                                   | $\text{C}_3\text{S}$  |
| Silicato dicálcico                                   | $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$                                   | $\text{C}_2\text{S}$  |
| Aluminato tricálcico                                 | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$                          | $\text{C}_3\text{A}$  |
| Aluminoferrita tetracálcico                          | $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_4\text{AF}$ |

Aunque el cemento Portland consiste de varios compuestos de calcio, los resultados del análisis químico se informan en términos de óxidos de los elementos presentes. Esto es porque la determinación directa de la composición química requiere de equipos y técnicas especiales <sup>(14)</sup>. Aunque, es posible obtener una idea general de la composición del cemento de los diferentes óxidos para un cemento Portland, en la tabla 4, la cual indica los límites de la mezcla.

| Tabla 4. Límites de composición aproximados para cemento Portland. |     |         |
|--|-----|---------|
| Porcentajes y abreviatura de los óxidos.                           |     |         |
| $\text{CaO}$   | C   | 60-37   |
| $\text{SiO}_2$   | S   | 17-25   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$  | A   | 3.0-8.0 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$  | F   | 0.5-6.0 |
| $\text{MgO}$   | M   | 0.1-4.0 |
| $\text{SO}_3$  | Š   | 1.0-3.0 |
| $\text{K}_2\text{O}$   | K   | 0.1-1.5 |
| $\text{Na}_2\text{O}$  | N   | 0.1-1.5 |
| Alcalis  | --- | 0.2-1.3 |
| Pérdidas por ignición  | --- | 1.5-2.5 |
| Residuo insoluble  | --- | 0.5-1.5 |
| Otros  | --- | 0.5-1.5 |

La tabla 5 proporciona las composiciones de los compuestos para un cemento Portland normal obtenida por el cálculo mediante la ecuación de Bogue <sup>(15, 16)</sup>.

| Tabla 5. Compuestos de un cemento Portland normal.                              |                       |      |
|---|-----------------------|------|
| Porcentaje y abreviaturas de los compuestos calculada por la ecuación de Bogue. |                       |      |
| $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$   | $\text{C}_3\text{A}$  | 10.8 |
| $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  | $\text{C}_3\text{S}$  | 54.1 |
| $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  | $\text{C}_2\text{S}$  | 16.6 |
| $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$                | $\text{C}_4\text{AF}$ | 9.1  |

Con base en lo anterior varios tipos de cementos Portland pueden ser producidos variando las cantidades de los componentes químicos expuestos anteriormente. La tabla 6 muestra los cinco tipos de cementos clasificados por la especificación ASTM C 150 <sup>(17)</sup> de acuerdo sus composiciones químicas <sup>(18)</sup>.



| Tabla 6. El cemento Portland en base en la especificación de la ASTM C 150 <sup>(17, 18)</sup> . |   |                          |                  |                  |                   |
|--|---|--------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Tipo de cemento  | Características   | Composición (% de peso)* |                  |                  |                   |
|  |   | C <sub>3</sub> S         | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
| I  | Normal para usos generales.   | 55                       | 20               | 12               | 9                 |
| II   | Calor de hidratación reducido y moderada resistencia a los sulfatos.                  | 45                       | 30               | 7                | 12                |
| III  | Alta resistencia temprana (junto con alto calor de hidratación).                      | 65                       | 10               | 12               | 8                 |
| IV   | Bajo calor de hidratación (mas bajo que II y especialmente bueno para obras masivas)  | 25                       | 50               | 5                | 13                |
| V  | Resistencia al sulfato (mejor que II y especialmente bueno para estructuras marinas). | 40                       | 35               | 3                | 14                |

\* Las pérdidas en porcentajes corresponden a yeso y componentes como MgO, sulfatos alcalinos, etc.

### 2.2.3. AGREGADOS.

Los agregados constituyen aproximadamente el 70 % del volumen total del concreto y, por lo tanto, influyen mucho en el costo económico y en las propiedades, tanto del concreto fresco como del endurecido. Los agregados pueden dividirse en agregados gruesos y agregados finos. Las partículas que pasan por la criba Núm. 4 (de 0,475 cm) se les llama agregado fino, mientras que las retenidas en esta criba se clasifican como agregado grueso. Las arenas silicosas naturales son la fuente principal del agregado fino, aunque se usan arenas obtenidas de las rocas por trituración. La grava natural de río, el granito triturado, el basalto, y otras rocas, constituyen los agregados gruesos <sup>(19)</sup>.

### 2.2.4. RELACIÓN AGUA/CEMENTO (a/c).

La calidad del concreto endurecido está determinada por la cantidad de agua utilizada en relación con la cantidad de cemento, es decir, el peso del agua dividido entre el peso del cemento (a/c) <sup>(14)</sup>. La figura 8 muestra la influencia que ejerce la relación a/c sobre la permeabilidad del concreto <sup>(20)</sup>. Se observa que una alta relación a/c provoca la formación de poros de mayor tamaño y viceversa.

La aparición de una mayor cantidad de poros se relaciona con un mayor grado de permeabilidad del concreto. De acuerdo con esto, es evidente que la saturación de agua en el concreto tiende a inhibir el mecanismo de difusión del oxígeno y a reducir por lo tanto la velocidad de corrosión del acero de refuerzo. En el caso de agua de mar permite una mayor difusión de iones cloruros y por lo tanto aumenta su velocidad de corrosión <sup>(6)</sup>.

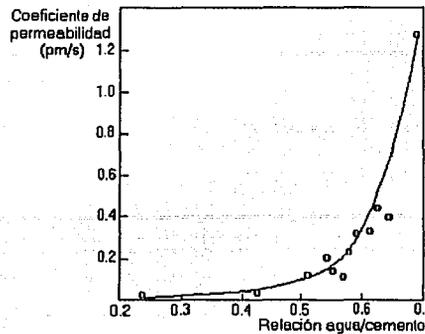


Figura 8. Efecto de la relación entre impermeabilidad y la relación agua / cemento de la mezcla <sup>(20)</sup>.

La pasta de cemento pasa por diferentes etapas, estas etapas son el fraguado y el proceso de curado que es donde se lleva a cabo el proceso de hidratación que es de vital importancia en una estructura de concreto ya que le ayuda a alcanzar mejores propiedades mecánicas.

### 2.2.5. FRAGUADO.

El fraguado se refiere a un cambio del estado fluido al estado rígido, aunque esta palabra se utiliza para describir la rigidez de la pasta de cemento. Es causado por una hidratación selectiva de algunos componentes del cemento, siendo el aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) y el silicato tricálcico ( $C_3S$ ) los que más rápido reaccionan, sin embargo, debido a la adición de yeso ( $CaSO_4 \cdot H_2O$ ) se retrasa la formación de la forma hidratada de  $C_3A$  y por lo tanto el  $C_3S$  fraguará primero. La forma hidratada del  $C_3A$  es más porosa por lo que si fraguara primero se vería afectada la resistencia del concreto resultante. El proceso de fraguado se divide arbitrariamente en fraguado inicial el cual corresponde a un rápido aumento en temperatura y el fraguado final al máximo de temperatura. El tiempo de fraguado se ve afectado por la temperatura, ya que si la temperatura aumenta, el tiempo de fraguado disminuye y viceversa <sup>(14)</sup>.

### 2.2.6. CURADO.

Se define curado al procedimiento que se utiliza para promover la hidratación del cemento, y consiste en un control del movimiento de temperatura y humedad hacia dentro y fuera del concreto. Cuando el concreto está curado totalmente no es tan vulnerable como cuando se encuentra en estado húmedo, plástico o fresco. Un curado inadecuado reduce la capacidad estructural del concreto y por lo tanto la durabilidad de éste <sup>(14)</sup>.

### 2.2.7. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo entre los componentes del cemento y el agua se le conoce como reacciones de hidratación. En la tabla 7 se presentan las reacciones del cemento Portland con el agua, las cuales son en realidad la reacción de los cuatro materiales del clinker: silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y el aluminoferrito tetracálcico.



Tabla 7. Reacciones de hidratación del cemento Portland.

|  |   |                                |               |   |               |   |
|--|---|--------------------------------|---------------|---|---------------|---|
| $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$<br>silicato dicálcico  | + | $4\text{H}_2\text{O}$<br>agua  | $\rightarrow$ | $3\text{CaO}_2\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>gel de tobermorita | +             | $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>hidróxido de calcio   |
| $2(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$<br>silicato tricálcico   | + | $6\text{H}_2\text{O}$<br>agua  | $\rightarrow$ | $3\text{CaO}_2\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>gel de tobermorita | +             | $3\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>hidróxido de calcio  |
| $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$<br>aluminato tricálcico                                  | + | $12\text{H}_2\text{O}$<br>agua | +             | $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>hidróxido de calcio                                   | $\rightarrow$ | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>hidrato de aluminato tetracálcico |
| $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>aluminoferrito tetracálcico | + | $10\text{H}_2\text{O}$<br>agua | +             | $2\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>hidróxido de calcio                                  | $\rightarrow$ | $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>hidrato de aluminoferrito          |
| $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$<br>aluminato tricálcico                                  | + | $10\text{H}_2\text{O}$<br>agua | +             | $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>yeso                                  | $\rightarrow$ | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>hidrato de monosulfoaluminato de calcio    |

Los productos de hidratación con el paso del tiempo, producen una masa firme y dura llamada pasta de cemento endurecida. Independientemente de cual sea el mecanismo de precipitación de los productos de hidratación, la mayor parte de este proceso y del desarrollo de la resistencia se dan durante los primeros 28 días de vida del concreto y la velocidad de hidratación disminuye continuamente conforme pasa el tiempo <sup>(21, 22)</sup>.

### 2.2.7.1. Silicato de calcio hidratado.

Las velocidades de hidratación del  $\text{C}_3\text{S}$  y del  $\text{C}_2\text{S}$  en estado puro difieren en los cementos comerciales, los silicatos de calcio contienen pequeñas impurezas de alguno de los óxidos existentes en el clinker. El  $\text{C}_3\text{S}$  impuro se conoce como alita y el  $\text{C}_2\text{S}$  impuro como belita. Estas impurezas tienen un efecto determinante en las propiedades de los silicatos de calcio. Haciendo la suposición aproximada de que el  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  es el producto final de la hidratación del  $\text{C}_3\text{S}$ , así como el  $\text{C}_2\text{S}$ , las reacciones de hidratación se presentan en la tabla 7.

El  $\text{C}_3\text{S}$  produce más del doble de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que el  $\text{C}_2\text{S}$ . El  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (cal libre) reacciona con las sales de sodio y potasio que están presentes en cantidades menores en el cemento, dando un aumento en la formación de hidróxidos de sodio y potasio muy solubles de acuerdo con las ecuaciones probables (ecuación 17 y 18):





Estos componentes son los responsables, de la relativa alta alcalinidad del gel de cemento que induce la formación de una capa pasiva protectora de hidróxidos de hierro en la superficie del acero. Las propiedades físicas de los hidratos de silicato de calcio revisten interés en relación con las propiedades de fraguado y endurecimiento del cemento <sup>(23)</sup>.

### 2.2.7.2. Aluminato tricálcico hidratado y la acción del yeso.

La cantidad presente de  $\text{C}_3\text{A}$  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  $\text{C}_3\text{A}$  forma un material intersticial prismático oscuro, posiblemente junto con láminas planas rodeadas individualmente por los silicatos de calcio.

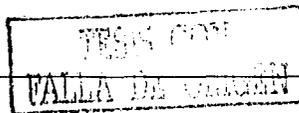
La reacción del  $\text{C}_3\text{A}$  puro con agua es muy rápida y lleva a un inmediato endurecimiento de la pasta, conocido como fraguado relámpago. Para evitar esto, se agrega yeso al clinker del cemento. El yeso y el  $\text{C}_3\text{A}$  reaccionan para formar un sulfoaluminato insoluble de calcio o ettringita ( $\text{C}_3\text{A}\cdot\dot{\text{S}}_3\cdot\text{H}_{31}$ ); sin embargo, se forma a veces un hidrato de  $\text{C}_3\text{A}$ . Aunque es probable que vaya precedido por un monosulfoaluminato de calcio metaestable ( $\text{C}_3\text{A}\cdot\dot{\text{S}}_2\cdot\text{H}_{12}$ ), producido a expensas del sulfoaluminato de calcio con alto contenido de sulfato, que existía originalmente <sup>(24)</sup>. Al llegar más  $\text{C}_3\text{A}$  a la solución, 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  $\text{C}_3\text{A}$ .

Hay evidencias de que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  liberado por la hidrólisis del  $\text{C}_3\text{S}$  retarda la hidratación del  $\text{C}_3\text{A}$ . Esto ocurre debido a que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reacciona con el  $\text{C}_3\text{A}$  y el agua para formar  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ , lo cual forma una capa protectora sobre la superficie de los granos no hidratados de  $\text{C}_3\text{A}$ . También es posible que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disminuya la concentración de iones de aluminato en la solución, disminuyendo así la velocidad de hidratación del  $\text{C}_3\text{A}$  <sup>(25)</sup>. La forma estable final del hidrato de  $\text{C}_3\text{A}$  en la pasta de cemento hidratado es probablemente un cristal cúbico  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , pero es posible que primero cristalice en forma de cristal hexagonal  $\text{C}_4\text{AH}_{12}$ , que posteriormente se transforma en la forma cúbica. De este modo, la fórmula aproximada de la reacción (ecuación 19) puede plantearse como:



El  $\text{C}_3\text{A}$  reaccionan con una proporción mucho mayor de agua que la requerida por los silicatos. No se recomienda la presencia de  $\text{C}_3\text{A}$  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  $\text{C}_3\text{A}$  de la pasta endurecida. Sin embargo, el  $\text{C}_3\text{A}$  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  $\text{C}_3\text{A}$  es útil en la fabricación del cemento.

El  $\text{C}_4\text{AF}$  también actúa como fundente, si no se formará 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  $C_4AF$  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.

### 2.2.8. ESTRUCTURA DE LA PASTA DE CEMENTO HIDRATADA.

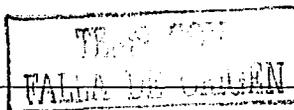
En la examinación de una sección transversal de una estructura de concreto, a escala macroscópica pueden distinguirse fácilmente dos fases que consisten en partículas de agregado de tamaño y forma variada dispersados en un medio compuesto de una masa incoherente de pasta denominada pasta de cemento hidratada (hcp, su abreviación en inglés).

A nivel microscópico las complejidades de la estructura de concreto empiezan a presentarse. Se vuelve obvio que las dos fases de la estructura no están homogéneamente distribuidas una con respecto a la otra, ni son ellas mismas homogéneas. De hecho, muchos aspectos del comportamiento del concreto bajo tensión sólo pueden ser explicados cuando la interfase de la pasta-agregado se trata como una tercera fase de la estructura de concreto. Esta zona es generalmente más débil que cualquiera de los dos componentes principales del concreto, y, por consiguiente, ejerce una influencia mayor en el comportamiento mecánico del concreto que el reflejado por su tamaño <sup>(23)</sup>. La estructura del cemento hidratado desde el punto de vista de permeabilidad, es la propiedad de mayor importancia en lo concerniente a la corrosión del acero de refuerzo.

### 2.2.9. POROS EN LA PASTA DE CEMENTO HIDRATADA.

La permeabilidad del concreto está influenciada por la estructura porosa de la pasta de cemento. Los parámetros más importantes relacionados con el transporte de sustancias en el interior de los poros de los materiales de construcción son: a) la porosidad fundamental, relacionada con los poros interconectados a través de los cuales es posible el transporte de líquido o gases y/o el intercambio de sustancias disueltas. Representa el máximo contenido reversible en aguas que, en el caso de la pasta de cemento, es del orden de un 20 a un 30%; y b) la distribución del tamaño de los poros, este influye particularmente sobre el tipo y velocidad de los mecanismos de fijación en relación con el agua. El tamaño de los poros de la pasta de cemento abarca un rango de varios órdenes de magnitud, lo que permite clasificarlos, según su origen y características en poros de compactación, poros de aire ocluido, poros capilares y poros del gel.

En términos más generales, se pueden clasificar los citados tipos de poros en: microporos, poros capilares y macroporos, como se muestra en la figura 9. De todos ellos, los dos últimos son los más estrechamente relacionados con la durabilidad.



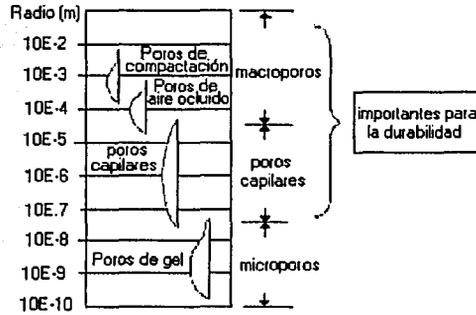


Figura 9. Tipos de poros encontrados en el concreto (según Setzer) <sup>(2)</sup>.

El volumen total de los poros y la distribución de sus tamaños tiene una repercusión directa en dos propiedades básicas del hormigón: su resistencia y su permeabilidad. Los poros capilares, son los que inciden en mayor medida en los fenómenos de transporte, debido a la existencia de fuerzas capilares y de tensión superficial que aceleran determinados procesos, y que es por donde los agentes agresivos externos penetran <sup>(2)</sup>.



### 2.3. DETERIORO DEL CONCRETO POR REACCIONES QUÍMICAS.

La durabilidad de una estructura de concreto a menudo viene determinada por la velocidad a la que el concreto se descompone como resultado de una reacción química. La resistencia del concreto a procesos de deterioro por reacciones químicas generalmente involucran, pero no necesariamente, las interacciones químicas debidas a la relación entre los agentes agresivos presentes en el ambiente externo y los constituyentes de la pasta de cemento. No obstante, si la sustancia agresiva ya está presente en el concreto, tal sustancia ha de ser transportada hasta donde se encuentra el producto reactivo para que puedan combinarse; es decir, si no hay transporte, no hay reacción <sup>(2)</sup>.

En una pasta de cemento bien hidratada, la fase sólida compuesta de hidratos de calcio relativamente insolubles (C-S-H, CH, y C-A-S-H), existe en un estado de equilibrio estable con un alto pH en el fluido del poro. Las grandes concentraciones de iones Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, y OH<sup>-</sup> provocan un valor de pH alto, 12.5 a 13.5, en la solución del poro en la pasta de cemento. Teóricamente, una reducción del pH (<12.5) se considera agresivo porque la alcalinidad de la solución del poro, con el tiempo, podría conducir a la desestabilización de los productos de hidratación del cemento <sup>(23)</sup>.

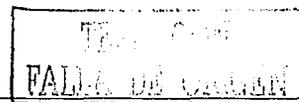
Las causas químicas que pueden conducir a una merma de calidad están agrupadas en tres categorías: la hidrólisis de los componentes de la pasta de cemento por agua suave; las reacciones de intercambio de cationes entre los fluidos agresivos y la pasta de cemento; y a las reacciones que llevan a la formación de productos expansivos, tales como en la expansión del sulfato, expansión del álcali-agregado, y corrosión de acero en concreto. Una revisión excelente del mecanismo de las causas y el control de todos los tipos de agrietamiento en concreto es publicado por la ACI Comité 224.

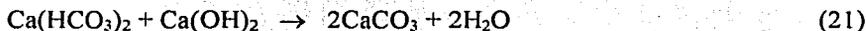
#### 2.3.1. HIDRÓLISIS DE LOS COMPONENTES DE LA PASTA DE CEMENTO.

La hidrólisis de la pasta de cemento consiste básicamente, en la descalcificación de las fases del cemento por efecto de un lavado continuo con aguas puras, llamado lixiviación. Esta descalcificación lleva a la destrucción de los silicatos, aluminatos y ferritos hidratados; como consecuencia el concreto pierde su resistencia, debido a la disgregación de la pasta y el desmoronamiento del conjunto y formación de eflorescencias superficiales. Si sólo actúa superficialmente, puede producir un desgaste progresivo.

Los concretos son atacados fuertemente y destruidos cuando el contenido de CaO del cemento se reduce en más de un 20 % como resultado de la lixiviación. Los ácidos y sustancias grasas ácidas dan lugar a fenómenos similares. Al ser el concreto un material de naturaleza alcalina, los ácidos reaccionaran con los hidróxidos (cálcico, sódico y potásico) para formar sales y agua. En función de la naturaleza de cationes y aniones, estas sales serán solubles o no.

Dentro de este mismo tipo de ataque se puede situar el que efectúan los bicarbonatos y las aguas ácidas y carbónicas. El carbonato cálcico es insoluble, pero el bicarbonato cálcico es soluble y, al igual que en el mecanismo de formación de estalactitas, la acción del anhídrido carbónico presentes en aguas y suelos puede generar una sucesiva disolución y precipitación de compuestos cálcicos, reacciones (ecuación 20 y 21).





En general las sales cálcicas dificultan la acción disolvente, mientras que las sales alcalinas aumentan la velocidad de disolución. Por otro lado, la lixiviación y la filtración del concreto pueden ser evitadas o disminuidas por aumento de su compacidad, mediante tratamientos superficiales o por impermeabilización <sup>(2)</sup>.

### 2.3.2. REACCIONES DE INTERCAMBIO DE CATIONES.

Casi todos los cementos son susceptibles de sufrir este tipo de ataque por lo que las medidas preventivas únicas consisten en proteger la superficie del concreto, mediante recubrimientos impermeables. Basándose en el intercambio de cationes, tres tipos de reacciones de deterioro pueden ocurrir entre las soluciones químicas y los componentes de la pasta de cemento Portland son: la formación de sales de calcio solubles, la formación de sales insolubles y de calcio no expansivo y el ataque químico por soluciones que contienen sales de magnesio.

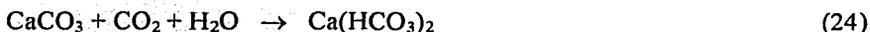
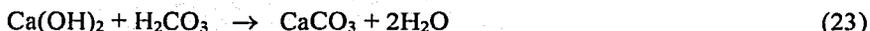
#### 2.3.2.1. Formación de sales de calcio solubles.

La reacción de intercambio de catión entre soluciones ácidas y los constituyentes de la pasta de cemento dan crecimiento de sales solubles de calcio, tales como cloruro de calcio, acetato de calcio, y los bicarbonatos de calcio los cuales son removidos por lixiviación. En el ambiente siempre existirá dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) pues el hombre, las plantas y los animales liberan este compuesto; por lo tanto, siempre estará en la atmósfera, en el agua y en el suelo. La reacción de la cal libre con el dióxido de carbono del medio ambiente en el concreto es inevitable (ecuación 22).

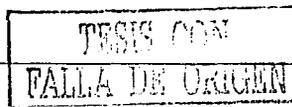
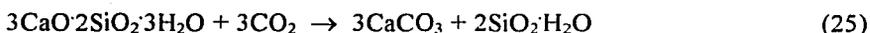


La formación de carbonato de calcio, en su etapa inicial actúa como impermeabilizante en el concreto e inclusive se ha observado un incremento en la resistencia a la compresión, a la flexión y a la tracción. Este puede ser minimizado mediante el uso de puzolana o clinker. Pero en la medida en que el CO<sub>2</sub> mantiene su proceso de combinación, formará el bicarbonato de calcio, compuesto altamente soluble en el agua, y el CO<sub>2</sub> mantendrá una acción de destrucción en el concreto, como se verá en las reacciones siguientes:

a) Formación del bicarbonato de calcio, a partir de las siguientes reacciones (ecuación 23, 24):

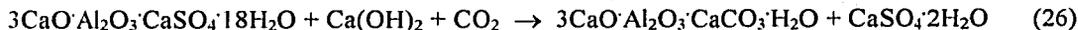


b) Pérdida de la fase cementante del concreto, responsable de la resistencia del concreto (ecuación 25):





El  $\text{CO}_2$  también ataca a la ettringita que se forma durante el fraguado del concreto (ecuación 26):



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 y la corrosión del acero de refuerzo presente en los elementos del concreto.

### 2.3.2.2. Formación de sales insolubles y de calcio no expansivo.

Ciertos aniones cuando están presentes en las aguas pueden reaccionar con la pasta de cemento para formar sales insolubles de calcio; su formación no causa daño al concreto a menos que el producto de la reacción sea expansivo, o quitado por erosión debido al flujo de soluciones.

### 2.3.2.3. Ataque químico por soluciones que contienen sales de magnesio.

Frecuentemente se encuentra cloruro, sulfato, o bicarbonato de magnesio en agua subterránea, agua de mar, y algún efluente industrial. Los compuestos de magnesio reaccionan con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presente en la pasta de cemento para formar sales solubles de calcio. Otro rasgo característico del ataque del ion magnesio en la pasta de cemento es sobre los silicatos de calcio hidratado.

Un contacto prolongado con los C-S-H, provoca la pérdida gradual de sus iones calcio, los cuales son reemplazados por iones magnesio. El producto de la reacción de sustitución es un silicato de magnesio hidratado, cuya formación está asociada con pérdida de las características del cemento.

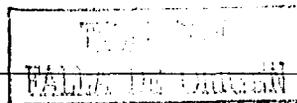
## 2.3.3. REACCIONES QUE INVOLUCRAN LA FORMACIÓN DE PRODUCTOS EXPANSIVOS.

Los cuatro fenómenos asociados con reacciones químicas expansivas son: el ataque por sulfatos, ataque del álcali-agregado, retardo de hidratación del  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  libres, y corrosión del acero de refuerzo en concreto.

### 2.3.3.1. Ataque por sulfatos.

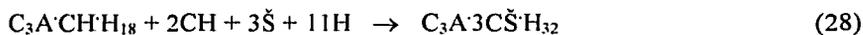
Es el tipo de ataque más conocido, ya que en casi todas las normativas limitan el contenido de sulfatos en el agua de amasado (en la EH-88 es de 1 gr/l) y se prescribe la necesidad de cementos especiales cuando la estructura se va a situar en terrenos o en contactos con aguas que contienen sulfatos <sup>(2)</sup>.

Los hidróxidos de calcio y las fases alúmina de la pasta de cemento hidratado son los más vulnerables a los ataques por iones sulfato. En presencia de hidróxido de calcio, cuando la pasta de cemento entra en contacto con iones sulfatos, los hidratos que contienen alúmina se convierten a la

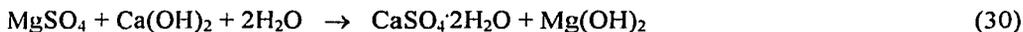
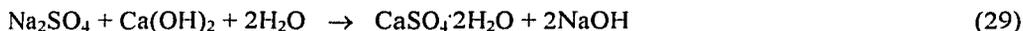




forma de alto sulfato (ettringita,  $C_3A \cdot 3\check{C}\check{S} \cdot H_{32}$ ). Este compuesto es muy expansivo por lo que se produce la disgregación de toda la masa con pérdidas de resistencia muy notables (ecuación 27, 28).



Hay un acuerdo general en que las expansiones relacionadas con los sulfatos en el concreto son asociadas con la ettringita; sin embargo, los mecanismos por los que la formación de ettringita causa expansión todavía son un asunto de controversia <sup>(26)</sup>. Por otro lado, dependiendo del tipo de catión presente en la disolución de sulfato (por ejemplo,  $Na^+$  ó  $Mg^{+2}$ ), pueden convertirse el hidróxido de calcio y el C-S-H de la pasta de cemento a yeso:



En la primera reacción (ecuación 29), la formación de NaOH como un producto de la reacción asegura la continuación de la alta alcalinidad en el sistema que es esencial para la estabilidad de la fase del cemento principal (C-S-H). Por otro lado, (ecuación 30 y 31) la conversión de  $Ca(OH)_2$  a yeso es acompañada por formación de hidróxido de magnesio relativamente insoluble y pobremente alcalino; así la estabilidad del C-S-H en el sistema es reducida y también es atacado por la solución de sulfato.

El ataque de sulfato de magnesio es, por consiguiente, más severo en el concreto. Para evitar este ataque se pueden utilizar cementos con bajo contenido en aluminatos o cementos de adición (puzolánicos o siderúrgicos). En función del tipo y cantidad de sulfatos las medidas protectoras pueden variar.

### 2.3.3.2. Reacción álcali-agregado.

Este tipo de ataque consiste básicamente en la reacción de los álcalis del cemento (hidróxidos de sodio y potasio) con algunos tipos de agregados o áridos que contienen sílice pobremente cristalizada o amorfa. Se forman en esta reacción unos silicatos (geles) expansivos que absorben agua y que provocan el desmoronamiento progresivo y cuarteamiento de toda la masa.

La apariencia exterior del concreto ocasionado por este ataque es similar al formado por el ataque por sulfatos, si bien en la reacción árido-álcali se produce la exudación superficial de los geles blanquecinos que aparecen emergiendo de las fisuras. No se conoce todavía el mecanismo de reacción y hay muchas teorías sobre él. En reciente literatura, el fenómeno es llamado como la reacción de sílice-álcali.

Este tipo de ataque empieza a ser una preocupación creciente en muchos países que creían no tener áridos reactivos, pero que han resultado serlo al cabo de 40-50 años de vida. En nuestro país,



parece haber muy pocos áridos reactivos, aunque se desconoce todavía, el comportamiento a largo plazo de algunos áridos. Las medidas preventivas que se prescriben son el uso de cementos con menos del 0.6 % de óxido de sodio equivalente y la adición de puzolanas.

### 2.3.3.3. Hidratación de cristales de MgO y CaO.

La fuente de óxido del magnesio en cemento normalmente es la dolomita que está presente como una impureza en la mayoría de las calizas. Una parte del óxido del magnesio total en el cemento Portland también puede entrar en la solución sólida como MgO cristalino, llamado periclasa. La hidratación de la periclasa a hidróxido de magnesio es una reacción lenta y expansiva que bajo ciertas condiciones puede causar agrietamiento en el concreto endurecido.

El efecto expansivo del MgO fue el primero en ser reconocido en 1884, en Francia <sup>(27)</sup>. Esto condujo a las restricciones del contenido máximo de MgO permisible, por ejemplo, la actual Especificación Estándar para Cemento Portland del ASTM C 150-83, requiere que el contenido de MgO en cemento no exceda el 6 %.

Aunque la expansión debido a la hidratación de CaO cristalino ha sido conocido durante mucho tiempo, en los Estados Unidos se reconoció el efecto de deterioro hasta después de treinta años, cuando ciertos pavimentos de concretos se agrietaron después 5 años de ser construidos. Inicialmente sospecharon que era debido al MgO, después se le atribuyó a la presencia de CaO calcinado el cual se usaba en grandes cantidades en los cementos.

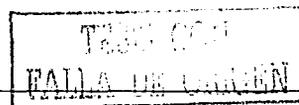
Las pruebas de laboratorio mostraron que los cementos con bajo contenido de MgO y 2.8 % de CaO calcinado, mostraron una expansión considerable. Este fenómeno es casi desconocido en concretos modernos debido a que los controles industriales aseguran que el contenido de CaO cristalino o no combinado en el cemento Portland raramente exceda el 1 %.

### 2.3.3.4. Corrosión del acero de refuerzo en el concreto.

La corrosión del acero embebido en concreto invariablemente es uno de las causas principales de deterioro prematuro de las estructuras de concreto y reduce su vida residual. La magnitud de daño es grande en estructuras expuestas a ambientes marinos y a las sales usadas para el deshielo. Por ejemplo, en 1975 se informó que el Sistema de la Carretera Interestatal de Estados Unidos sólo necesitó \$6 mil millones para la reparación y reemplazo de puentes de concreto reforzado <sup>(26)</sup>.

A pesar de las formas de protección que el concreto le confiere al acero, es común observar el deterioro de estructuras ocasionado por la corrosión del acero de refuerzo. Esto se debe a que penetran sustancias agresivas a través del concreto que provocan que el acero pase de un estado pasivo a un estado activo, bien sea en su totalidad (corrosión generalizada) o en determinadas regiones (corrosión localizada).

Generalmente los mecanismos de deterioro son desarrollados a través del tiempo. En este sentido se ha definido un modelo sencillo que representa el tiempo que tarda una estructura de concreto





proporcionando los servicios para la cual ha sido diseñada (vida útil o vida de servicio) <sup>(28)</sup>. La figura 10 presenta el modelo del tiempo de vida útil de una estructura de concreto.

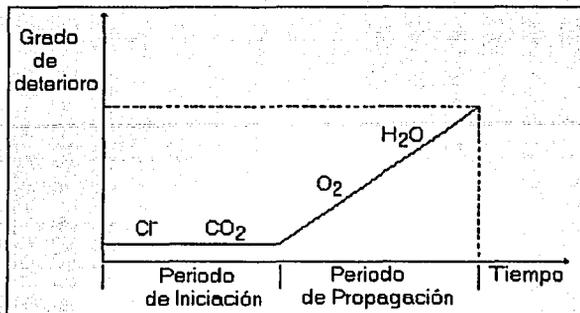


Figura 10. Tiempo de vida útil de una estructura de concreto (modelo de Tuutti).

El tiempo de vida útil de una estructura de concreto se divide en dos periodos:

- Periodo de iniciación. Tiempo que tarda el agente agresivo en atravesar el recubrimiento, alcanzar el acero y provocar el rompimiento de la capa de óxido protector.
- Periodo de Propagación. Comprende la acumulación progresiva del deterioro, hasta que alcanza un nivel inaceptable.



## 2.4. MECANISMOS DE CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO ARMADO.

La corrosión del acero en el concreto es un proceso electroquímico. Las reacciones anódicas de interés del acero de refuerzo embebido en concreto son (ecuación 32, 33, 34 y 35):



Las reacciones catódicas posibles dependen de la disponibilidad de  $\text{O}_2$  y del pH en la proximidad de la superficie del acero. Las reacciones más comunes son (ecuación 36 y 37):



Las reacciones 32-35 representan la disolución del hierro. Para un concreto de buena calidad, en la que el pH es normalmente en el intervalo de 12.5-13.5, las reacciones (32) y (33) son las de mayor interés; en donde los óxidos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formarán una capa protectora sobre la superficie, como indica esquemáticamente la figura 11.

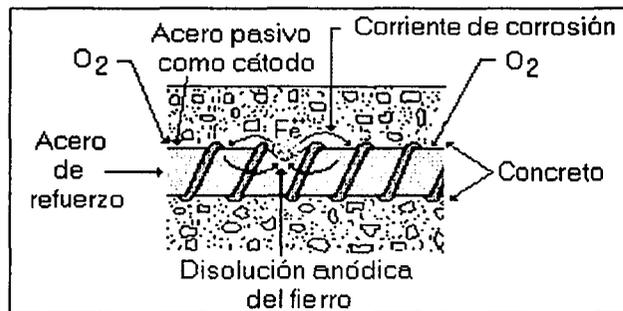


Figura 11. Ilustración esquemática de la corrosión del acero de refuerzo.

La magnitud de la corriente de corrosión es una medida directa de la velocidad de corrosión del acero. Similar a un circuito eléctrico, la corriente de corrosión está limitada por la resistencia del circuito. En este caso, un factor importante es la resistencia eléctrica del concreto. Se puede determinar teóricamente si las reacciones (32-35) son termodinámicamente posibles a un pH y potencial dados <sup>(29)</sup>. Esto se ilustra en la figura 12.

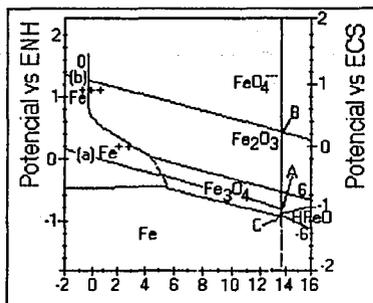


Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el hierro.

A un pH de 13.5, el hierro está en equilibrio con el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a un potencial de -1125 mV con respecto al Electrodo de Calomel Saturado (ECS), punto "C" en la Figura 12. A potenciales más negativos, el hierro estará en la fase estable, y por lo tanto la corrosión no puede ocurrir. A valores de potencial menos negativos, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son la fase estable y la corrosión puede ocurrir.

En teoría, a potenciales más positivos, la velocidad de corrosión es mayor. Sin embargo, a un pH mayor de 9 en presencia de oxígeno, el óxido forma una película protectora sobre la superficie del acero, que no implica que la corrosión sea detenida, pero sí, reducida a un nivel insignificante.

Un factor importante de esta película protectora es que no se encuentra a un solo potencial de corrosión. Este valor es determinado por el potencial de equilibrio de  $\text{O}_2$ , líneas punteadas en la figura 12. En concretos aireados con un pH de 13.5, el potencial más alto del acero podría ser de +175 mV/ECS (punto B), en la figura 12. El potencial más bajo para el cual la película pasiva es estable, para este valor de pH, es de -594 mV/ECS. En la práctica el acero puede adoptar cualquier potencial dentro de este rango y estar todavía pasivado.

#### 2.4.1. EFECTOS DE LA CORROSIÓN EN EL CONCRETO ARMADO.

Cuando la corrosión se presenta, los productos formados aumentan de volumen en forma significativa, teóricamente hasta más de 6 veces, dependiendo de la disponibilidad de oxígeno. Esto provoca la reducción de la sección del acero de refuerzo y la disminución de sus propiedades mecánicas; de igual manera afecta al concreto, debido a la fisuración y desprendimientos del recubrimiento producida por la expansión de los productos de corrosión, y también afecta a la acción compuesta del concreto y acero, debido al decremento de la adherencia. Consecuentemente, la seguridad y funcionalidad de concreto resultan afectadas.

La corrosión que se desarrolla en ambientes con baja disponibilidad de oxígeno, el volumen de los productos de corrosión puede ser solamente hasta tres veces mayor que el volumen del acero. Tal proceso de corrosión se desarrolla a baja velocidad y, en circunstancias especiales, los productos de la corrosión pueden difundirse entre los huecos y poros del concreto sin causar fisuración y desprendimiento. En estos casos singulares la corrosión del acero de refuerzo puede dar lugar a un fallo inesperado sin una manifestación exterior previa.



## FACTORES QUE CAUSAN Y ACELERAN LA CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO.

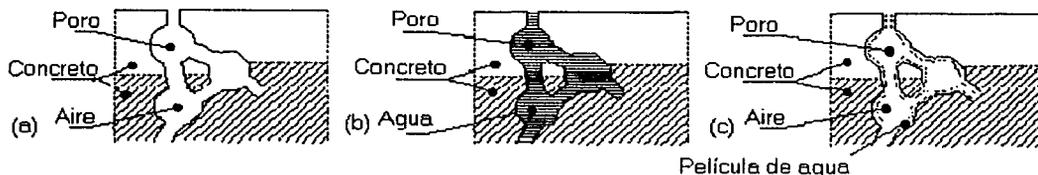
Se denomina factores que causan la corrosión a los que inducen la despasivación del acero en el concreto. La corrosión se provoca cuando el pH se encuentra en valores ácidos (menor de pH 8), por lo que serán en este sentido factores que desencadenan la corrosión aquellos que den lugar a la neutralización del medio alcalino del concreto. Por lo tanto, los principales agentes despasivantes que logran el rompimiento de la capa de óxido que protege al acero son dos: la carbonatación y los iones cloruros.

De igual manera existen varios factores que afectan la cinética del proceso de corrosión de las armaduras; de tal manera que, el contenido de cemento, la dosificación, la compacidad y la homogeneidad del concreto; así como el espesor de recubrimiento y la humedad ambiental son los factores que afectan este proceso <sup>(1, 3, 20 y 30)</sup>.

### 2.4.2.1. Carbonatación.

Un concreto no carbonatado tiene un pH arriba de 12.5, producida por las reacciones de hidratación del cemento, que proporciona una buena protección contra la corrosión. Sin embargo, esta protección se pierde cuando el pH disminuye a un valor menor de 11 por reacción de los constituyentes ácidos de la atmósfera, particularmente el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{SO}_2$ , aunque, la parte esencial la desempeña el  $\text{CO}_2$ , por lo cual recibe el nombre de carbonatación.

La velocidad de avance del frente carbonatación ( $\text{CO}_2$ ) es de vital importancia para calcular el tiempo que tardará éste en llegar hasta el acero. El principal factor que controla la velocidad de  $\text{CO}_2$  es el contenido de humedad del concreto, ya que si el poro está seco, el  $\text{CO}_2$  difunde fácilmente como se observa en la figura 13(a), pero la  $\text{CO}_2$  no puede ocurrir debido a la falta de agua, como en concretos secos. Si por el contrario, los poros están llenos de agua la carbonatación es mínima, debido a la poca difusión del  $\text{CO}_2$  en agua, figura 13(b). Pero si los poros están parcialmente llenos de agua, concretos expuesto a la atmósfera con una humedad relativa cerca del 70%, el frente de  $\text{CO}_2$  puede proceder hasta un espesor donde los poros del concreto estén secos, figura 13(c). Otros factores que intervienen son la porosidad, contenido en materia alcalina, condiciones de curado y ambientales del concreto <sup>(31, 32 y 33)</sup>.



### 2.4.2.2. Cloruros.

Los iones cloruro pueden estar en el concreto, ya sea por que se añadan en la mezcla o desde el exterior, a través de la red de poros hasta el acero <sup>(41)</sup>. Ahora bien, como en la capa de óxido férrico protector, que se forma alrededor del acero de refuerzo, existen defectos microscópicos de óxido



ferroso. Estos óxidos ferrosos son menos estables que el óxido férrico, por lo tanto cuando los iones cloruros llegan a la superficie del acero encuentran estos defectos iniciando la corrosión. El compuesto químico formado es soluble, por lo tanto no permanece sobre la superficie del acero, dejando con esto mayor espacio sin protección.

Los cloruros destruyen de forma puntual la película protectora, lo que da lugar a la *corrosión por picadura*, de esta manera se forma una celda de corrosión, donde existe un área pasiva intacta, actuando como cátodo, en la cual se reduce oxígeno y una pequeña área donde se ha perdido la película, actuando como ánodo, en la cual ocurre la disolución del acero. El potencial en esta región se vuelve más negativo, por consiguiente, los sitios adyacentes susceptibles de picaduras, pierden esa susceptibilidad al volverse más nobles. Esto produce que la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  se incrementa con la consecuencia de las reacciones que elevan el pH de las zonas catódicas. Llevando esto a pensar que el proceso por picaduras es autocatalítico debido a que disminuye el pH de los sitios en que tiene lugar, y se incrementa el de las áreas adyacentes, reduciendo así el ataque en estas últimas, ver figura 14.

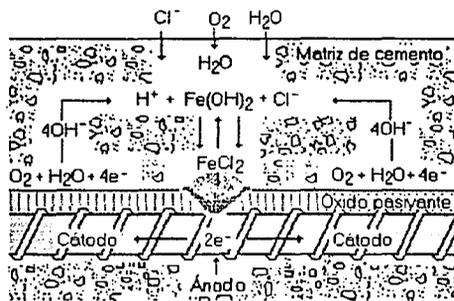


Figura 14. Mecanismo de corrosión por picadura.

La teoría electroquímica de la corrosión por picadura aún está sujeta a mucha investigación y discusión. Sin embargo, algunos de los principios del proceso que generalmente están acordados enuncian que la propagación de las picaduras requiere de una actividad continua en sitios específicos manteniendo la relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  por encima del valor crítico de iniciación<sup>(34)</sup>.

El cemento posee una cierta capacidad física y química de combinarse con los iones cloruro (sal de Friedels), dependiendo de la concentración de éstos en la fase acuosa de los poros. Sin embargo, no todos los cloruros se pueden combinar. Por el contrario, siempre existe un equilibrio de disolución entre los cloruros combinados y los iones cloruros libres de dicha fase acuosa. Como resultado del proceso de difusión, la concentración de cloruros decrece desde la superficie hacia el interior del concreto. En una estimación aproximada, puede suponerse que la profundidad de penetración sigue de nuevo una ley proporcional a la raíz cuadrada del tiempo<sup>(35, 36)</sup>.

### 2.4.2.3. Contenido de cemento.

Al incrementar el contenido de cemento, la capacidad de fijación del concreto frente al  $\text{CO}_2$  y al  $\text{Cl}^-$  aumenta. Sin embargo, dentro de un rango normal del contenido de cemento, la velocidad de penetración de carbonatos y cloruros están menos influenciada por el contenido de cemento que por la



relación a/c, por las calidades de la compactación y el curado. De cualquier modo la cantidad de cemento es importante por lo que se refiere a la trabajabilidad y hasta cierto punto a la sensibilidad del curado.

Un contenido de cemento de  $300 \text{ kg/m}^3$  es suficiente para conseguir una permeabilidad suficientemente baja y una durabilidad suficiente, si la relación a/c se mantiene por debajo de 0.6 y 0.5, dependiendo de las condiciones ambientales y si se utiliza un curado adecuado. En casos que se tomen medidas especiales para obtener un concreto de buena calidad, un contenido inferior de cemento puede ser suficiente. Alternativamente, un medio para asegurar una calidad suficiente del concreto es la especificación de resistencias mínimas relativamente altas.

#### 2.4.2.4. Dosificación del Concreto.

El concreto debe ser sólido, homogéneo, compacto, resistente y poco poroso, que garantice además de sus propiedades mecánicas, la protección de la armadura de acero de las acciones agresivas de los agentes externos. La porosidad de la masa de concreto la aporta fundamentalmente la pasta de cemento endurecido y es a través de ella que el agua ejerce su función de transmisor de los elementos agresivos externos, razón por la cual la relación agua / cemento, el grado de hidratación y la cantidad de pasta son factores determinantes de la cantidad y tipos de poros en el concreto <sup>(37)</sup>.

#### 2.4.2.5. Compacidad y homogeneidad.

La compacidad del concreto es la propiedad que le confiere la resistencia a la penetración de los agentes agresivos externos. Es inversamente proporcional a la porosidad y mientras más alta sea la primera, expresa en qué magnitud está protegido el acero de la armadura minimizando significativamente la carbonatación y el ataque de los cloruros, que son los agentes agresivos más importantes.

La compacidad del hormigón está expresada por la cantidad de materia sólida que está contenida en una unidad cúbica, o es la relación entre el volumen sólido y el volumen aparente total. Esta se mide como la relación entre la suma de dos volúmenes absolutos de materias sólidas (grava, arena pasta de cemento endurecida ) contenida en un metro cúbico de hormigón, referido al volumen aparente del mismo.

La compacidad es función, principalmente, de la cantidad y la calidad de los materiales y de la adecuada proporción entre ellos. Sin embargo, cumpliéndose con esta condición, la compacidad puede afectarse por un mal mezclado y un mal transporte, ya que esto afecta la homogeneidad del hormigón, propiciando la segregación de los materiales. De igual manera, la segregación puede producirse por un procedimiento deficiente en la colocación del hormigón y/o inadecuado proceso de compactación.

Las mezclas con relación a/c baja ( $<0.4$ ) son usadas en ambientes agresivos por la alta protección brindada a la armadura (Baja porosidad y la alta alcalinidad). Sin embargo, un curado deficiente de estas mezclas impide la hidratación del cemento, principalmente en la superficie del hormigón, lo cual se manifestará en un incremento de la porosidad y por lo tanto en la disminución de su resistencia a la agresividad ambiental.



Por otra parte, la homogeneidad del hormigón es la cualidad por la cual los distintos componentes del mismo aparecen igualmente distribuidos en toda su masa, de manera tal que dos de sus muestras tomadas de distintos lugares de la estructura fabricada con el mismo hormigón, resulten prácticamente iguales. El hormigón, por su origen, es un material heterogéneo y se puede lograr su homogeneidad mediante un adecuado proceso tecnológico de producción, transporte, colocación, compactación y curado.

De tal manera que un hormigón que tenga una adecuada compacidad y homogeneidad garantizara la protección de la armadura, en el ambiente específico para el cual fue diseñada la mezcla. En la práctica para obtener esto se debe cumplir con una serie de actividades secuenciales, las cuales se encuentran íntimamente ligadas entre sí. Estas actividades son: buen selección y proporcionamiento de los materiales, buena operación de mezclado y buena calidad en la ejecución de los procedimientos de transporte colocación, compactación, curado y donde sea aplicable, una cuidadosa aplicación de desmolde <sup>(3, 38)</sup>.

#### 2.4.2.6. Espesor del recubrimiento.

El espesor de la capa de concreto es importante para garantizar la protección de la armadura, dependiendo del ambiente al cual va a estar expuesto. Existen normas internacionales, donde se especifican los espesores adecuados de acuerdo a la agresividad ambiental <sup>(34)</sup>. La carbonatación y los cloruros penetran hacia el interior del concreto a una velocidad que sigue una ley función de la raíz cuadrada del tiempo. Esto significa que, si el recubrimiento del concreto se reduce a la mitad, la condición crítica para un incipiente riesgo de corrosión se alcanza en la cuarta parte del tiempo. A partir de varios estudios Tuutti estableció su conocido modelo que se muestra en la figura 10, desarrollado específicamente para el caso de corrosión del acero de refuerzo en concreto <sup>(3, 28)</sup>.

#### 2.4.2.7. Efecto del oxígeno.

No es posible que el proceso de corrosión se desarrolle sin que llegue una mínima cantidad de oxígeno hasta la varilla. Durante mucho tiempo se ha considerado que el acceso o flujo de oxígeno es el factor determinante de la velocidad de corrosión. Así, se piensa a menudo que el espesor del recubrimiento influye mucho en el acceso de oxígeno y se han realizado múltiples trabajos para medir la permeabilidad del hormigón al oxígeno, al aire o a los gases. En la actualidad este conocimiento se ha descartado, por lo que no son válidas las extrapolaciones al fenómeno de la corrosión del acero embebido en hormigón, cuando se utiliza la presión mecánica como fuerza impulsora de los gases.

Si el flujo de oxígeno fuera el factor determinante de la velocidad de corrosión, sin duda ésta debería ser mayor en un concreto seco (representado en la figura 13a), expuesto a una atmósfera de 50 % de HR, que en un concreto húmedo donde el flujo de oxígeno es menor, ya que este tiende a disolverse previamente en el agua contenida en los mismos. Sin embargo, diversos estudios muestran que la velocidad de corrosión es máxima cuando los poros tienen suficiente agua, sin llegar a saturarse (figura 13b), como para facilitar los procesos de corrosión.



Cuando el concreto tiene poros saturados de agua (figura 13c), el oxígeno se tiene que disolver en ella antes de alcanzar las cercanías del acero de refuerzo. En este caso el flujo de oxígeno es el factor controlante, ya que la cantidad que fluye es muy limitada. En la práctica, una aproximación para conocer la mayor o menor permeabilidad al oxígeno es medir su porosidad <sup>(3)</sup>.

#### 2.4.2.8. Humedad ambiental.

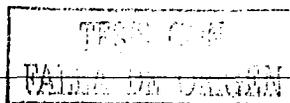
El concreto es un material que absorbe con facilidad la humedad ambiental, pero en cambio se seca muy lentamente. La presencia de agua es indispensable para que la corrosión se lleve a cabo en medios neutros y alcalinos, pues interviene en el proceso catódico de reducción del oxígeno (ecuación 36). Además, el agua es necesaria para la movilidad de los iones a través del electrolito.

El contenido de humedad es el factor que más influye en la velocidad de corrosión. Si los poros están saturados de humedad, la resistividad es menor y por lo tanto, la pila de corrosión será muy fácil; sin embargo, el oxígeno tiene que disolverse primero en el agua de poro para poder alcanzar el acero. En estas condiciones se dice que el proceso está controlado por el acceso de oxígeno, y las velocidades de corrosión no serán las más elevadas sino moderadas e incluso muy bajas. Cuando los poros contienen muy poca humedad, entonces la resistividad es muy elevada y el proceso de corrosión se encuentra muy dificultado. En este caso la velocidad de corrosión también será muy baja aunque el concreto se encuentre contaminado por cloruros. Las velocidades de corrosión máximas se dan en concretos con contenidos de humedad altos, pero sin saturar los poros. En este caso el oxígeno llega libremente hasta el acero y la resistividad es lo suficientemente baja para permitir elevadas velocidades de corrosión <sup>(1, 3)</sup>. Ver la Figura 13.

Aún conociendo lo anterior, pocos estudios han sido encaminados a relacionar el contenido de humedad con la velocidad de corrosión, ya que la relación entre la humedad interior del concreto y la de sus alrededores no es tan simple de calcular. Investigadores se han enfocado más al estudio de la resistividad, ya que esta es un parámetro que depende grandemente del contenido de humedad del concreto.

Alonso y Andrade <sup>(39)</sup>, mencionan que cuando el acero se encuentra en estado pasivo la velocidad de corrosión no es afectada por la resistividad, pero cuando la corrosión es activa, la resistividad es un factor controlante de la velocidad de corrosión. También afirman que cuando el acero es corroído, la humedad relativa influye en la resistividad del concreto y consecuentemente en la velocidad de corrosión. Cavalier <sup>(40)</sup> proponen 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 investigaciones de campo y examinados por estos investigadores.

| Tabla 8. Predicción de la corrosión en función de la resistividad (k $\Omega$ cm). |   |                                    |
|--|---|------------------------------------|
| Según Cavalier <sup>(40)</sup>   | Según Feliú y W. López <sup>(3)</sup> . | Probabilidad de corrosión          |
| > 12   | > 200                                   | Alto Riesgo (10% que se presente)  |
| Entre 5 y 12   | Entre 200 y 10                          | Riesgo Moderado (incierto)         |
| < 5  | < -10                                   | Poco Riesgo (90 % que se presente) |





### 2.4.2.9. Temperatura.

La temperatura juega también un doble papel en los procesos de deterioro. Por un lado, su incremento promueve un aumento en la velocidad de corrosión y proporciona la movilidad de las moléculas facilitando el transporte de sustancias <sup>(41)</sup>; por otro, su disminución puede dar lugar a condensaciones, que a su vez, pueden producir incrementos locales importantes del contenido de humedad del material.

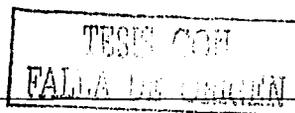
El efecto de temperatura nunca debe considerarse aislada de la disponibilidad y grado de saturación de poro. Short y Page <sup>(42)</sup> observaron la influencia de la temperatura en el comportamiento del ion cloruro y encontraron que conforme aumenta la temperatura aumenta la difusividad del ion cloruro hasta por un factor de 6 a 9 cuando la temperatura cambia de 7 a 45 °C. Esto lleva a concluir que al aumentar la temperatura el abastecimiento del cloruro será mayor, aumentando la relación  $Cl^-/OH^-$  y con ello la velocidad de corrosión.

### 2.4.2.10. Proporción de cloruros.

Aunque existe consenso en que los cloruros en la solución de poro es la primera causa de corrosión, este límite se puede fijar desde el punto de vista de: a) contenido de cloruros totales, b) contenido de cloruros solubles al agua, y c) la relación cloruros libres / ion hidróxido. Los valores de referencia en la mayoría de las normas para concreto reforzado se ajustan a concretos con cementos del 9 % de  $C_3A$ . El límite de la norma ACI se refiere a cloruros libres, la tabla 9 presenta el límite máximo de cloruros propuestos por diferentes países.

| Tabla 9. Valores críticos de cloruros en concretos reforzados <sup>(3)</sup> |              |                                  |             |
|--|--------------|----------------------------------|-------------|
| País   | Norma        | Límite máximo de $Cl^-$          | Referido a: |
| USA  | ACI 318      | ≤ a 0.15 % en ambiente de $Cl^-$ | Cemento     |
| USA  | ACI 318      | ≤ a 0.3 % en ambiente normal     | Cemento     |
| USA  | ACI 318      | ≤ a 0.1 % en ambiente seco       | Cemento     |
| Inglaterra   | CP - 110     | ≤ a 0.35 % al menos en un 95%    | Cemento     |
| Australia  | AS 3600      | ≤ al 0.22 %                      | Cemento     |
| Noruega  | NS 3474      | ≤ al 0.6 %                       | Cemento     |
| España   | EH 91        | ≤ al 0.4 %                       | Cemento     |
| Europa   | EUROCODIGO 2 | ≤ al 0.22 %                      | Cemento     |
| Japón  | JSCE - SP 2  | ≤ al 0.6 kg/m <sup>3</sup>       | Concreto    |
| Brasil   | NBR 6118     | ≤ al 0.05 %                      | agua        |

En relación con este límite máximo de cloruros es importante mencionar que parte de ellos se pueden combinar con las fases aluminicas y ferríticas de los cementos, por lo que sólo son peligrosos los que quedan sin combinar o libres. La proporción entre libres y combinados tampoco es constante, al estar influida por la finura del cemento, su contenido en yeso, la temperatura durante el fraguado y la humedad de los poros del concreto.





Aunque todavía no se ha podido establecer una relación cuantitativa entre la proporción de cloruros o relación  $Cl^-/OH^-$  y la velocidad de corrosión, si se ha determinado que existe entre un aumento en la velocidad de corrosión y un incremento de proporción de  $Cl^-$ . En investigaciones hechas por Diamond <sup>(43)</sup> mostró que para valores de pH muy semejantes a la solución de poro del concreto, la máxima razón  $Cl^-/OH^-$  que puede ser tolerado sin despasivación es de 0.29 a un pH de 12.6 y 0.30 a un pH de 13.3.

Gouda <sup>(44)</sup> proporciona un rango de  $Cl^-/OH^-$  entre 0.6 y 1, mientras Page <sup>(45)</sup> menciona que para una relación de  $Cl^-/OH^-$  abajo de 0.3 el riesgo de corrosión es mínimo. En resumen, los niveles de cloruro oscilan en un rango de 0.15 a 0.4 % por peso de cemento y una razón de  $Cl^-/OH^-$  de 0.3 a 1.



## 2.5. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA EVALUACIÓN DEL CONCRETO ARMADO.

Las estructuras de concreto están compuestas por materiales susceptibles de degradarse y de desarrollar patologías en condiciones agresivas. En este sentido, el estudio de la durabilidad de estas estructuras se enfrenta, en muchas ocasiones, a la necesidad de caracterizar los materiales, así como diagnosticar las posibles patologías que se produzcan en estos concretos. Desde este punto de vista la utilización de técnicas instrumentales es una eficaz herramienta para la *prevención* del desarrollo de determinadas patologías y para aumentar, por tanto, la *durabilidad* de las estructuras de concreto. Para ello, es imprescindible acudir a distintas técnicas instrumentales, más o menos sofisticadas, que proporcionen la información necesaria para abordar el problema de la durabilidad de los materiales.

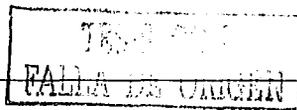
Estas técnicas son aplicadas en ensayos previos en la caracterización de materiales y ensayos acelerados para evaluar el potencial de desarrollo de determinados tipos de patologías, especialmente en el caso de condiciones agresivas lo que revierte en un aumento de la durabilidad de las estructuras. La utilización de técnicas instrumentales permiten caracterizar físico - químicamente los materiales, así como diagnosticar los procesos de degradación que pudieran estarse produciendo. También, se puede establecer el grado de degradación de las estructuras mediante el estudio de los datos obtenidos por las distintas técnicas instrumentales. Por otra parte, estas mismas técnicas instrumentales son utilizadas para la prevención de determinadas patologías mediante la realización de ensayos acelerados específicos para cada tipo de posibles riesgos.

A continuación se describen algunas de las técnicas instrumentales utilizadas en la caracterización de los materiales, así como en la diagnosis de patologías <sup>(2)</sup>.

### 2.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico de barrido, MEB (Scanning Electron Microscope, SEM) utiliza *electrones* para iluminar un objeto, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una *televisión*. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho muy pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 angstroms (1 ángstrom equivale a 0,000000001 metros). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0,5 angstroms. El MEB crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto y explora la superficie de la imagen punto por punto, además, de que pueden ampliar los objetos 100,000 veces o más.

La característica más importante de un microscopio electrónico de barrido no son los aumentos en sí, sino el *poder de resolución*, que es la capacidad que tiene un sistema para visualizar nitida y separadamente dos objetos próximos entre sí. El poder de resolución de un microscopio de barrido convencional esta en torno a 35-45 ángstrom; mientras que un microscopio electrónico de efecto túnel tiene un poder de resolución a nivel atómico. Otro factor importante en los microscopios de barrido es la *profundidad de campo*, que es la capacidad para visualizar nitidamente en varios planos paralelos sucesivos.





La finalidad general de esta técnica es la visualización microscópica de las muestras y el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de sus elementos químicos. Las principales posibilidades que ofrece esta técnica son las siguientes: a) observar y fotografiar muestras, desde 10 aumentos a 200.000, con una resolución espacial de 5nm; b) la longitud mínima medible es 14 nm; c) la distinción, mediante diferentes tonos de grises, de zonas con distinto número atómico; d) el análisis cualitativo y cuantitativo en un rango de una a varios millones de micras cúbicas; e) mapas de distribución de elementos químicos, en los que se puede observar simultáneamente la distribución de hasta ocho elementos, asignando un color diferente a cada uno; y f) perfiles de concentración, es decir, la curva de variación de la concentración de un elemento químico entre dos puntos de la muestra.

Las muestras analizadas mediante esta técnica han de ser sólidas, entendiéndose también como tales los residuos sólidos de cualquier tipo de muestra obtenidos por desecación, calcinación o filtración. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos (muestra seca) y, además, debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra, suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

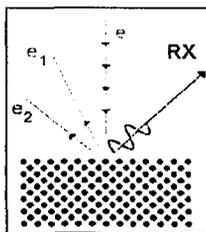


Figura 15. Bombardeo de un haz de electrones  $e$  sobre una muestra.

En la figura 15 se observa el bombardeo de un haz de electrones  $e$  sobre una muestra representada por una red de dos tipos de átomos (rojos y azules), y tres señales:  $e_1$ ,  $e_2$  y  $RX$ .

$e_1$  son los electrones del haz primario  $e$  que rebotan en la muestra. Proporcionan información acerca del número atómico medio de la zona bombardeada. Se denominan electrones retrodispersados.  $e_2$  son los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario. Proporcionan información acerca de la topografía superficial. Es la señal con la que comúnmente se obtiene una imagen de la muestra. Se denominan electrones secundarios.  $RX$  son los rayos X, característicos del átomo que los ha producido. Proporcionan información química elemental de la zona de la muestra de la que proceden. Con esta señal se obtienen los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra.

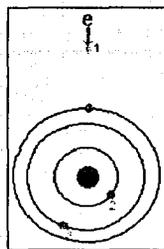


Figura 16. representación del proceso físico, mediante el cual se produce  $e_1$ ,  $e_2$  y RX.

La figura 16 representa el proceso físico mediante el cual se produce las tres señales anteriores, en un átomo de la muestra, es el siguiente: Un electrón 1 del haz primario choca con un electrón 2 de una capa interna del átomo y expulsa a éste de dicho átomo. El átomo queda entonces en un estado excitado ya que el electrón 2 deja una vacante en el nivel energético del que procede. El átomo, para volver a su estado fundamental, de mínima energía, desplaza un electrón 3 de un orbital más energético a la vacante dejada por el electrón 2. Para que tenga lugar este proceso, el electrón 3 se tiene que liberar de una cierta cantidad de energía, igual a la diferencia de los dos niveles energéticos involucrados en el proceso. Esta energía la libera en forma de rayos X (RX). La vacante dejada por el electrón 3 será posteriormente ocupada por otro electrón de otro nivel más energético, produciéndose otro fotón de RX, y así sucesivamente. El electrón 2 arrancado del átomo es lo que se denominó en el gráfico anterior un electrón secundario y el electrón 1 que procede del haz primario, un electrón retrodispersado.

### 2.5.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde unos 10 nm hasta 0,001 nm (1 nm o nanómetro equivale a  $10^{-9}$  m). Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X, mayores son su energía y poder de penetración. Los rayos de mayor longitud de onda, cercanos a la banda ultravioleta del *espectro* electromagnético, se conocen como rayos X blandos; los de menor longitud de onda, que están más próximos a la zona de rayos gamma o incluso se solapan con ésta, se denominan rayos X duros. Los rayos X formados por una mezcla de muchas longitudes de onda diferentes se conocen como rayos X *blancos*, para diferenciarlos de los rayos X monocromáticos, que tienen una única longitud de onda. Tanto la luz visible como los rayos X se producen a raíz de las transiciones de los electrones atómicos de una órbita a otra.

Si se analizan los rayos X emitidos con un espectrómetro de rayos X, se encuentran ciertas líneas definidas superpuestas sobre el espectro continuo, estas líneas, conocidas como rayos X característicos, corresponden a longitudes de onda que dependen exclusivamente de la estructura de los átomos del blanco. En otras palabras, un electrón de alta velocidad que choca contra el blanco puede hacer dos cosas: inducir la emisión de rayos X de cualquier energía menor que su energía cinética o provocar la emisión de rayos X de energías determinadas, que dependen de la naturaleza de los átomos del blanco.

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un *crystal*, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como *redes de difracción* muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de



onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca. Los rayos X también pueden difractarse mediante redes de difracción rayadas si su espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de los rayos X.

El fenómeno de la difracción ocurre siempre que una onda encuentra un conjunto de objetos de scattering regularmente espaciados. La longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente debe ser del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de scattering. La difracción es debida fundamentalmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre 2 o más ondas, que provienen de la diferencia de camino recorrido por dichas ondas y que a su vez implican un cambio en la amplitud de las ondas difractadas. Esta técnica instrumental permite la determinación de las fases cristalinas mayoritarias presentes en una muestra. La muestra a estudiar es reducida a polvo y se prensa convenientemente, presentando una superficie plana que al ser bombardeada por un haz colimado, de radiación con longitud de onda conocida, produce un haz reflejado en la muestra, de igual valor angular que el incidente, ambos respecto a la muestra analizada.

El haz reflejado convenientemente colimado, y monocromado, penetra en un contador proporcional de flujo, que mide la intensidad de radiación recibida, en cada uno de los ángulos recorridos al hacer el espectro de la muestra que se analiza. Todo el proceso viene regido por la ecuación de Bragg (38) que dice:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (38)$$

donde:  $\lambda$  es la longitud de onda, correspondiente al ánodo utilizado, en este caso cobre. El ángulo  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación colimada, con el plano obtenido al ser prensada la muestra y que se conoce en todo momento, ya que es medido por el goniómetro del equipo; queda como única incógnita el valor obtenido al despejar  $d$  en la ecuación de Bragg. Este valor corresponde al espaciado en Angstroms, de la dimensión de la arista, de la celdilla unida, del cristal correspondiente al mineral que forma parte de la muestra analizada. La DRX, contiene varios picos correspondientes a las reflexiones de los cristales, de los minerales presentes <sup>(2)</sup>.

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil, que nos proporciona una información estructural muy detallada de estructuras epitaxiales. Es una técnica no destructiva, analiza grandes áreas de la muestra, hasta una penetración del orden de 10 mm, pero al mismo tiempo da información a escala atómica. Con difracción de rayos X a temperatura ambiente son posibles los estudios de: identificación de compuestos y fases, análisis cuantitativo de fases, y determinación de estructura cristalina. Con cámara de alta temperatura son posible los estudios de: transformación de fase, reacciones del estado sólido, cinética de cristalización, expansión térmica de la red cristalina, y cambios de la estructura cristalina.



## 2.6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO.

Las técnicas electroquímicas se llevan a cabo con un instrumento electrónico conocido con el nombre de potencióstato, el cual permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial variable o constante, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia (ER). El electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por lo mismo no circula corriente alguna. Como su nombre lo indica, este electrodo sirve como referencia a poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica en estudio. Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo por lo general de un material inerte por el medio que se realiza el experimento (platino o grafito, acero inoxidable, etc.)<sup>(46)</sup>.

Las técnicas electroquímicas utilizadas para la determinación de la corrosión en el presente estudio son: el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE); a continuación se presenta una revisión de las técnicas antes mencionadas.

### 2.6.1. POTENCIAL DE CORROSIÓN.

Como ya se ha dicho, las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen anódicamente y otras lo hagan catódicamente. Su medida permite determinar el grado de polarización del electrodo, conocer si un metal está en estado activo o pasivo, seguir la formación y ruptura de películas superficiales, estudiar el efecto de eventuales sustancias inhibitoras o estimuladoras de los procesos de corrosión sobre una estructura metálica. Esta técnica de inspección es una de las más utilizadas para detectar la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. Estos mecanismos toman como base los diagramas de Pourbaix. En la figura 17 se muestra una representación esquemática de la forma de medir el potencial de corrosión en una estructura de concreto y en general, esta técnica se encuentra establecida bajo la norma ASTM C 876-91-10<sup>(47)</sup>.

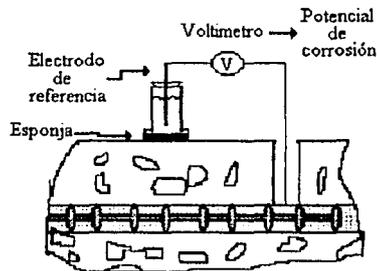


Figura 17. Esquema de la medición del potencial de corrosión.

Muchos criterios han sido establecidos para la evaluación de estos potenciales. Sin embargo, una interpretación estricta es dificultosa, y esto se debe a que el ambiente del concreto por sí mismo está sujeto a diferentes variables tales como el pH, el contenido de sales, humedad, la temperatura, entre otros. La tabla 10 presenta los criterios propuesto por esta norma, tomando como ER al electrodo de calomel saturado (ECS) y cobre-sulfato de cobre ( $Cu/CuSO_4$ ), respectivamente.



| Tabla 10. Criterio para medir el potencial de corrosión del acero de refuerzo en concreto. |  |                                 |
|--|--|---------------------------------|
| $E_{\text{corr}}$ vs ECS (mV)  | $E_{\text{corr}}$ vs Cu/CuSO <sub>4</sub> (mV) | Probabilidad de corrosión       |
| > -120 mV  | > -200 mV                                      | 10% que se presente (Pasiva)    |
| -120 mV ~ -270 mV  | -200 mV ~ -350 mV                              | zona incierta (Pasiva ó activa) |
| < -270 mV  | < -350 mV                                      | 90 % que se presente (Activa)   |

A continuación se presentan los principales factores que intervienen en la medición del potencial y que pueden causar errores en la conclusión de las mediciones: a) el contenido de humedad en el concreto da lugar a potenciales más negativos, por lo que si se encuentra seco o húmedo, el potencial puede variar unos pocos mV hasta 100-200 mV por lo que se recomienda humedecer en forma homogénea la superficie de concreto, para no confundir las diferencias de potencial por esta situación y no atribuir las a inicios o procesos de corrosión; b) la falta de oxígeno cerca del acero, como en el caso de estructuras sumergidas o enterradas dará potenciales más negativos sin que eso constituya un riesgo de corrosión, ya que en realidad una menor oferta de oxígeno significa velocidades de corrosión muy pequeña que cuando esta bien aireada; y c) la presencia de fisuras o grietas en el concreto puede provocar una corrosión localizada, además de que los potenciales medidos pueden ser falsos debido a la variación de la resistividad.

## 2.6.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La técnica de impedancia consiste en la aplicación al electrodo de trabajo de un voltaje de pequeña amplitud sinusoidal (de pocos milivolts, E, pico a pico) sobre un amplio intervalo de frecuencias por medio de un analizador de respuesta de frecuencia (FRA). La respuesta de corriente a cada frecuencia es otra señal senoidal con diferente amplitud (medida como I) y un relativo cambio de fase a la señal. La razón  $E/I$ , Z, es la impedancia del sistema la cual depende de la frecuencia. Los datos de impedancia son obtenidos en concreto sobre un intervalo de frecuencias el cual depende de la interfase que se desea estudiar<sup>(48, 49)</sup>.

Cuando se hace pasar un flujo de corriente a través de este circuito y se puede manipular la frecuencia, se observa que en altas frecuencias (100 kHz) el capacitor conduce fácilmente, por lo tanto el flujo de corriente elegirá ir por este camino, oponiéndose el flujo solo la resistencia del electrolito (concreto). Conforme la frecuencia va disminuyendo, el capacitor deja de permitir el flujo de corriente, de tal forma que a bajas frecuencias el capacitor deja de conducir, por lo tanto, el flujo intentará pasar por otro camino, entrando ahora al sistema la resistencia de transferencia de carga  $R_{tc}$ . Cuando las propiedades del concreto o la capa de óxido protector entran en juego, el proceso electroquímico se puede volver más complejo, debido a que estos no presentan una fase homogénea. Además, cuando el proceso no está controlado por la transferencia de carga, puede estar controlado por el transporte de una sustancia reductora.

Los valores de la  $R_{tc}$  obtenidos de impedancia pueden ser convertidos en valores de velocidad de corrosión mediante la ecuación de Stern y Geary (39):

$$i_{\text{corr}} = B/R_p \quad (39)$$



donde:  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión; B es una constante con un valor establecido de 0,026 y 0,052 volts para las condiciones de activos y pasivos del acero respectivamente; y  $R_p$  es la resistencia a la polarización relacionado con la resistencia a la transferencia de carga. La tabla 12 presenta el criterio propuesto por investigadores para realizar una estimación de la velocidad de corrosión <sup>(50, 51)</sup>.

| Tabla 11. Criterio para velocidad de corrosión. |                                |
|---|--------------------------------|
| $i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )                     | Condición del Acero            |
| Menor de 0.1                                    | Corrosión despreciable(Pasivo) |
| Entre 0.2 a 0.5                                 | Corrosión Baja a moderada      |
| Entre 0.5 a 1                                   | Corrosión Moderada a alta      |
| Mayor de 1                                      | Corrosión Alta                 |

Para el análisis, los datos de EIE pueden presentarse en varios diagramas que ayuden a su interpretación, además de que se puede apreciar el comportamiento del sistema en estudio. Para ello se cuenta con varios tipos de representación como se vera más adelante <sup>(52)</sup>.

### 2.6.2.1. Diagrama de Nyquist.

Proporciona una representación de la impedancia imaginaria vs impedancia real. En la figura 18 se observa un típico diagrama de impedancia.

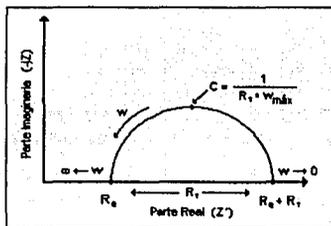


Figura 18. Diagrama de Nyquist.

En él se puede distinguir: La resistencia de la solución,  $R_s$ , esto es en el límite de alta frecuencia, en la intersección de la curva con el eje del componente real. La resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , esta representado por el diámetro de la semicircunferencia, por lo que es definida como el punto donde la curva de impedancia cruza el eje real. La capacitancia de la interfase,  $C_{dl}$ , es el centro de la semicircunferencia está situada a una distancia  $R_s + R_{tc}/2$ . Las distintas etapas del comportamiento del sistema en estudio, se pueden observar mediante las modificaciones que presente la semicircunferencia en este diagrama conforme transcurra el tiempo. Como se puede observar en la figura 19 además de los componentes descritos anteriormente aparece un nuevo elemento.



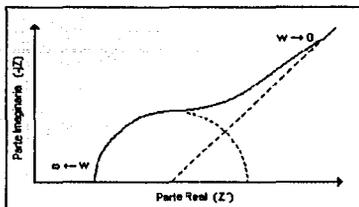


Figura 19. Difusión de Warburg.

La impedancia de Warburg (difusión de Warburg),  $W$ , que es una línea recta de pendiente unidad que se presenta a bajas frecuencias. La difusión de Warburg se observa debido a la difusión de alguna sustancia hacia el interior del sistema en estudio, esto es durante el proceso de formación de la capa pasiva.<sup>(53)</sup> La principal ventaja de este diagrama es que permite fácilmente visualizar los efectos de la corrosión sobre el sistema mediante las modificaciones que presente el diagrama. Una desventaja que presenta es que la frecuencia no aparece explícitamente y ello dificulta calcular el valor de la capacitancia.

### 2.6.2.2. Diagrama de Bode.

Este diagrama permite ver el módulo de la impedancia  $|Z|$ , y el ángulo de fase  $\theta$  en función de la frecuencia. Ver figura 20.

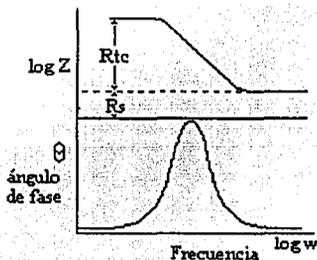
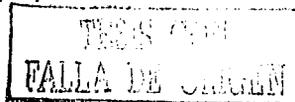


Figura 20. Diagrama de Bode.

La parte superior de la figura 20 presenta una gráfica en línea recta con una pendiente de  $-1$ , y representa al módulo  $|Z|$ , la parte inferior representa el ángulo de fase  $\theta$  y se observa que este es cercano a  $-90^\circ$  lo que indica un comportamiento capacitivo. Al igual que el diagrama de Nyquist, el diagrama de Bode va a sufrir modificaciones a medida que transcurra el tiempo y vaya sucediendo el proceso de corrosión.

En la figura 20 el límite de la resistencia a altas frecuencias es la resistencia de la solución, esto es porque la doble capa actúa como un corto circuito a través de la  $R_p$  a altas frecuencias. El límite de la resistencia a bajas frecuencias es la suma de la resistencia de la solución y la resistencia a la transferencia de carga, la capacidad de la doble capa se encuentra a bajas frecuencias. En este diagrama aparece la frecuencia lo que permite ver como varía la impedancia en función de la frecuencia, además, la extrapolación de la línea recta de pendiente  $-1$  con el eje  $Y$  proporciona el valor de la capacidad de la doble capa.





### 2.6.2.3. Concepto de circuito eléctrico equivalente.

El comportamiento de un electrodo al aplicarle una corriente alterna se puede visualizar mediante su circuito eléctrico equivalente. Existen programas de computación que ayudan a modelar o simular la respuesta de sistemas en estudio, con los circuitos eléctricos <sup>(54)</sup>. Un circuito eléctrico puede estar constituido por un resistor  $R$  con un desfaseamiento en  $\theta$  de  $0^\circ$ , capacitor  $C$  con un desfaseamiento en  $\theta$  de  $-90^\circ$  e un inductor  $L$  con un desfaseamiento en  $\theta$  de  $90^\circ$ ; aunque este último no aparece en el sistema acero - concreto. La ecuación de impedancia que representa estos elementos son (40, 41 y 42):

$$\text{Resistor: } Z = R \quad (40)$$

$$\text{Capacitor: } Z = -j / \omega C, \text{ donde } \omega = 2\pi f \quad (41)$$

$$\text{Inductor: } Z = j\omega L \quad (42)$$

Como se puede observar, un resistor tiene una contribución real independiente de la frecuencia, mientras que el capacitor y el inductor tienen contribuciones imaginarias.

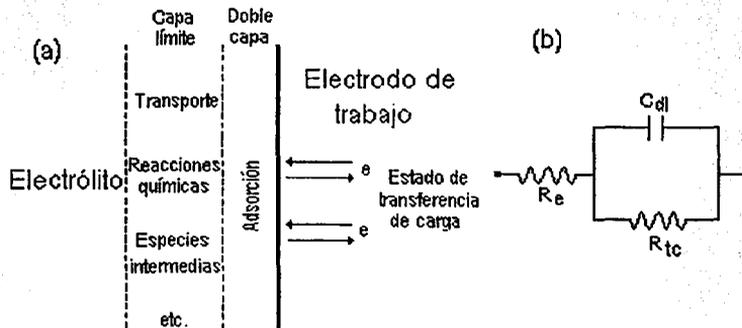


Figura 21. a) Esquema de una reacción electroquímica, b) Circuito equivalente de Randles de un sistema sencillo y controlado por activación.

La figura 21 se muestra el circuito equivalente propuesto por Randles <sup>(55)</sup> a partir del diagrama de Nyquist de la Figura 16, el cual explica bastante bien la respuesta en el dominio de la frecuencia de muchos sistemas electroquímicos, donde:  $R_e$  representa la oposición que presenta el electrolito para dejar pasar un voltaje o una corriente a través de él (el agua de poro del gel de cemento), por lo que su análogo es una Resistencia;  $R_{ct}$  es la oposición que presenta la interfase metal/concreto al paso de una corriente, por lo que también se le puede asimilar con una Resistencia; y  $C_{dl}$  representa la doble capa eléctrica que se forma en la interfase acero/concreto, cuando tiene una resistencia alta, no permite el paso de corriente a través de ella, por lo que las cargas se almacenan en ambos lados de esta interfase; un elemento que tiene la capacidad de almacenar cargas es un capacitor, por eso la analogía de la interfase con un capacitor.

Por otra parte, McCarter y Brousseau <sup>(56)</sup> propusieron un modelo de circuito eléctrico para la pasta de cemento hidratado, figura 22. El modelo consiste en tres elementos de circuitos en serie. El efecto del electrodo es representado por una combinación en paralelo de resistores,  $R_{ct}$ , y un capacitor



dependiente de la frecuencia,  $C_{dl}$ .  $R_{ct}$  representa la resistencia de la transferencia de carga y  $C_{dl}$  la capacitancia de la doble capa en la interfase de la pasta de cemento - electrodo. Una impedancia Warburg,  $W$ , es también incluido para responder al efecto de la baja difusión iónica en la interfase electrodo. El comportamiento de la masa de la pasta de cemento es representado por un elemento de circuito eléctrico del electrolito en serie, similar con una resistencia a alta frecuencia,  $R_o$ , considerando el hecho que la gráfica compleja no pasa a través del origen a alta frecuencia.

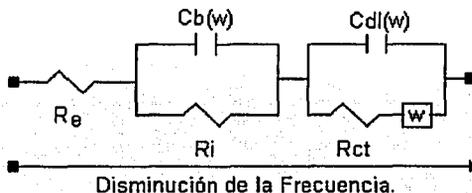


Figura 22. Modelo de McCarter y Brousseau.

Christensen et al. <sup>(57)</sup>, usaron un circuito  $R_o-(R_1Q_1^{n1})-(R_2Q_2^{n2})$  como se muestra en la figura 23 para la pasta de cemento que contiene silice fume en etapas tempranas de hidratación. Este mismo modelo de circuito equivalente, aparentemente puede ser relacionado con los procesos de hidratación. El radio de la curva de la masa se incrementa con la magnitud de la hidratación. La depresión del arco es tomada en cuenta por la introducción del elemento capacitivo de no Debye en el circuito, esto es, la capacitancia es descrita por la ecuación 43:

$$Z(CPE) = A_o^{-1}(j\omega)^{-n} \tag{43}$$

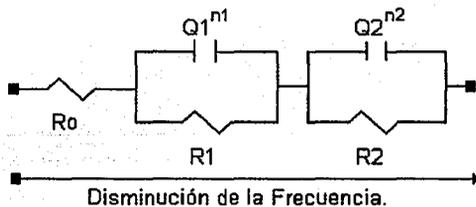
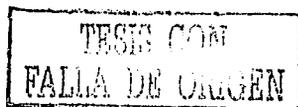


Figura 23. Modelo de Christensen.

Gu et al. <sup>(58, 59)</sup>, propusieron un modelo de circuito equivalente para investigar el mecanismo de hidratación de la pasta de cemento. La impedancia total de la pasta de cemento, considerando el efecto del electrodo hacia dentro, por tanto, puede ser simulado por el circuito presentado en al figura 24. Un circuito equivalente modificado contiene un elemento de resistencia dependiente de la frecuencia,  $R_d = B/\omega$  ( $B$  es una constante real) puede también ser aplicado un fenómeno de depresión simulado. Este circuito equivalente indica el comportamiento de la pasta de cemento hidratado depende en la existencia de las interfaces sólido-líquido.



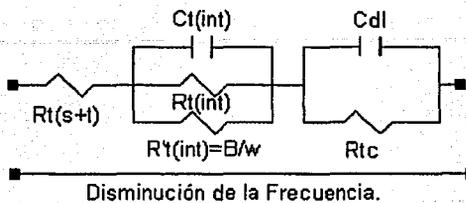


Figura 24. Modelo de Gu.

En 1996, Dhouibi, et al. <sup>(60)</sup> validaron el modelo representado en la figura 25 y encontraron, que dependiendo de la frecuencia aplicada, en la región de altas frecuencias se puede caracterizar los productos formados en los poros del concreto, y en la vecindad del acero; la región de bajas frecuencias, corresponde a productos directamente en contacto con el acero.

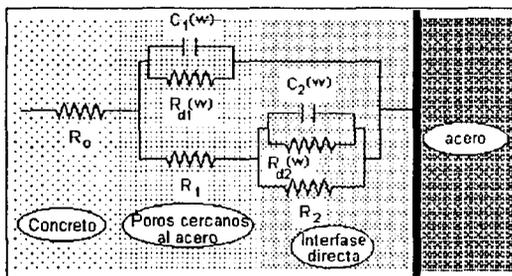


Figura 25. Modelo validado por Raharinaivo.

Por otro lado, la confiabilidad de los modelos eléctricos propuestos, deben ser ajustados mediante cálculos matemáticos en los cuales los elementos eléctricos asignados a los diferentes elementos del concreto converjan satisfactoriamente. En este contexto se han desarrollado metodologías para el análisis de circuitos equivalentes. Han surgidos diferentes paquetes que procesan información experimental para ajustar los comportamientos electroquímicos. Con base en esto Boukamp <sup>(61)</sup> elaboró un paquete (EQUIVCRT), que ajusta circuitos propuestos, que en combinación con el método Monte Carlo evalúa los valores de los componentes de un circuito equivalente de resultados experimentales.

Han surgido controversias con respecto al uso de paquetes de computación o Software opcionales. Algunos autores afirman que cada centro debe desarrollar su propio método de cálculo como requisito de formación académica e investigación. Por otro lado, algunos se pronuncian por la posibilidad de graves errores en la interpretación de circuitos equivalentes y lo contraproducentes que puede llegar a ser simular, sin conocer el proceso de corrosión. En concordancia, Andrade <sup>(62)</sup> concluye que definir un circuito equivalente es de menor importancia comparado con la necesidad de confirmar un modelo físico.





## CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 3.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS PROBETAS DE CONCRETO REFORZADO.

Las probetas de concreto reforzado fueron elaboradas en los Laboratorios del Programa de Corrosión del Golfo de México, en colaboración con el Laboratorio de Materiales del Departamento de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Campeche, de acuerdo a las siguientes especificaciones.

#### 3.1.1. Cemento.

En la península de Yucatán el cemento de mayor uso y por ello elegido para esta investigación es el cemento Portland Tipo I, marca Maya. La tabla 12 presenta la composición química de este tipo de cemento.

Tabla 12. Composición química del cemento Portland Tipo I (% en peso de cemento) <sup>(62, 63)</sup>.

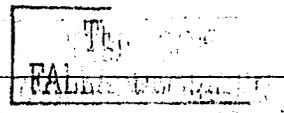
|                                |                    |
|--------------------------------|--------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 21,30              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,67               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,19               |
| CaO                            | 64,98              |
| K <sub>2</sub> O               | 0,16 (3,5 % máx.)  |
| SO <sub>3</sub>                | 2,62               |
| Ca                             | 1,48               |
| MgO                            | 0,83 (5 % máx.)    |
| C <sub>3</sub> S               | 52,00              |
| C <sub>2</sub> S               | 22,00              |
| C <sub>3</sub> A               | 5,00               |
| C <sub>4</sub> AF              | 13,00 (3 % máx.)   |
| Ignición                       | 1,50               |
| Sólidos insolubles             | 0,47 (0,75 % máx.) |

#### 3.1.2. Agregados.

La mayor parte de los agregados gruesos (o grava) usados para la construcción en la península de Yucatán es calizo; sin embargo, en este estudio el agregado utilizado es el de río proveniente de la región de Chablé, Tabasco, ya que presenta mejores características físicas que los agregados calizos. El agregado fino utilizado fue arena de río proveniente de la misma región, por contener una menor cantidad de sales agresivas al acero de refuerzo.

#### 3.1.3. Acero de refuerzo.

Se utilizaron varillas de acero corrugado comercial con un diámetro de 0.95 cm. Estas se cortaron con una longitud de 15 cm y se les desgastó en uno de sus extremos para colocar un conductor





eléctrico con el fin de realizar las pruebas electroquímicas. Se realizó una limpieza química de acuerdo a la Norma ISO 8407 <sup>(64)</sup>. Una vez eliminados el producto de corrosión y la grasa existente en la superficie de las varillas se procedió aplicar un recubrimiento con pintura orgánica y cinta de aislar dejando una longitud de 5 cm sin recubrir, con la finalidad de delimitar el área de exposición. La figura 26 presenta los tres pasos principales de la preparación del acero de refuerzo.

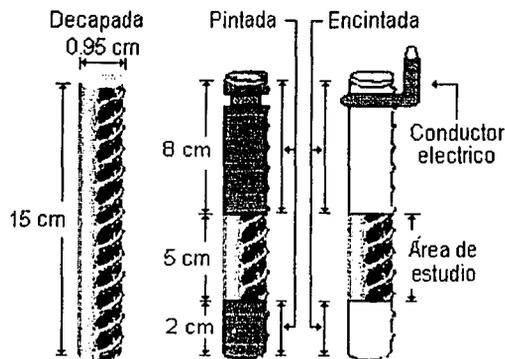


Figura 26. Preparación del acero de refuerzo.

### 3.1.4. Relación agua/cemento (a/c).

Como se ha mencionado anteriormente, la calidad del concreto está en función de la relación  $a/c$ , en donde la menor relación es la más recomendada para obtener excelentes propiedades físicas, así como también una menor permeabilidad a agentes agresivos. Bajo esta consideración se eligió la siguiente relación:

| Relación<br>agua/cemento |
|--------------------------|
| 0.46                     |

### 3.1.5. Medio de exposición.

El concreto armado expuesto a un ambiente marino puede deteriorarse como resultado de efectos combinados de la acción química de los constituyentes del agua de mar con los productos de hidratación del cemento y la corrosión del acero embebido.

La mayor parte del agua de mar es bastante uniforme en composición química, la cual es caracterizada por la presencia de aproximadamente el 3.5 % de sales solubles por peso y una densidad aproximada de 1023  $\text{kg/m}^3$  a 25° C (ver tabla 13).

El pH del agua de mar está dentro del intervalo de 7.8 y 8.3. Aproximadamente el 13 % de magnesio y el 9 % de calcio en aguas de los océanos existen respectivamente como compuestos de



sulfatos. Más del 90% de carbonato, 50% de sulfato, y 30% de bicarbonato, están presente como complejos <sup>(65, 66)</sup>.

Tabla 13. Constituyentes principales del agua de mar <sup>(65, 66)</sup>.

| Constituyente | Símbolo                       | % por peso | mmol/kg | g/kg en agua de mar |
|---------------|-------------------------------|------------|---------|---------------------|
| Sodio         | Na <sup>+</sup>               | 30.62      | 468.5   | 10.77               |
| Potasio       | K <sup>+</sup>                | 1.10       | 10.21   | 0.399               |
| Magnesio      | Mg <sup>2+</sup>              | 3.68       | 53.08   | 1.290               |
| Calcio        | Ca <sup>2+</sup>              | 1.17       | 10.28   | 0.412               |
| Estroncio     | Sr <sup>2+</sup>              | 0.02       | 0.090   | 0.008               |
| Cloruro       | Cl <sup>-</sup>               | 55.07      | 545.9   | 19.354              |
| Bromuro       | Br <sup>-</sup>               | 0.19       | 0.842   | 0.067               |
| Fluoruro      | F <sup>-</sup>                | 0.01       | 0.068   | 0.0013              |
| Bicarbonato   | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0.40       | 2.30    | 0.140               |
| Sulfato       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 7.72       | 28.23   | 2.712               |
| Bario         | Ba                            | 0.01       | 0.029   | 0.004               |

El presente estudio tomó como base tres condiciones en la que está sometida la estructura de concreto reforzado de un puente en un ambiente marino. Estas condiciones se localizan principalmente en tres zonas clasificadas de la siguiente manera:

a) Exposición directa a la atmósfera (ATM), la cual corresponde a la parte superior de puente que no se encuentra en contacto con el agua de mar. La característica de este medio es que el suministro de oxígeno (gas) es abundante, porque puede transportarse a través de los poros del concreto. Por otro lado, el acceso de cloruros está restringido al que transporta el aerosol marino el cual lo deposita sobre la superficie del concreto; además de que la conductividad del concreto se ve muy disminuida.

b) Ciclos de exposición: tres días en agua de mar y 4 días a la atmósfera, denominado humedecido-secado (HS), simulando la zona del puente expuesta al cambio de marea. La característica de este medio es que por un lado la disponibilidad de oxígeno presente en la atmósfera es facilitada en la fase de secado y por el otro lado la penetración de cloruros es facilitada en el periodo de inmersión en agua de mar.

c) Inmersión permanente en agua de mar (INM), corresponde a la parte de la estructura del puente que se encuentra permanente inmersa bajo el mar. En este caso la difusión de cloruros se da con mayor facilidad, pero el acceso de oxígeno es muy limitado, debido a que está tendría primero que disolverse en el agua, el cual corresponde a aproximadamente 8 mg/100 ml de agua. Por otro lado, la conductividad del concreto se ve favorecida.

Las probetas de concreto reforzado se colocaron a la intemperie en las instalaciones del Programa de Corrosión del Golfo de México de la Universidad Autónoma de Campeche. El agua de mar utilizada era recolectada semanalmente a 500 metros de la costa en sitio denominado "El embutido" en la ciudad y puerto de Campeche. La edad de exposición de las probetas al término de los estudios fue a 1325 días.

### 3.2. ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS DE CONCRETO REFORZADO.

Se fabricaron un total de 12 probetas de concreto reforzado, cuatro para cada tipo de exposición propuesta. Las probetas se elaboraron de acuerdo a la Norma ACI 211.1 <sup>(67)</sup> en forma de cilindros cuyas dimensiones son de 7.5 cm de diámetro por 15 cm de longitud, estas dimensiones se tomaron de acuerdo al criterio base-altura 1:2 para cilindros de prueba en laboratorio y tomando en cuenta los recubrimientos mínimos para el acero de refuerzo en vigas y columnas de concreto reforzado de la Norma ACI 318-83 <sup>(68)</sup>, ver la figura 27.

La tabla 14 presenta las características de la mezcla de las probetas de concreto reforzado. Una vez elaborados las probetas estas fueron sometidas a un proceso de curado de acuerdo a la Norma NOM C-159-85 <sup>(69)</sup>, que consistió en sumergirlas permanentemente en agua saturada con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durante 28 días.

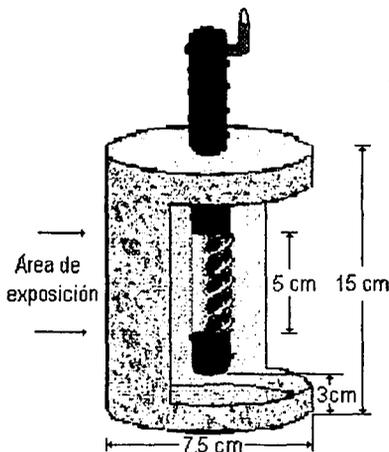


Figura 27. Diseño de las probetas de concreto de refuerzo.

| Tabla 14. Características de la mezcla de las probetas de concreto reforzado. |  |  |   |
|---|--|--|---|
| Contenido de Cemento ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).                              | Contenido de Arena ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ). | Contenido de Grava ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ). | Contenido de agua ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ). |
| 443   | 805.98   | 887.95   | 204.81  |

### 3.3. DETERMINACIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN.

En este estudio se tomó una probeta de cada serie para analizar el frente de carbonatación mediante el método de la vía húmeda con solución de indicador ácido-base. A cada probeta se le realizó un corte en dirección axial a la varilla, con un esmeril eléctrico, para servir de guía en la fractura por medio de una prensa hidráulica, tal y como se ilustra en la figura 28. Al desprender las mitades de la



probeta la varilla queda sujeta en una de las caras, por lo tanto, se tomó la mitad sin varilla.



Figura 28. Proceso de fractura del concreto reforzado.

Una vez seleccionada la muestra a analizar se limpió el polvo la superficie de la cara con una brocha y se aplicó el indicador ácido-base por atomización en forma uniforme sobre la superficie, del extremo expuesto al ambiente, como se ilustra en la figura 29. Luego de la aplicación se tomó una regla y se midió la longitud de la zona incolora desde la superficie <sup>(3)</sup>. También se realizó un registro fotográfico de cada una de las probetas analizadas.

La técnica recomienda un tiempo no mayor a 15 minutos para realizar la medición. La fenolftaleína que es el indicador más comúnmente utilizado y su intervalo de viraje está entre pH 8,2 y 9,8, variando su tonalidad de incoloro a violeta rojizo. La timolftaleína es otro indicador que se utilizó, ya que su intervalo de viraje está entre pH 9,3 y 10,5 con tonalidad de incoloro a azul.

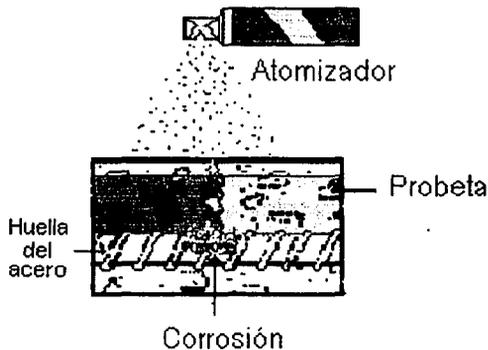


Figura 29. Aplicación de solución indicadora para carbonatación.

### 3.4. EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL.

En esta fase se utilizó parte de la primera probeta y una segunda para analizar la distribución de los elementos químicos y los compuestos principales presentes en la interfases medio de exposición-concreto y concreto-acero de refuerzo, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido



(MEB) y difracción de rayos X (DRX). El Procedimiento de la preparación y extracción de muestras se menciona más adelante.

### 3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En este estudio se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-5600-LV bimodal (alto y bajo vacío), ver figura 30. El equipo cuenta con un Detector de Energía Dispersiva (DEE) con una resolución de 133 eV. Los barridos fueron llevados a cabo a 10 Pa de presión en una atmósfera de aire seco. La distancia del EDE fue de 50 mm, con un ángulo de incidencia de 40 grados.

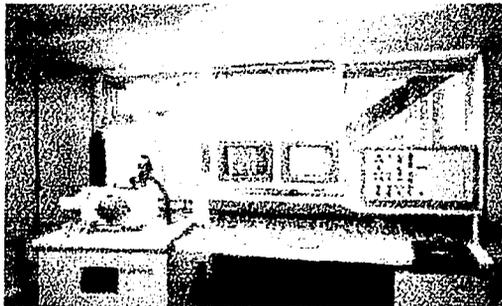


Figura 30. Microscopio electrónico de barrido.

El estudio se realizó sobre rodajas cortadas de cilindros de concreto reforzado con un espesor de aproximadamente 2 cm. Estas fueron cortadas en seco con una cortadora de disco de diamante. La sección cortada se realizó transversalmente sobre el área de estudio de la probeta cilíndrica tal y como se observa en la figura 31. La superficie a analizar fue lijada con papel abrasivo de números 200 hasta 1200 antes de ser sometido al análisis de MEB.

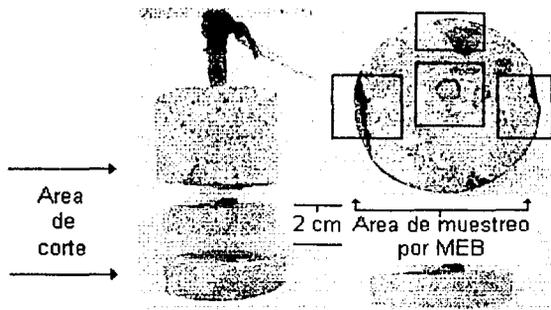


Figura 31. Obtención de muestras de concreto y área de análisis por MEB.

El análisis del concreto se realizó mediante un mapeo de los siguientes elemento: aluminio, calcio, cloro, hierro, magnesio, sodio, oxígeno y silicio, tomando como base los principales compuesto del cemento de acuerdo a la tabla 12. Los barridos se hicieron en dos zonas: el primero se realizó en la



interfase medio de exposición-concreto denominado contorno superficial del concreto; y el segundo barrido se hizo en la parte central del concreto incluyendo la varilla a la cual se le denominó interfase concreto-acero de refuerzo, tal y como se aprecia en el esquema derecho de la figura 31. Con este estudio se pretende analizar la distribución de los elementos antes mencionados y relacionar su presencia con los microclimas en estudio; su influencia en el proceso de corrosión del acero de refuerzo y en la degradación del concreto.

### 3.4.2. Difracción de rayos X (DRX).

En este caso el equipo utilizado fue un Difractómetro marca Siemens modelo 5000, el cual se presenta en la figura 32. En todas las pruebas se utilizaron un voltaje de 35 Volts y una corriente de 25 mA.

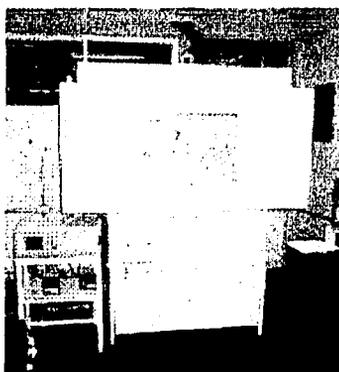


Figura 32. Difractómetro.

El estudio se realizó sobre muestras de concreto pulverizadas extraídas del contorno superficial de las probetas cilíndricas de concreto a aproximadamente 2, 4 y 6 mm de profundidades en dirección radial, ver figura 33. Estas fueron obtenidas manualmente con cincel, martillo y un vernier y luego se pulverizaron en un mortero hasta pasar por un tamiz número 200. Una vez obtenido los polvos, estos se colocaron en un desecador donde permanecieron hasta el momento del análisis por DRX.

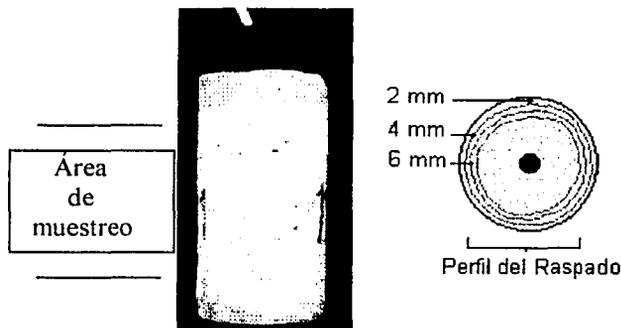


Figura 33. Obtención de las muestras de concreto para analizar por DRX.



El análisis del concreto consistió en determinar los principales compuestos presentes en la superficie del concreto y relacionar su presencia con los tipos de exposición en estudio y su influencia en la degradación del concreto.

### 3.5. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS.

El seguimiento de esta evaluación se realizó mediante las técnicas electroquímicas de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). En la figura 34 se presenta el aspecto físico que presentan las probetas expuestas al agua de mar y las que son expuestas a la atmósfera.

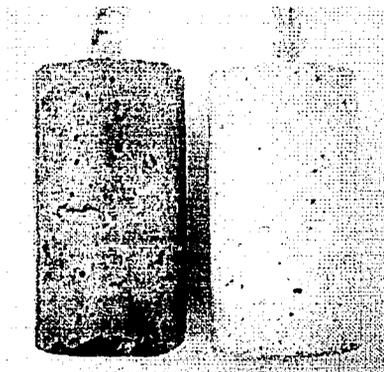


Figura 34. Aspecto físico que presentan las probetas expuestas al agua de mar y a la atmósfera.

La medición de estos parámetros se llevó a cabo mediante la utilización de un Potenciostato/Galvanostato PARC-273A, un Analizador de Respuesta de Frecuencias Solartron (FRA) Modelo 1250 marca Schulerberger, una computadora PC Hewlet-Packard y un software M388.

El potencial de corrosión también conocido como potencial de media celda se realizó de acuerdo a la norma ASTM-C 876-91<sup>(47)</sup> y se llevó a cabo automáticamente al antes de realizar la técnica de EIE.

La celda electrolítica consistió en un Electrodo de Calomel Saturado (ECS, < 0.2415 volts vs ENH) como electrodo de referencia, una lámina de acero inoxidable comercial austinitico 316L como electrodo auxiliar que envuelve al cilindro de concreto. Entre el concreto y la placa de acero inoxidable se colocó una esponja húmeda, para facilitar el contacto eléctrico con el electrodo de trabajo. Por último, se colocó sobre una base de madera para evitar cualquier interferencia y luego se procede a la realizar la prueba. La figura 35 presenta el esquema empleado en el laboratorio para realizar los ensayos electroquímicos.

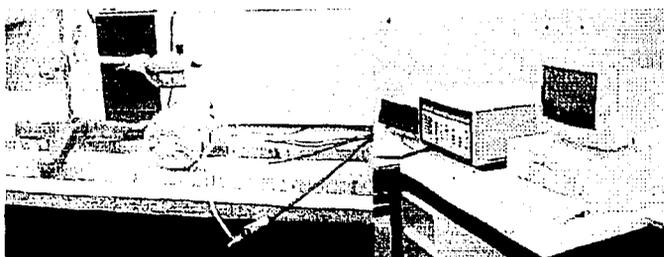
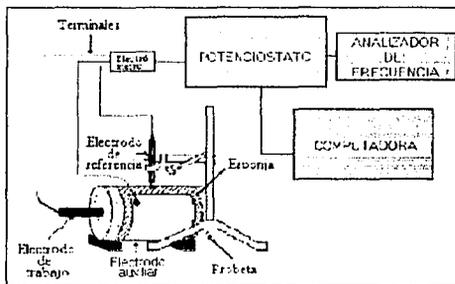
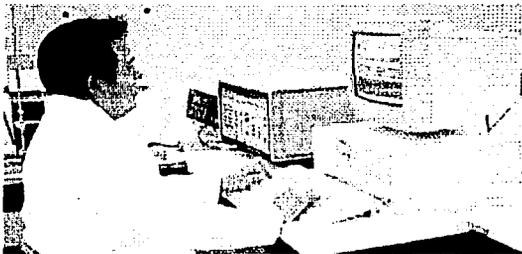


Figura 35. Esquema empleado en el laboratorio para realizar las pruebas electroquímicas.

La técnica de EIE básicamente consiste en aplicar al electrodo de trabajo un voltaje sinusoidal de pequeña amplitud (-20 a 20 mV) sobre un amplio intervalo de frecuencias por medio de un FRA. La respuesta de corriente a cada frecuencia es otra señal sinusoidal con diferente amplitud (medida como  $I$ ) y un relativo cambio de fase a la señal. La razón  $E/I$ ,  $Z$ , es la impedancia del sistema, la cual depende de la frecuencia. El intervalo de frecuencias que se utilizó fue de 100 kHz a 1 MHz con una amplitud de barrido de 10 mV y un número de mediciones por década de 5.

Los resultados de las mediciones de EIE fueron procesados utilizando el software ZVIEW. Los resultados electroquímicos obtenidos de cada serie se promediaran y se van a presentar mediante gráficas para un mejor análisis del comportamiento electroquímico del acero de refuerzo.



## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1. DETERMINACIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN.

La figura 36 presenta un análisis de la prueba de carbonatación realizada sobre la cara descubierta de una probeta de concreto con una edad menor de tres años. En ella se observa el color característico de cada uno de los indicadores que se usaron para determinar el frente de carbonatación. Los resultados obtenidos indicaron que las probetas no presentan cambios significativos en la alcalinidad característica del concreto. Sin embargo, se observó una decoloración de los dos indicadores en el contorno superficial del concreto de aproximadamente menos de 2 milímetros de espesor, lo cual indica que el concreto a este nivel está a un pH menor de 8.2 como consecuencia de la carbonatación del mismo. Este resultado se presentó en casi todas las probetas de concreto analizadas (ATM, HS e INM). Con base en estos resultados, es claro mencionar que el grado de carbonatación en las probetas de concreto expuestos es insignificante en cuanto a la degradación del concreto por  $\text{CO}_2$ ; así como también es despreciable para que pueda ocasionar la corrosión del acero de refuerzo, por lo tanto, se descarta este mecanismo en este proceso <sup>(70, 71, 72)</sup>.



Figura 36. Análisis del frente de carbonatación.

La carbonatación de la pasta de cemento hidratada es un proceso de neutralización de los productos de hidratación del cemento, esencialmente el hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) principal componente de la característica alcalina del concreto y los silicatos tricálcicos ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) componente principal del cemento, responsable directo de la resistencia del concreto, los cuales reaccionan con el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) presente en la atmósfera, tal y como se presentan en las reacciones de las ecuaciones 22 y 25 respectivamente.

Los compuestos anhídridos (excepto el sulfato de calcio) pueden también reaccionar, pero a muy alta concentración de  $\text{CO}_2$  o muy lentamente. El producto común de estas reacciones es el  $\text{CaCO}_3$  el cual puede existir en tres formas de cristal en el cemento hidratado. La transformación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{CaCO}_3$  causa un incremento en el volumen dependiendo de la forma del cristal, el cual es el 3% para la aragonita, 12% para la calcita y 19% para la vaterita. La calcita es la forma más estable a temperatura y presión normal, pero la presencia de las otras dos han sido reportadas.

El efecto negativo de la carbonatación del cemento es la disminución del pH, la cual provoca la pérdida de la protección natural del acero de refuerzo, pero desde el punto de vista microscópico la



carbonatación tiene efectos benéficos como el incremento de la resistencia, modulo de elasticidad, resistencia al desgaste y al congelamiento y deshielo.

La zona en estudio ha sido catalogada como una zona rural <sup>(73)</sup>, lo cual justifica el limitado efecto del CO<sub>2</sub> sobre las estructuras de concreto expuestas a la intemperie. Este comportamiento fue relacionado a la dirección de los vientos, principal medio de transporte del CO<sub>2</sub> producido principalmente por los automotores. La figura 37 presenta los patrones característicos de los vientos a escala sinóptica en el Golfo de México <sup>(74)</sup>, en donde se observa que en la ciudad de Campeche los vientos predominantes vienen principalmente del Este, es decir, que su dirección es de tierra a mar. Por lo tanto, esto explica el porque estos contaminantes afectan más lentamente la pasta de concreto principalmente de las probetas expuestas a la ATM.

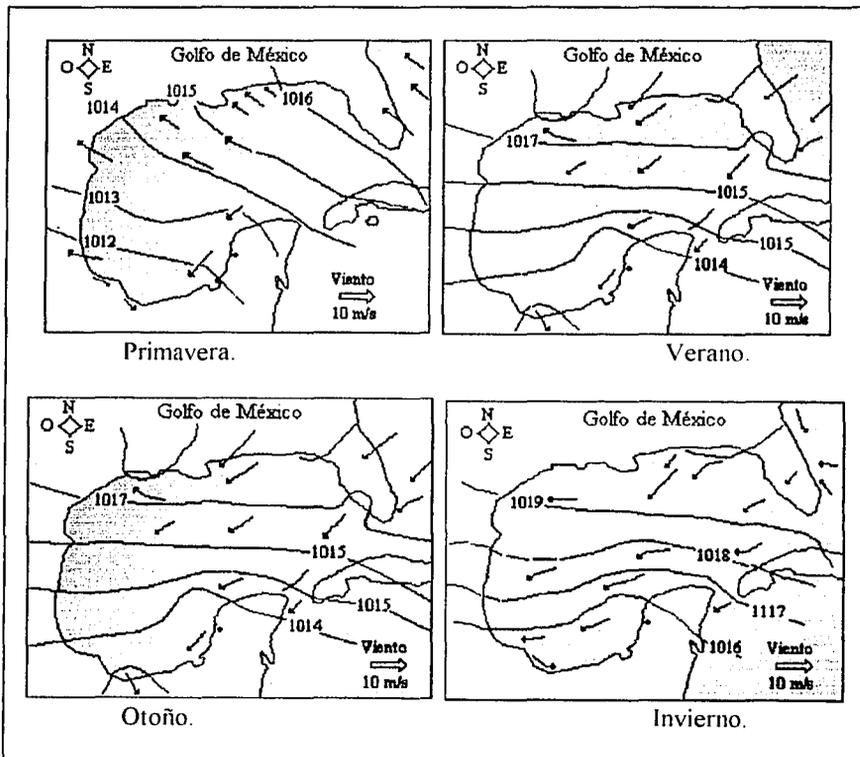


Figura 37. Patrones característicos de los vientos a escala sinóptica en el Golfo de México.



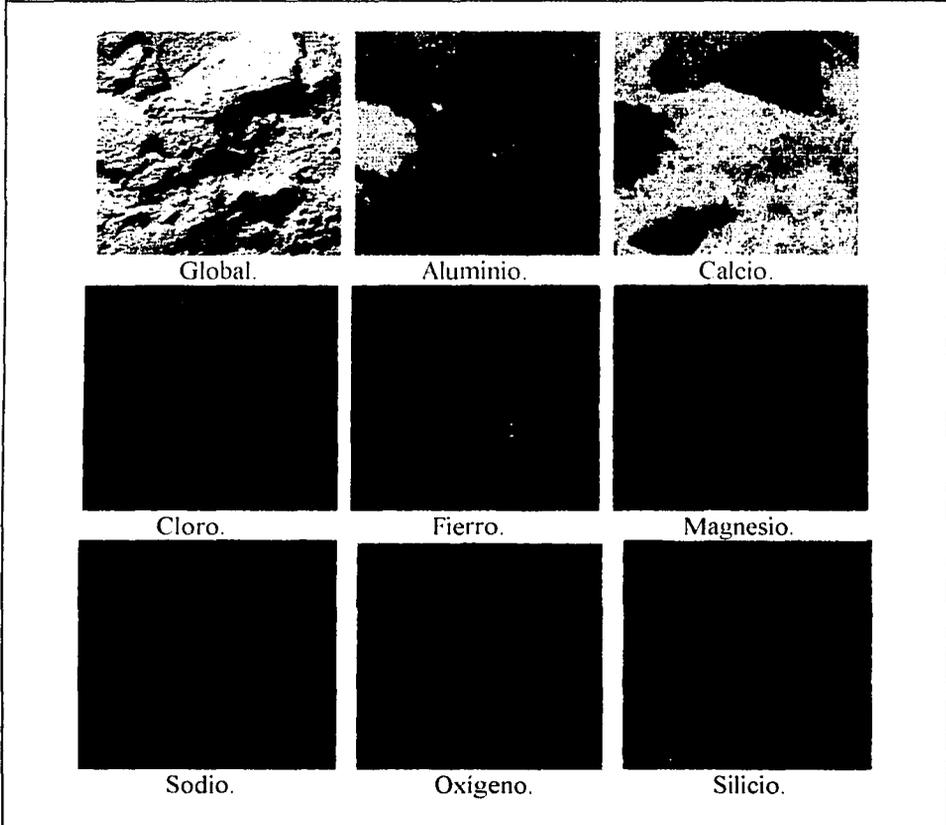
## 4.2. COMPORTAMIENTO MICROESTRUCTURAL.

### 4.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

#### 4.2.1.1. Interfase medio exposición-concreto.

En las figuras 38, 39 y 40 se presentan los resultados de los mapeos de la distribución de elementos realizados en el contorno superficial del concreto, para cada una de las probetas sometidas a las condiciones de exposición propuestas.

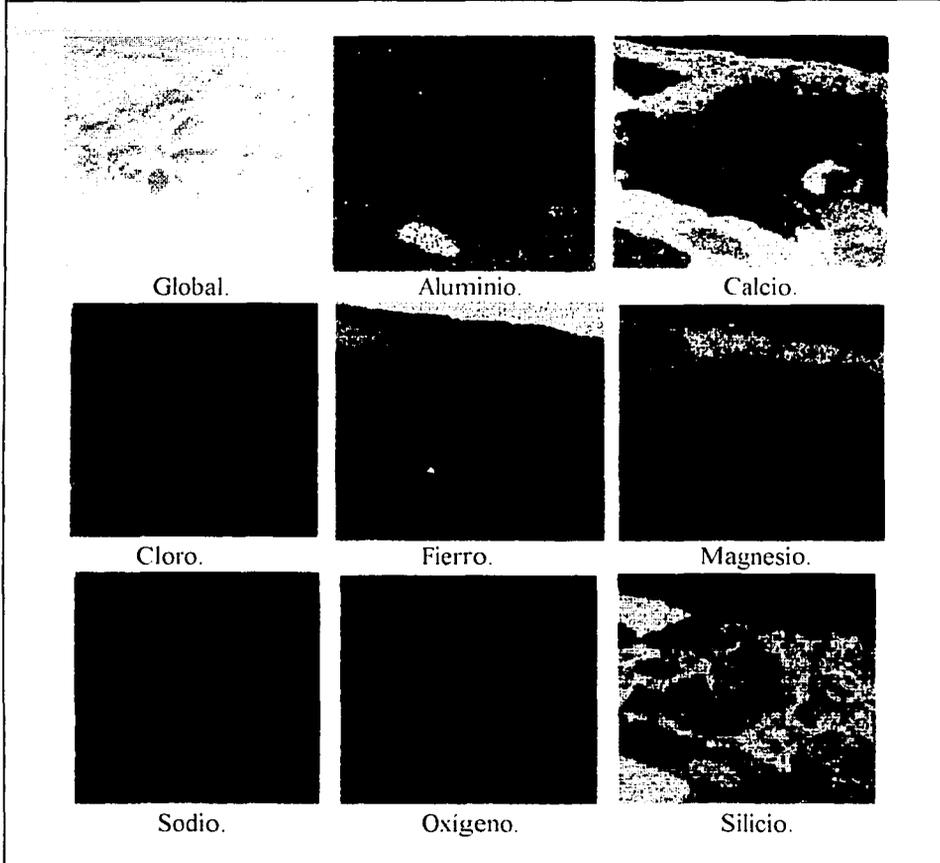
Figura 38. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: atmosférica (ATM). Contorno superficial del concreto reforzado.



Área de barrido: 750 x 750  $\mu\text{m}$ .  
Aumento: 130x.



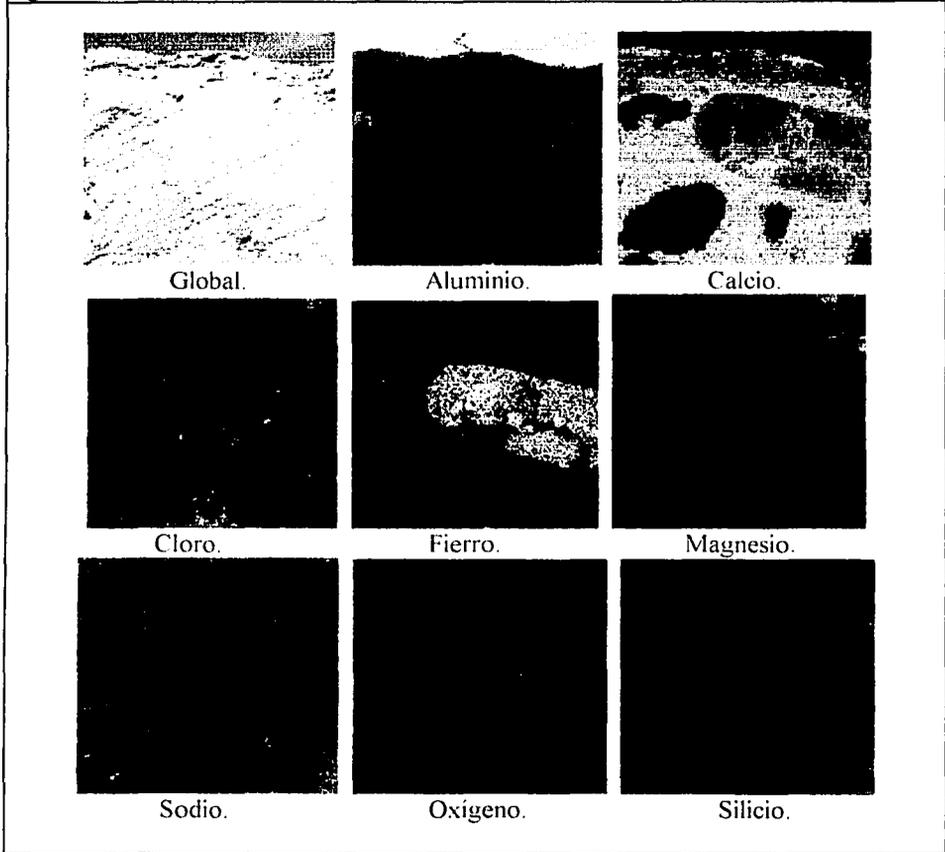
Figura 39. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: humedecido-secado (HS). Contorno superficial del concreto reforzado.



Área de barrido: 400 x 400  $\mu\text{m}$ .  
Aumento: 250x.



Figura 40. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: inmersión permanente en agua de mar (INM). Contorno superficial del concreto reforzado.



Área de barrido: 64 x 64  $\mu\text{m}$ .

Aumento: 1500x.





La durabilidad de una estructura de concreto armado depende del ambiente al que se expone y el tiempo, o de las causas internas del concreto mismo. Las causas externas pueden ser físicas, químicas o mecánicas: se pueden deber al intemperismo, a las temperaturas extremas, a la abrasión, a la acción electrolítica y al ataque de líquidos o gases naturales o industriales. La extensión del daño producido por dichos agentes dependerá en gran parte de la calidad del concreto, aunque en condiciones extremas cualquier concreto se deteriora <sup>(33)</sup>. Las causas internas son las reacciones químicas, los cambios de volumen por diferencias en las propiedades térmicas del agregado y la pasta de cemento, y más que nada la permeabilidad del concreto. Esta última determina en gran medida la vulnerabilidad del concreto a los factores externos, de tal manera que, para ser durables, el concreto tiene que ser relativamente impermeable.

La selección de estos elementos se tomó como referencia de la tabla 12 relacionada a la composición del cemento; así como también de la composición de los agregados utilizados los cuales son principalmente de naturaleza silicea. Por otra parte, se considera que el ingreso de otros elementos, específicamente los cloruros solamente pueden provenir del exterior por efecto del medio de exposición, como es el caso particular de este estudio debido al extremo cuidado que se tomó en la elaboración de las probetas de concreto armado.

Figura 41. Mapeo de calcio por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.

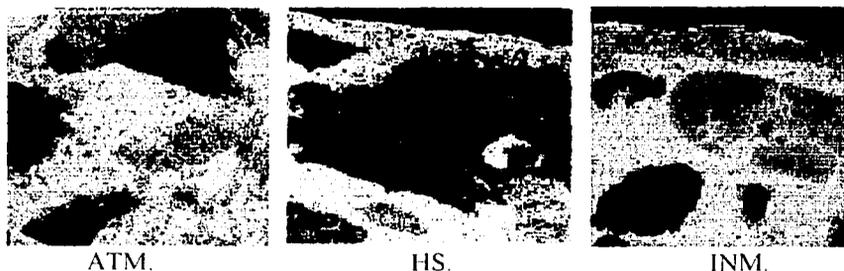
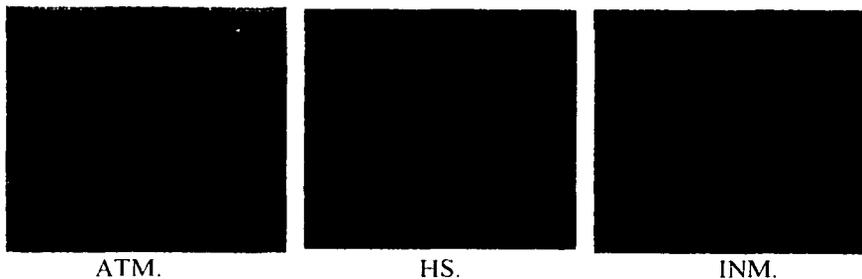


Figura 42. Mapeo del oxígeno por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.





En la figura 41 se observa que el calcio se encuentra distribuido sobre la pasta de concreto en cada una de las probetas en estudio, delimitados por zonas oscuras relacionadas a fragmentos de agregados; los cuales como ya se mencionó están compuestos principalmente de silicio, tal y como se comprueba al compararlas con la distribución del silicio en las figuras 38, 39 y 40.

Por otro lado, al comparar el calcio con la distribución del oxígeno, figura 42, se observa que coinciden en los mismos sitios. Esta relación sugiere la presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , relacionada con la reserva alcalina de la pasta de concreto para resistir a la acidificación producida principalmente por el ataque de  $\text{CO}_2$ . Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos por carbonatación lo cual fundamenta lo antes propuesto. El oxígeno es el principal componente de todos los compuestos que conforma el concreto, así como los productos de corrosión.

Figura 43. Mapeo del cloro por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.

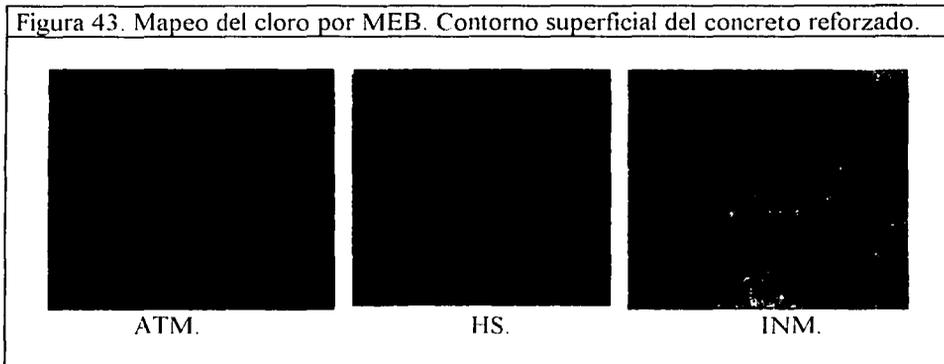
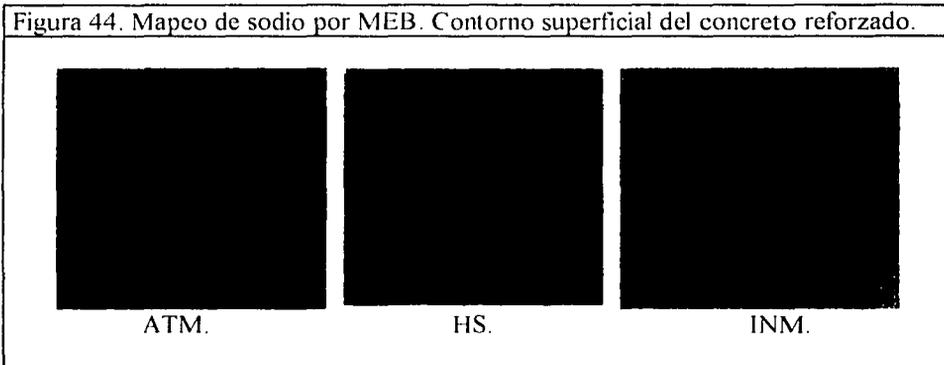


Figura 44. Mapeo de sodio por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.



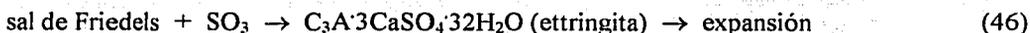
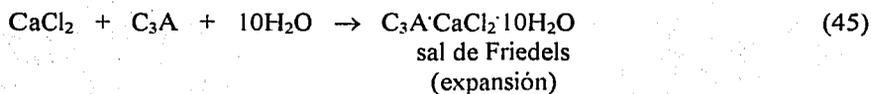
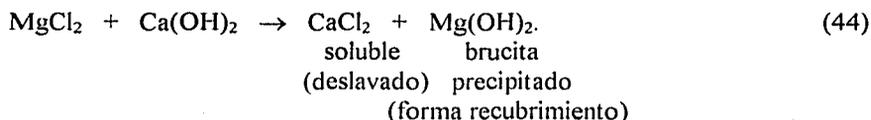
Las figuras 43 y 44 presentan una distribución característica de los elementos cloro y sodio relacionado a las sales comúnmente presentes en esta región. Cabe recordar que se utilizó agua destilada en la mezcla y arena de río de agua dulce, por lo cual se considera que la presencia de esta sal es despreciable.



En la probeta expuesta a la ATM no se observó la presencia de cloro y sodio sobre la superficie analizada. La ausencia de estos elementos se relacionó a la dirección de los vientos, figura 37, debido a que en estas probetas este es su principal medio de transporte (brisa marina). Por lo tanto, se considera que el efecto del medio de exposición (microclima) sobre estas probetas es poco significativo, tomando en cuenta que los cloruros afectan drásticamente a estas estructuras.

En el caso de las probetas expuestas a los medios de HS e INM se observa los elementos de cloro y sodio distribuidos en toda la pasta de concreto. La presencia de estos elementos se deben a que fueron expuestas directamente en agua de mar, siendo éste su principal fuente de ingreso.

El grado de agresividad de ion  $\text{Cl}^-$  para el concreto armado está en función de su contenido en el interior del concreto, considerando que los cloruros pueden estar enlazados, adsorbidos y/o libres, siendo éste último el que afecta directamente al concreto y principalmente al acero de refuerzo. Las reacciones siguientes (ecuaciones 44, 45, 46 y 47) muestran la acción del cloro sobre los componentes principales del concreto <sup>(1, 2)</sup>.



Constantinou <sup>(72)</sup> et al., sugirieron la presencia de la sal de Friedels cuando en una misma área los elementos de cloruro y aluminio coincidían, mediante el uso de microanálisis de rayos X y la espectroscopia de energía dispersiva en forma de mapeos.

Regourd <sup>(75)</sup>, reportó que la formación y estabilidad de los hidratos de cloroaluminatos en la pasta del cemento Portland expuestas al agua de mar puede ser relacionado a la forma cristalográfica de  $\text{C}_3\text{A}$  presente en el cemento. Es ahora conocido que el  $\text{C}_3\text{A}$  puede existir en cementos comerciales en tres formas cristalográficas, cúbico, ortorrómbico o tetragonal. También descubrió que la ettringita se forma antes que los hidratos de cloroaluminato sea la fase preferida en el cemento Portland, siendo la forma más común el  $\text{C}_3\text{A}$  ortorrómbico o tetragonal. Obviamente, tales hallazgos tienen un gran significado en el esfuerzo de relacionar la composición del cemento con la corrosión del acero de refuerzo en presencia de cloruros.

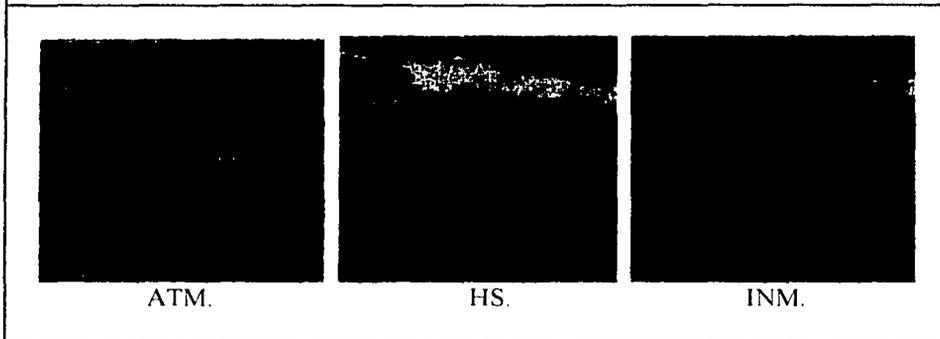
Metha <sup>(76)</sup> menciona que un contenido mayor al 6% de  $\text{C}_3\text{A}$  en el cemento, es necesario para la eliminación efectiva de 5% de  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 1.4% de  $\text{CaCl}_2$ . Evidentemente solo los cementos Portland tipo I y tipo III reúnen estos criterios y proporcionan una adecuada protección contra la corrosión del



acero de refuerzo. Metha concluye que los cristales de ettringita en el concreto pueden conducir a una expansión o contribuir a que su resistencia aumente, dependiendo de las condiciones ambientales, rigidez de la pasta de cemento, y el tipo y concentración de los iones en contacto con la solución.

Schwiete <sup>(77)</sup> et al, investigaron la combinación de los aluminatos en la pasta en presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  (yeso) y  $\text{CaCl}_2$ . La combinación de los sulfatos y los cloruros ocurre en el siguiente orden: formación de trisulfato hidratado (ettringita) hasta que el sulfato se consuma, formación de cloroaluminato hidratado hasta que los cloruros se consuman, y formación de monosulfatoaluminato hidratado a partir de trisulfoaluminato y presencia en exceso de aluminoferrita.

Figura 45. Mapeo del magnesio por MEB. Contorno superficial del concreto reforzado.



En la figura 45 se observa una distribución característica del magnesio sobre el contorno del concreto para cada tipo de exposición. En la tabla 12 se observa que este elemento se encuentra presente en el cemento en forma de periclasa ( $\text{MgO}$ ), el cual es considerado como una impureza del cemento.

El efecto expansivo de  $\text{MgO}$  en el cemento, fue el primero en ser reconocido. En la actualidad, el contenido máximo de  $\text{MgO}$  permisible por la Especificación Estándar para el Cemento Portland del ASTM C 150-95 <sup>(17)</sup>, es menos del 6%. Arriba del 5% de este óxido es incorporado a varios minerales del clinker especialmente la fase  $\text{C}_4\text{AF}$  <sup>(23)</sup>. La literatura también menciona a la presencia de dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) como escoria del cemento y que el  $\text{MgO}$  cristalino reacciona con el agua para producir brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

Se observa en la probeta expuesta a la ATM algunos puntos muy dispersos de este elemento sobre la superficie analizada en la pasta de concreto. En el caso de las probetas expuestas a las condiciones de HS e INM se observa la presencia de magnesio acumulado en el contorno superficial del concreto, siendo en este caso la probeta expuesta a HS la que presenta una mayor distribución en comparación con la de INM. La acumulación de estos elementos se considera relacionado a los compuestos de la capa calcárea formada en la superficie del concreto como consecuencia de la exposición con el agua de mar <sup>(65)</sup>.



Se tiene conocimiento que el ataque de sulfato causado por el sulfato de magnesio presente en el agua de mar, es considerado el más severo que los sulfatos alcalí, porque el ion sulfato es perjudicial a los hidratos de alúmina presentes en la pasta de cemento.

Inicialmente el sulfato de magnesio reacciona con el hidróxido de calcio del cemento hidratado para producir sulfato de calcio (yeso) e hidróxido de magnesio o brucita (forma recubrimiento) el cual es relativamente insoluble y pobremente alcalino (ecuación 30). La formación de estas dos nuevas fases sólidas puede producir tensión que puede contribuir a una expansión del material. La brucita, inicialmente es insoluble en agua, permanece precipitado después de que se forma. El yeso producido puede reaccionar con la fase de aluminato tricálcico del cemento para producir ettringita, el cual también contribuye a la expansión del concreto (reacción de la tabla 7).

El sulfato de magnesio también reacciona con la fase silicato de calcio hidratado (C-S-H) formando yeso, brucita y un gel de sílice amorfo. Como consecuencia, el pH de la fase líquida del sistema hidratado disminuye, facilitando la gradual descomposición de la fase silicato de calcio hidratado, principal constituyente del cemento como se representa en la ecuación 31.

En efecto, estas tres reacciones son potencialmente perjudiciales involucradas casi simultáneamente en el ataque de sulfato de magnesio en concreto en: la formación de yeso, la formación de ettringita y la descomposición de la fase C-S-H.

Contrario a estas reacciones Akiba <sup>(80)</sup> y Locher <sup>(81)</sup>, mencionan que los iones sulfato presentes en el agua de mar no parecen dañar las estructuras de concreto como otros tipos de ataque de sulfato, debido a la presentación de una capa protectora formada por compuestos de calcita, brucita, y  $MgCO_3$ , sobre la superficie del concreto, formado por la reacción del cemento hidratado con los iones magnesio y bicarbonato (buffer) presente en el agua de mar.

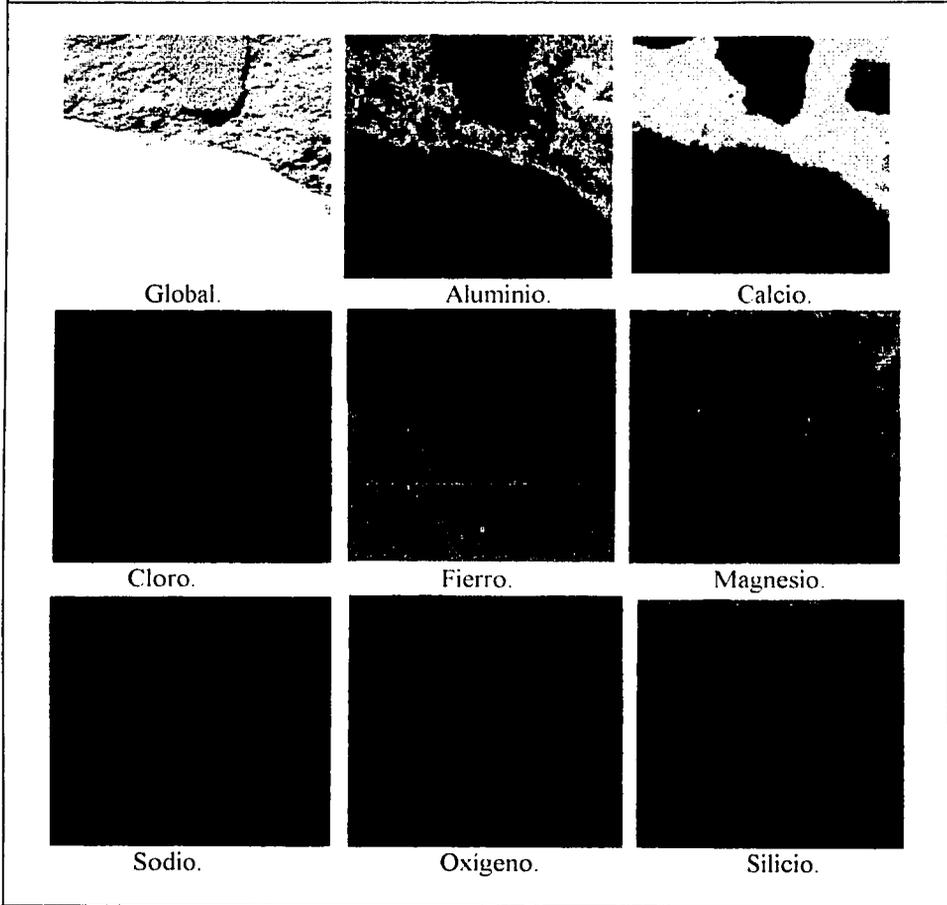
Por otra parte, Buenfeld <sup>(78)</sup> y Newton <sup>(79)</sup>, encontraron en morteros expuestos al agua de mar la evidencia del ataque de iones de magnesio por la formación de  $Mg(OH)_2$ , (brucita), y silicato de magnesio hidratado. También encontraron que estos iones no solo están involucrados en la formación de una capa de brucita, sino también es responsable de la precipitación de la aragonita de preferencia a calcita; y que esta capa subsecuentemente limita el ingreso de  $Mg^{2+}$  e incrementa la resistividad por la modificación de la distribución del tamaño de poro, y también puede reducir el transporte de oxígeno, y puede beneficiar en la reparación de grietas.

#### 4.2.1.2. Interfase concreto-acero de refuerzo.

En las figuras 46, 47 y 48 se presentan los resultados de los mapeos de la distribución de elementos realizados en el contorno de la interfase concreto-acero de refuerzo, para cada una de las probetas sometidas a las condiciones de exposición propuestas.



Figura 46. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: atmósfera (ATM). Interfase concreto-acero de refuerzo.

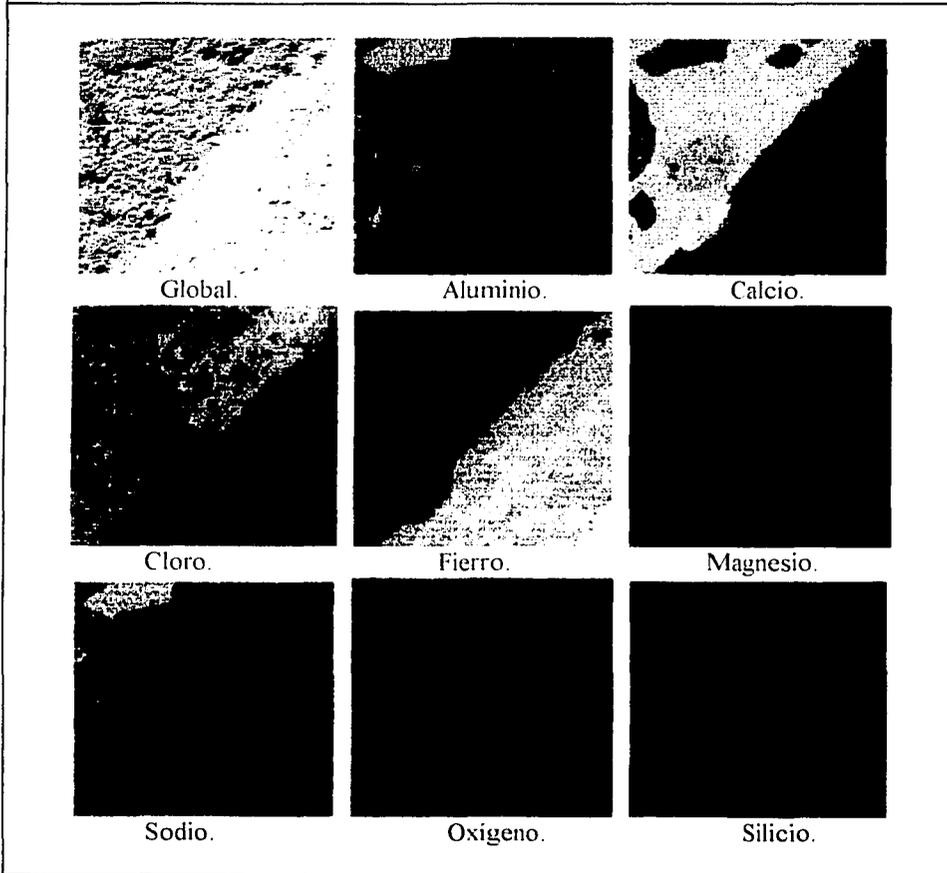


Área de barrido: 750 x 750  $\mu\text{m}$ .  
Aumento: 130x.





Figura 47. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: humedecido-secado (HS). Interfase concreto-acero de refuerzo.

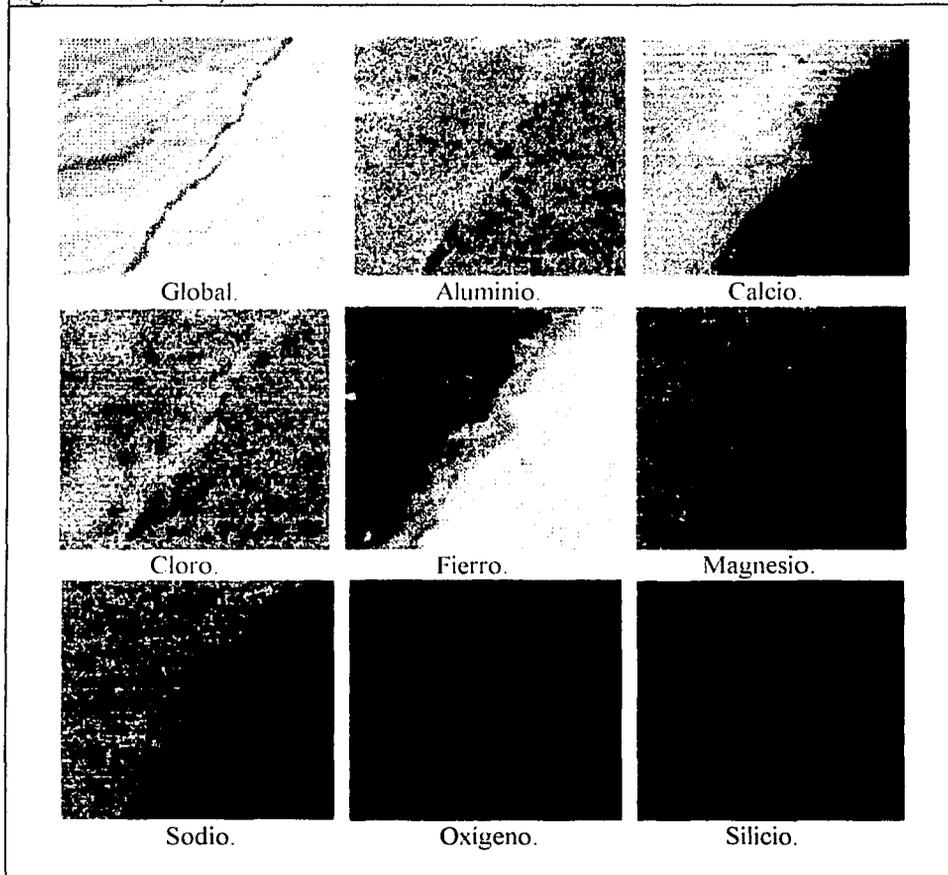


Área de barrido: 900 x 900  $\mu\text{m}$ .  
Aumento: 110x.





Figura 48. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: inmersión permanente en agua de mar (INM). Interfase concreto-acero de refuerzo.

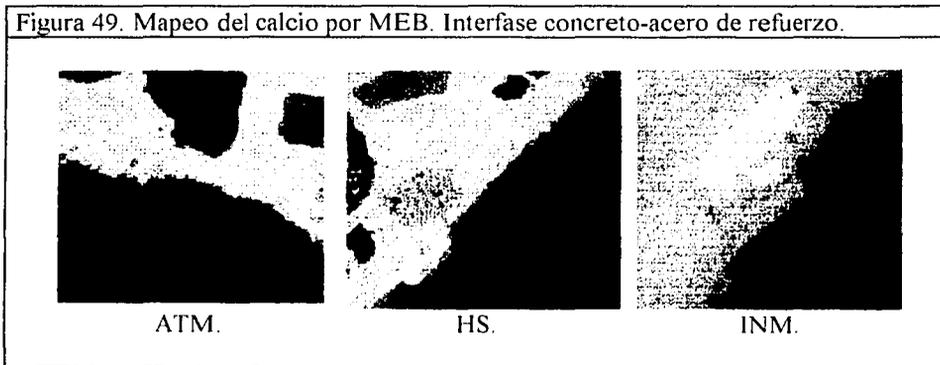


Área de barrido: 750 x 750  $\mu\text{m}$ .  
Aumento: 1500x.

La durabilidad del acero de refuerzo dentro del concreto es caracterizada por un pH alto, el cual le proporciona una protección natural contra la corrosión a través de la formación de una película pasiva representada en la ecuación 32 y 33, en presencia de oxígeno, la cual limita la velocidad de corrosión al igual que es requerido para mantener la pasividad con la reacción anódica.

Por otro lado, el ingreso de especies químicas agresivas, por ejemplo: iones cloruros o dióxido de carbono, puede cambiar el concreto y la química de la solución poro, conduciendo a la despasivación del refuerzo acelerando su corrosión. La velocidad también es afectada por el transporte de oxígeno a través del recubrimiento del concreto hasta el acero donde se lleva a cabo la reacción catódica (ecuación 36).

Figura 49. Mapeo del calcio por MEB. Interfase concreto-acero de refuerzo.



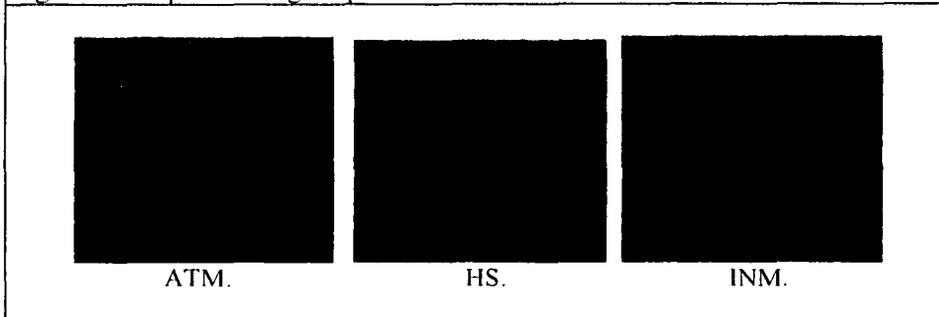
La distribución de calcio en la figura 49 es similar al barrido realizado en el contorno superficial del concreto presentado en la figura 41, por lo que se sugiere que el compuesto de  $\text{Ca(OH)}_2$ , sigue jugando un papel importante en la protección del acero de refuerzo.

Con respecto a esta observación, Page <sup>(82)</sup> sugirió que la capa de  $\text{Ca(OH)}_2$  (portlandita) puede actuar como una barrera a la migración de cloruros al acero. Sin embargo, aun a baja relación  $\text{Cl}/\text{OH}^-$  en la solución poro, la migración de estos iones puede desarrollar un medio que esté localmente acidificado y concentrado en cloruros, lo cual produce una despasivación local.

El  $\text{Ca(OH)}_2$  en el concreto endurecido parece tener un doble papel, proporcionando capa barrera física y una reserva alcalina para resistir a la acidificación. La capacidad protectora de  $\text{Ca(OH)}_2$  en la interfase acero/concreto también ha sido mencionada por Yonezawa <sup>(83)</sup> y Patel <sup>(84)</sup>, quienes demostraron que las variaciones de la microestructura y la difusión ocurren como resultado del secado de la pasta de cemento endurecido, debido a la formación de gradiente de humedad / hidratación.



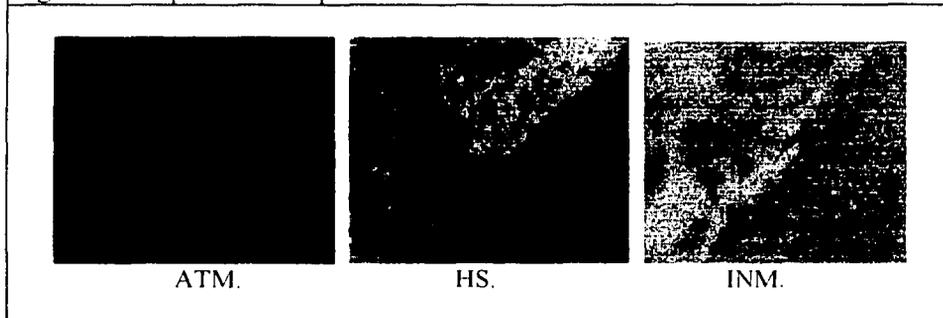
Figura 50. Mapeo del oxígeno por MEB. Interfase concreto-acero de refuerzo.



Como ya se mencionó, el oxígeno forma parte de los componentes del concreto, así como también de los productos de corrosión producidos por la varilla en la interfase concreto-acero de refuerzo. En la figura 50 se observa que las probetas expuestas a HS e INM presentan una mayor distribución de puntos de oxígeno sobre toda la superficie analizada con respecto a la de ATM que presenta una distribución más delimitada de este elemento sobre la pasta de concreto y en la interfase concreto-acero.

El oxígeno juega un papel importante en el proceso de corrosión del acero de refuerzo, sin embargo, depende de las condiciones en el que participa como es el caso particular del concreto, en donde es necesario la presencia de cloruros o la neutralización del concreto por carbonatación para que se inicie el proceso de corrosión. Con respecto a estas observaciones, varios investigadores, incluyendo Steinour <sup>(85)</sup>, mencionan que para que la corrosión ocurra depende de la disponibilidad de oxígeno y de la impermeabilidad de la película de óxido.

Figura 51. Mapeo del cloro por MEB. Interfase concreto-acero de refuerzo.



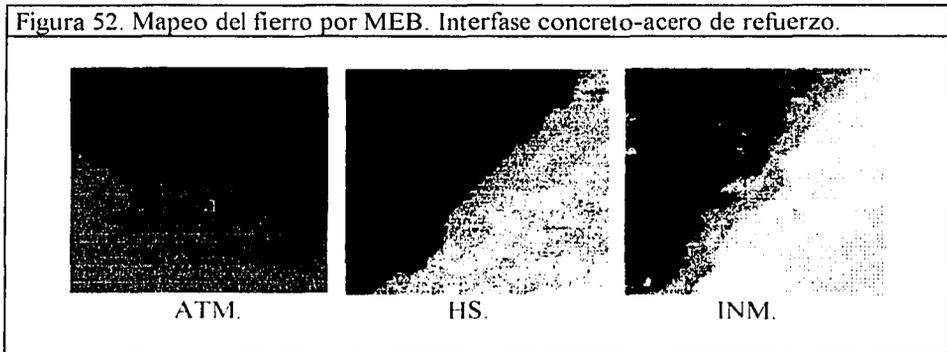
En la figura 51 se confirma la nula influencia del microclima ATM sobre la probeta de concreto, en donde se observa que la presencia de cloro es despreciable. En el caso de los microclimas HS e INM presentan el mismo comportamiento observado en el contorno superficial del concreto, demostrando así el efecto del cloro sobre el concreto y como consecuencia sobre el acero de refuerzo. La presencia de



cloro sobre la superficie del acero se atribuye a una probable contaminación de la muestra realizada durante el corte de la probeta.

Es bien conocido que el cemento Portland juega un papel muy importante en la prevención de la corrosión del acero de refuerzo al proveer un medio alcalino bajo el cual los óxidos de hierro se encuentran estables. Aunque no es bien conocida la influencia protectora debido al cemento Portland, es decir, el hecho de que ciertos compuestos del cemento o de los productos de hidratación puedan reducir el efecto dañino de los cloruros por eliminación de la fase líquida de una considerable proporción de cloruros.

Figura 52. Mapeo del hierro por MEB. Interfase concreto-acero de refuerzo.

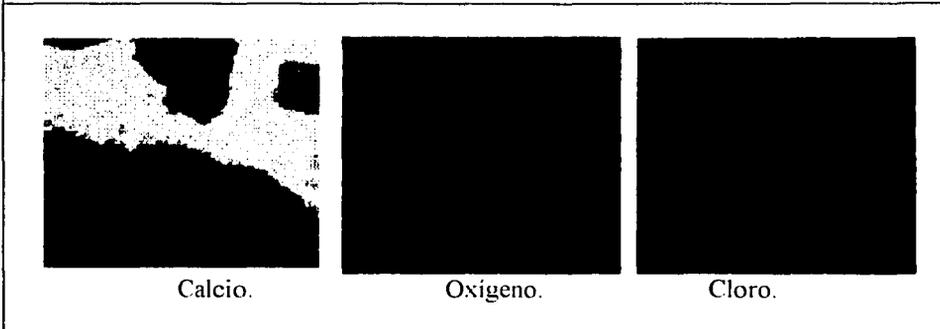


En la figura 52 se presenta la distribución del hierro, encontrándose que la varilla de acero de la probeta expuesta a la ATM se encuentra bien delimitada con respecto a la pasta de concreto, lo cual indica que probablemente este microclima no afecta al concreto y como consecuencia al acero de refuerzo, lo cual corrobora lo reportado en el estudio de carbonatación y el barrido por MEB-cloro.

En las probetas expuestas a las condiciones de HS e INM se observa un comportamiento distintivo del medio de exposición sobre la interfase concreto-acero de refuerzo, lo cual indica la presencia de productos de corrosión del acero. En la probeta de HS se observa una capa difusa y compacta lo cual indica que probablemente se este acumulando los productos de este elemento en la interfase concreto-acero de refuerzo. En el caso de la probeta expuesta a INM se observa una capa difusa y dispersa lo que sugiere que probablemente los productos están migrando hacia el exterior del concreto, esto se supone debido a la observación realizada en el contorno superficial del concreto de la figura 40 con respecto a la distribución del hierro y su comparación con la distribución de los elementos de calcio y silicio.

Para confirmar lo anterior es necesario relacionar la distribución del hierro con la distribución de los elementos de calcio, oxígeno y cloro, debido a que estos elementos están ligados a compuestos que participan directamente en el comportamiento de la película de óxido que se forma en la interfase concreto-acero de refuerzo.

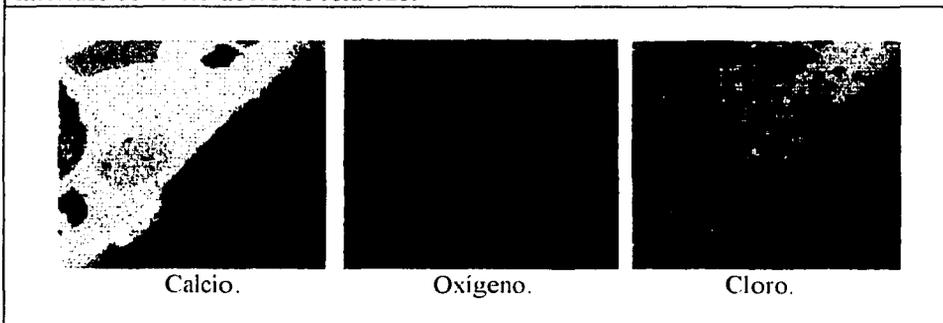
Figura 53. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: Atmosférica (ATM). Interfase concreto-acero de refuerzo.



La figura 53 relaciona la distribución de elementos propuestos anteriormente (calcio, oxígeno y cloro) para explicar la distribución del hierro en la probeta expuesta a la ATM. Está relación considera que el acero no se está corroyendo debido a la ausencia del cloro en la pasta de concreto y que la película de óxido formada se encuentra protegida debido a la protección natural que el concreto ( $\text{pH} > 13.5$ ) le proporciona al acero, de acuerdo a la relación realizada por la distribución del calcio.

La concentración de oxígeno presente en la interfase concreto-acero también aporta información que confirma lo propuesto anteriormente relacionado a la estabilidad de la película de óxido presente en la interfase concreto-acero, la cual se considera que no presenta alteración alguna por efecto de medio al que fue expuesto.

Figura 54. Mapeo de elementos por MEB. Exposición: Humedecido-secado (HS). Interfase concreto-acero de refuerzo.

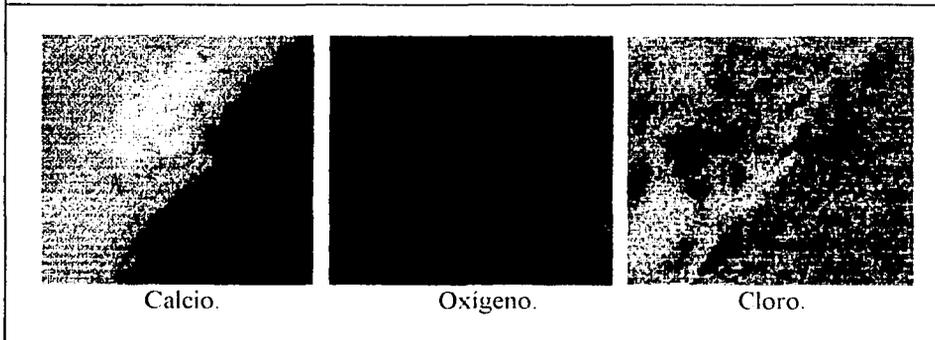


En la figura 54 se observa que en la interfase concreto-acero de la probeta expuesta a HS el elemento de calcio no se presenta en los mismos sitios en los cuales los elementos de oxígeno y cloro



coinciden con los mismos puntos del hierro, formando una capa difusa y compacta de espesor visible, lo cual comprueba lo sugerido en la figura 52 con respecto a la acumulación de productos del hierro presentes en la interfase concreto-acero de refuerzo.

Figura 55. Mapeo de elementos por MEB. Inmersión (INM). Interfase concreto-acero de refuerzo.



En la figura 55 se observa una menor concentración de puntos de calcio en la interfase concreto-acero de refuerzo de la probeta expuesta a INM. Los elementos de cloro y oxígeno presentan una mayor concentración de puntos en la interfase concreto-acero y sobre toda la superficie analizada. Esto sugiere que la probeta expuesta a INM no forma ninguna acumulación de productos de este elemento y por lo tanto, estos migran hacia el concreto conforme se van formando dejando nuevamente libre la interfase al contacto del cloro; y que por lo tanto, la protección natural proporcionado por los compuestos formado con calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) no favorecen la formación de la película pasiva sobre la varilla.

La composición de la película pasiva formada sobre el hierro sigue siendo objeto de discusión. Nagayama <sup>(86)</sup> y Kruger <sup>(87)</sup> han sugerido que la película pasiva está compuesta de un óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Smialowska, et al. <sup>(88)</sup>, usando elipsometría, concluyeron que la película pasiva formada en una solución de hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ó hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) corresponde aproximadamente a un oxihidróxido de hierro ( $\text{FeOOH}$ ) en vez de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . También observaron que la presencia de cloruros en solución parece cambiar la composición espesor y densidad de la película pasiva.

Pou, et al. <sup>(89)</sup>, usando la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopia de masa de iones secundarios (SIMS), encontraron que la incorporación de agua en la película pasiva disminuye la capacidad protectora, por que el agua facilita la penetración de cloruros y como consecuencia, la ruptura de la película pasiva.



#### 4.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

A continuación se presentan los análisis comparativos de las fases encontradas en muestras pulverizadas de concreto a 2, 4 y 6 mm de profundidad radial. Estas fueron obtenidas de la medida del pico principal del Área Neta de la Reflexión Principal "U.A." ( $\text{mm}^2$ ) de cada fase en el difractograma, para cada una de las probetas expuestas en los microclimas de ATM, HS e INM. Los resultados obtenidos se presentan mediante gráficas y sus valores correspondientes se colocaron en tablas al final del trabajo (anexo "A").

##### 4.2.2.1. Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).

La figura 56 presenta el contenido de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) a tres profundidades, en función del medio de exposición en un ambiente marino, obtenido por DRX.

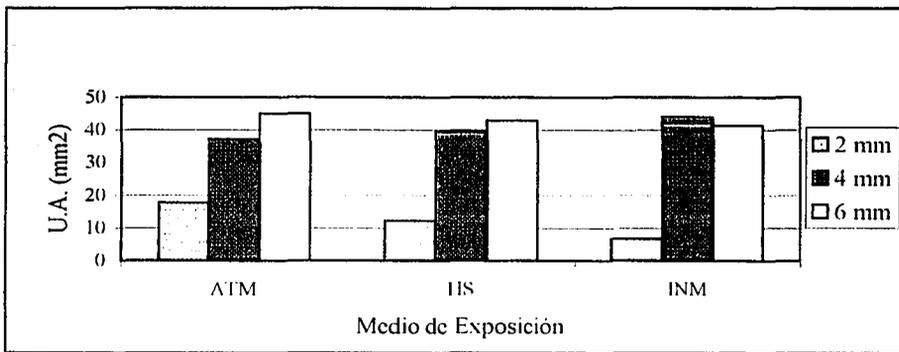


Figura 56. Cuarzo.

En esta figura se observa que las tres muestras presentaron un comportamiento similar. La capa externa (2 mm) presenta una cantidad considerablemente menor de cuarzo que las capas de 4 y 6 mm; las cuales tienen niveles muy similares para cada una.

Comparando la capa externa de cada probeta en estudio se observa que la muestra de la probeta expuesta a la ATM presenta una mayor cantidad en comparación a las muestras que estuvieron expuestas al agua de mar; siendo la de INM la que presenta menor cantidad de cuarzo con respecto a la de HS.

El cuarzo forma parte de los principales compuestos del cemento (silicatos de calcio) los cuales son responsables directos de la resistencia del concreto. Esto explica el porque el contenido aumenta a mayor profundidad (radial). Otra explicación puede ser que en la superficie del concreto, la pasta de concreto contenga una mayor cantidad de cemento y una menor cantidad de agregado fino (arena) la cual también contiene este compuesto por lo que es lógico que sea aumente a mayor profundidad; considerando que se eliminó el agregado grueso (grava).



Tomando la primera propuesta se considera que la disminución en la capa superficial (2 mm) en cada una de las probetas es una consecuencia del efecto del medio de exposición. Por lo tanto, en el caso de la probeta expuesta a la ATM se puede relacionar a la degradación la fase principal del cemento hidratado por acción del  $\text{CO}_2$  representado en la ecuación 25, el cual después es deslavado por la acción de la lluvia.

En el caso de las muestras de las probetas expuestas al agua de mar (HS e INM), se relacionan con el ataque químico por soluciones que contienen sales de magnesio sobre los silicatos de calcio hidratado como se presenta en la ecuación 31. El cual a la vez el yeso formado es perjudicial para los hidratos de alúmina presente en la pasta de cemento Portland como se presenta en la siguiente reacción obtenida de la tabla 7.



Tal y como se aprecia, el efecto del agua de mar es más agresivo para las probetas expuestas a INM con respecto al de HS, donde hay un efecto más competitivo con el  $\text{CO}_2$  favoreciendo que los silicatos mantengan por más tiempo sus propiedades.

#### 4.2.2.2. Anortita/Microcline ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}/\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

La figura 57 presenta el contenido de anortita/microcline ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}/\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) a tres profundidades, en función del medio de exposición en un ambiente marino, obtenido por DRX.

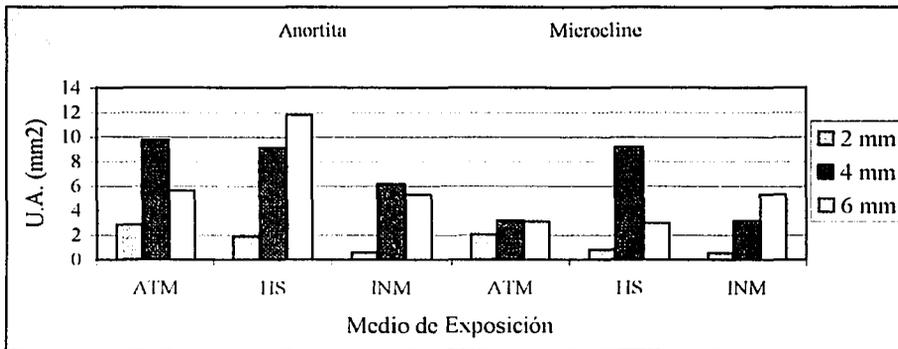


Figura 57. Anortita/Microcline.

En este caso se observa que la capa externa (2 mm) para cada probeta muestra una menor cantidad de cada fase (anortita/microcline) con respecto a las capas de 4 mm y 6 mm que presentan un mayor contenido. En estas últimas capas es difícil predecir el comportamiento principalmente para la fase microcline, la cual no presenta una tendencia específica del contenido en el interior del concreto. Con respecto a la primera capa se observa un mismo efecto característico del medio de exposición, similar al comportamiento del cuarzo, en donde la tendencia observada es la disminución del contenido para cada fase, en el siguiente orden: ATM, HS y en menor proporción la de INM.



#### 4.2.2.3. Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

La figura 58 presenta el contenido de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) a tres profundidades, en función del medio de exposición en un ambiente marino, obtenido por DRX.

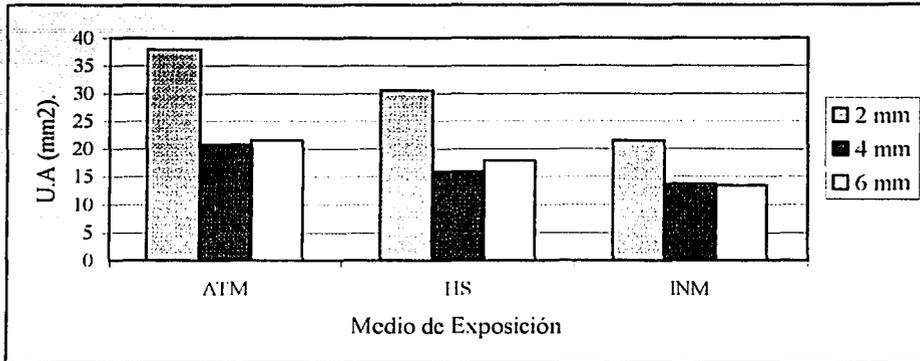


Figura 58. Calcita.

En esta figura se observa que la calcita presenta un comportamiento opuesto al de cuarzo para cada una de las muestras analizadas. La capa externa presenta una mayor proporción de calcita con respecto a las dos internas que presentan valores similares para cada una de las probetas expuestas. Comparando la primera capa que es la que presenta el mayor efecto al medio de exposición se encuentra que la muestra de la probeta que estuvo expuesta a la ATM presenta una mayor cantidad de calcita en comparación a las expuestas al agua de mar, de las cuales la de INM es la que tiene la menor cantidad de calcita con respecto a la de HS. Las dos capas internas para cada probeta también presentan este mismo comportamiento en función del medio de exposición.

El carbonato del calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) es un compuesto polimorfo y existe en por lo menos cinco modificaciones; siendo la calcita (sistema trigonal), aragonita (sistema ortorrómbico) y vaterita (sistema hexagonal) los tres más importantes polimorfos<sup>(90)</sup>. La presencia de este compuesto se relaciona con los productos de reacción del  $\text{CO}_2$  con los componentes de hidratación del cemento. Por lo tanto, es claro porque es menor a mayor profundidad, dado que está se forma desde el exterior.

En el caso de la probeta expuesta a la ATM es producido por la reacción con la cal libre ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), ecuación 22 y por la reacción con el  $\text{C}_3\text{S}$ , ecuación 25. Esto corresponde con lo observado en la prueba de carbonatación en la capa superficial (externa).

Termodinámicamente, la calcita pura es la forma más estable de carbonato de calcio y la capa puede precipitar como aragonita en condiciones especiales<sup>(91)</sup>. En el caso de las probetas expuestas a HS e INM se observa que el contenido de este compuesto fue suficiente para detectarse por la prueba de carbonatación. La disminución se considera que está relacionada con su exposición al agua de mar, principalmente a la presencia del ion magnesio, el cual inhibe la nucleación de la calcita. Otro factor que



posiblemente inhibe la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  es la presencia en agua de mar de materia orgánica disuelta y suspendida. Con respecto a esto, Suess <sup>(92)</sup> encontró que pequeñas trazas de moléculas orgánicas polares disueltas en agua de mar son suficientes para llevar una adsorción extensa sobre  $\text{CaCO}_3$  suspendido en agua de mar. Esto puede producir un bloqueo efectivo de sitios de nucleación y, por consiguiente, retardar la precipitación.

Se ha demostrado que las capas orgánicas sobre la aragonita, calcita y una variedad de calcitas de magnesio inhiben completamente el equilibrio de estos minerales en el agua superficial del Mar Caribeño, el Mar de Sargasso y el Golfo de México. Los compuestos activos de la superficie en el agua de mar incluyen ácidos grasos, proteínas, lípidos, alcoholes grasos, ésteres grasos y polipéptidos no específicos. Por lo tanto, esto puede explicar el comportamiento observado en la probeta expuesta a INM. En el caso de HS se encuentra en un punto intermedio, debido a la condición en el cual es expuesta, es decir, hay un efecto competitivo con el efecto de la intemperie y del agua de mar. La literatura menciona que el carbonato de calcio, 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 <sup>(92)</sup>.

#### 4.2.2.4. Aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ).

La figura 59 presenta el contenido de aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) a tres profundidades, en función del medio de exposición en un ambiente marino, obtenido por DRX.

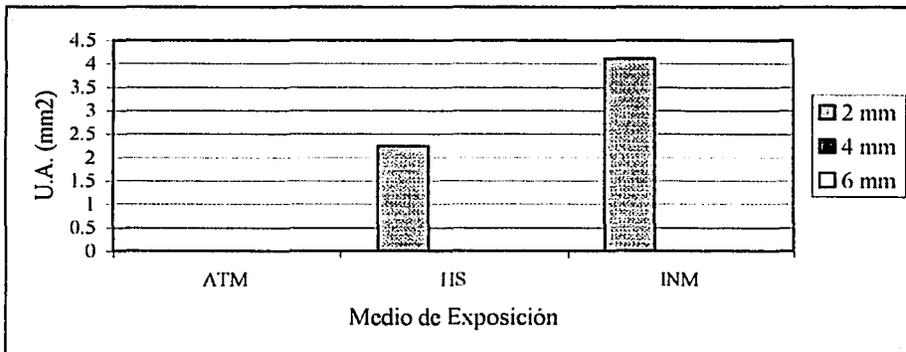


Figura 59. Aragonita.

En esta figura se observa que la aragonita solo se presenta en la capa externa (2 mm) de las probetas expuestas a HS e INM con respecto a la muestra de la probeta expuesta a la ATM. Se observa en menor proporción y con una tendencia opuesta al comportamiento de la calcita, como consecuencia del efecto del medio de exposición; siendo la muestra expuesta al medio de INM la que presenta la mayor proporción, casi el doble, con respecto a la de HS.

Un punto importante para comprender el proceso que se presenta en la interfase concreto - medio ambiente en estas probetas es que la aragonita es estable en agua de mar, pero fuera de un medio acuoso los iones  $\text{Mg}^{+2}$  gradualmente se convierten en la fase de calcita. Por ejemplo, debajo de  $100^\circ\text{C}$  el



tiempo requerido para completar la reacción seca es del orden de diez millones de años, pero la transformación de aragonita a calcita en un medio húmedo en aguas libres de iones  $Mg^{+2}$  es mucho más rápida, tomando días en lugar de años<sup>(93, 94)</sup>.

Lo anterior, concuerda con los resultados obtenidos. En primer lugar en la probeta expuesta a la ATM la calcita es más estable, en el caso de la probeta expuesta a HS el comportamiento observado se relaciona por la competencia que hay en el cambio de fase de calcita a aragonita y viceversa, y principalmente como consecuencia de los iones magnesio, los cuales se presentan en gran cantidad como se observa en el análisis de MEB. Por último, el comportamiento observado en la probeta de INM, se explica por sí solo dado que este compuesto es más estable en esta condición.

#### 4.2.2.5. Dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ).

La figura 60 presenta el contenido de dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ) a tres profundidades en función del medio de exposición en un ambiente marino, obtenido por DRX.

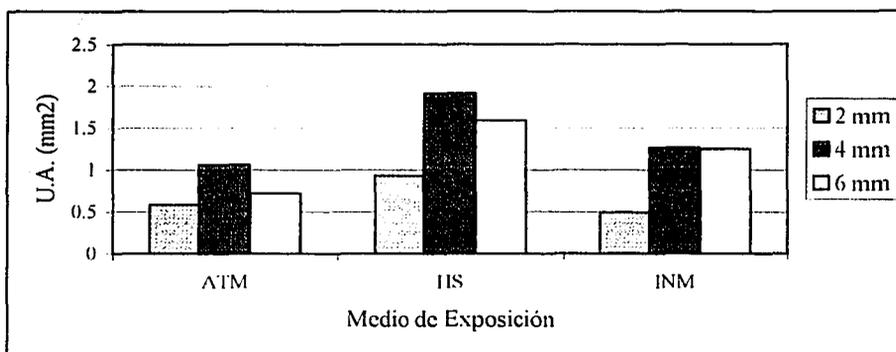


Figura 60. Dolomita

En este caso se observa que la muestra de la capa externa (2 mm) y la capa interna (6 mm) para cada una de las probetas presentan una menor cantidad relativa de dolomita con respecto a la capa 4. Comparando los resultados de las tres condiciones se observa que las muestras de las capas internas de la probeta expuesta a la ATM presentan un menor contenido con respecto a la probeta expuesta al medio de INM, siendo en este caso la probeta expuesta a HS la que presenta una cantidad mayor, casi el doble, de dolomita con respecto a las dos anteriores. En el caso de la capa externa las probetas expuestas a la ATM e INM presenta un comportamiento contrario presentando un mayor efecto la probeta expuesta al agua de mar.

Los resultados indican que este elemento está presente desde la fabricación de estas probetas debido al efecto característico que se observa en las capas internas con respecto a la externa, como consecuencia de la influencia del medio de exposición. Por otra parte las capas internas presentan una relación con los resultados de la distribución del magnesio por MEB, en donde la probeta expuesta a HS es la que presenta una mayor proporción en cuanto a la presencia de este compuesto.



En el caso de la muestra de la probeta expuesta a la ATM su comportamiento es más arbitraria comparándolo con los resultados de MEB-magnesio su presencia es mas dispersa en toda la superficie analizada. Por otra parte, el proceso de carbonatación puede estar relacionado en su comportamiento superficial.

En el de HS es más estable a mayor profundidad y como ya se mencionó el alto contenido de dolomita presenta una relación con el análisis por MEB en cuanto a la distribución de Mg observado aproximadamente a este nivel. En este caso la disolución de este compuesto es menor con respecto a las probetas expuestas a otras dos condiciones, y es posiblemente debido a un doble proceso, por un lado cuando está inmerso en agua de mar el magnesio presente es incorporado en la calcita y se forma nuevamente; y por otro lado, cuando está expuesto a la atmósfera posiblemente sucede la mencionado antes. Otro punto que está relacionado es con el contenido de calcita el cual también se vuelve a formar, ya sea por el cambio de fase (estabilidad) debido al medio expuesto y al contenido de iones  $Mg^{+2}$  el cual gradualmente lo vuelve a invertir a calcita.

En la probeta expuesta a INM también se observa una estabilidad en las capas más internas, siendo en este caso la capa externa la que presenta un mayor efecto relacionado a la concentración del magnesio y al pH del agua de mar. La estabilidad también esta relacionado con la presencia de aragonita y brucita los cuales probablemente interviene en la estabilidad de la dolomita.

#### 4.2.2.6. Brucita ( $Mg(OH)_2$ ).

La figura 61 presenta el contenido de brucita ( $Mg(OH)_2$ ) a tres profundidades, en función del medio de exposición en un ambiente marino, obtenido por DRX.

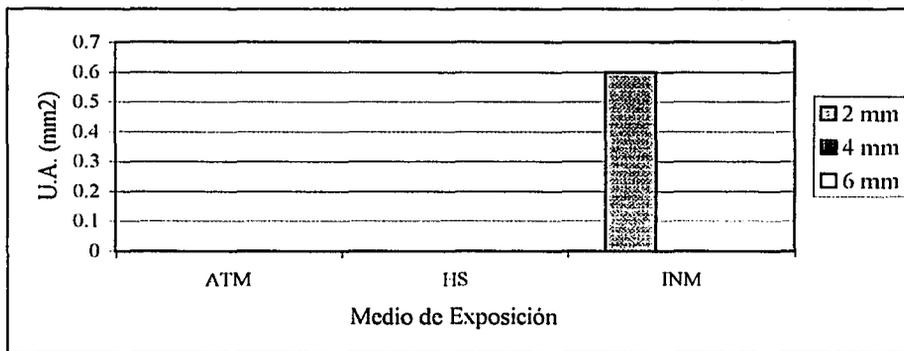


Figura 61. Brucita.

En esta última figura se observa que la brucita se presenta únicamente en la capa externa (2 mm.) de la probeta expuesta a INM con respecto a las muestras analizadas de las probetas expuestas a la ATM y HS.

En este caso, se observa que este compuesto es más estable solamente bajo esta condición, por lo tanto, con relación a lo observado en el estudio por MEB, se considera que este juega un papel



competitivo con la dolomita y principalmente con la presencia del ion del magnesio, el cual no sólo está involucrado en la formación de la brucita, sino también responsable de la precipitación de la aragonita, de preferencia a calcita. En la literatura se encontró que la brucita se deposita dentro de los poros de la pasta de cemento, así como en distintas capas bajo una capa protectora de aragonita.

Las reacciones de la ecuación 30, 31 y 44 muestran la acción de los principales agentes agresivos que atacan los componentes del concreto y que traen como consecuencia la formación de la brucita.

Teóricamente, en una solución alcalina ( $\text{pH} > 11.5$ ), el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es termodinámicamente más estable que el  $\text{MgO}$  en presencia de agua. El hidróxido de magnesio se presenta en dos variedades uno denominado "inestable" el cual es muy soluble y el otro menos soluble denominado "estable". La forma inestable es obtenida por precipitación de una solución de sal de magnesio por una base, por hidratación del  $\text{MgO}$  o por descomposición del agua por magnesio. La forma estable es obtenida por envejecimiento de la forma inestable en presencia de una solución que contenga magnesio; la conversión es rápida cuando la concentración de  $\text{Mg}^{++}$  es mayor y es lento cuando ( $\text{Mg}^{++}$ ) es menor.

En el agua de mar la presencia de la aragonita o brucita está directamente relacionada con el pH. En términos muy simples, la aragonita y la brucita precipitan debido a la saturación de la solución en la interfase de concreto / agua de mar con carbonato del calcio y hidróxido de magnesio. El principio aplicado es que, para ser posible la precipitación de un mineral, la solución acuosa en cuestión debe estar supersaturada con respecto a ese mineral en particular; por ejemplo el producto de actividad iónica (IAP) debe exceder el producto de solubilidad ( $K_{sp}$ ). El grado de saturación ( $\text{IAP}/K_{sp-S}$ ) probablemente es el parámetro más importante que gobierna la probabilidad de precipitación <sup>(78)</sup>.

La química de la precipitación en estructuras de concreto en un medio marino es producida por la interacción del agua de mar y la disolución en el poro de la pasta de cemento. La precipitación del carbonato de calcio presente en el agua de mar en este tipo de estructuras es un asunto de interés fundamental para la geoquímica y el estudio de laboratorio emprendido desde que en 1960. Sin embargo, la precipitación de brucita del agua de mar no es un fenómeno natural que podría encontrarse información fácilmente en la literatura <sup>(78)</sup>.

Como se mencionó en los resultados obtenidos por MEB, Buenfeld <sup>(78)</sup> y Newton <sup>(79)</sup>, demostraron que el concreto expuesto al agua de mar desarrolla una piel superficial, la cual también ofrece propiedades benéficas al concreto como el aumento en la resistividad y reducción en la permeabilidad; así como también el ataque por otros agentes químicos.



### 4.3. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO.

A continuación se presentan los resultados de Potencial de Corrosión ( $E_{corr}$ ) y los de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) los cuales fueron analizados principalmente a partir de los valores obtenidos de la simulación de los diagramas de Nyquist. Los valores promedios de los resultados obtenidos de cada técnica ( $E_{corr}$  y EIE) se colocaron en tablas al final del trabajo (anexo "B").

#### 4.3.1. Potencial de Corrosión.

La figura 62 presenta el seguimiento del Potencial de Corrosión ( $E_{corr}$ ) del acero de refuerzo, de cada una de las probetas de concreto reforzado, en función del tiempo de exposición en un ambiente marino.

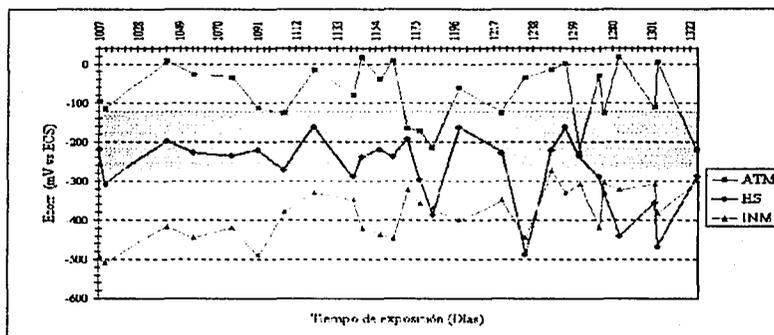


Figura 62. Potencial de corrosión del acero de refuerzo.

La figura 62 presenta los resultados de  $E_{corr}$  los cuales son analizados mediante el criterio propuesto en la norma ASTM C876-91 presentada en la tabla 10<sup>(47,95)</sup>.

Los resultados de las probetas expuestas a la ATM inicialmente se encontraron dentro de la zona de pasividad del acero de refuerzo, siendo este su comportamiento predominante durante todo el estudio, lo cual era de esperarse de acuerdo a lo reportado para este tipo de probetas en los estudios de carbonatación y MEB(cloro). Queda claro que aunque la presencia de oxígeno es abundante bajo esta condición el proceso de corrosión no ocurre, siempre y cuando no se modifique la protección natural que el concreto le proporciona al acero de refuerzo como consecuencia del ataque del  $CO_2$  y iones  $Cl^-$ .

En las probetas expuestas a HS el comportamiento predominante es incierto de acuerdo al criterio propuesto señalado por la zona coloreada. Sin embargo, a partir del día 1238 se observa un claro efecto de despasivación pasando a la zona de alta probabilidad de corrosión, como consecuencia de los iones cloruros presentes en el concreto tal como se demostró por SEM. Por otra parte, se considera que el proceso de corrosión está controlado por el acceso de oxígeno a la interfase concreto-acero de refuerzo, tomando en cuenta que los cloruros ya están presentes en el concreto. Con base en el comportamiento predominante se considera que el acceso de cloruros y principalmente la del oxígeno está limitado por la formación de productos de corrosión en la interfase concreto-acero de refuerzo los



cuales presentan un espesor significativo tal y como se reportó en MEB-ferro. Por lo tanto, bajo esta situación el acero de refuerzo se encuentra sometido a un proceso continuo de pasivación-despasivación debido al ataque limitado de estos agentes como consecuencia del crecimiento y migración de los productos de corrosión a través de los poros del concreto que inicialmente estaban vacíos, convirtiéndose de esta manera en una nueva barrera al efecto nocivo de estos agentes.

En el caso de las probetas expuestas a INM los valores indican una alta probabilidad de corrosión desde el comienzo de su estudio, sin embargo, se observa una tendencia visible de disminución de esta actividad, encontrándose con un potencial inicial de  $-492$  mV el cual aumenta hasta estabilizarse a partir del día 1259 a potenciales menos negativos de alrededor de  $-350$  mV. Este comportamiento concuerda con las observaciones realizadas por MEB con respecto a la presencia de cloruros en el concreto y con la presencia de oxígeno el cual es importante para que se lleve a cabo el proceso de corrosión del acero de refuerzo. Asimismo, este comportamiento refuerza lo propuesto en MEB-ferro, en cuanto a la disolución de la película de óxido que se forma en la interfase concreto-acero de refuerzo, para que el proceso de corrosión sea en forma continua, como sucede en este caso particular. Este comportamiento posiblemente esté sucediendo en las probetas expuestas a HS debido a su tendencia en los últimos días de estudio.

#### 4.3.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

A continuación se hará un análisis de los diagramas de Nyquist y los circuitos eléctricos equivalentes que representan el comportamiento del sistema concreto-acero de refuerzo bajo las condiciones de exposición propuestas, los cuales servirán como base para la interpretación de los resultados extraídos de la simulación de estos diagramas.

##### 4.3.2.1. Diagrama de Nyquist.

En las figuras 63, 64 y 65 se presentan los diagramas de Nyquist característicos de las probetas de concreto reforzado expuestas a tres microclimas (ATM, HS e INM) en un medio marino; siendo en este caso solo cinco resultados tomados al azar y en forma proporcional al tiempo desde el primer día hasta el terminó del estudio.

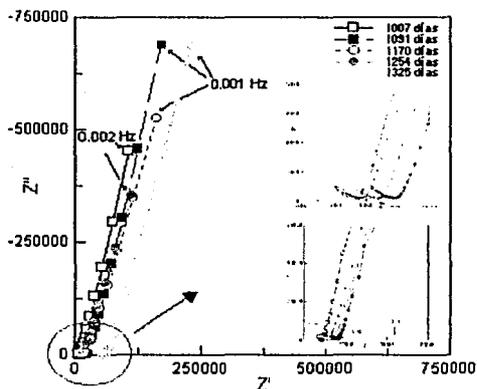


Figura 63. Diagrama de Nyquist del microclima ATM.

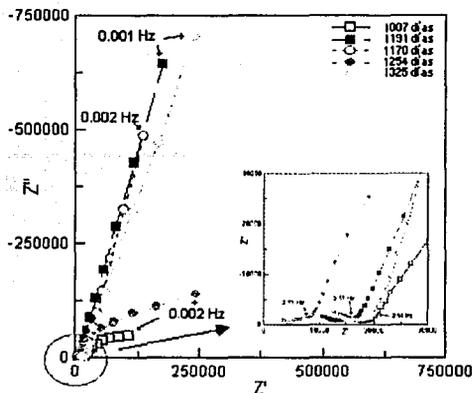


Figura 64. Diagrama de Nyquist del microclima HS.

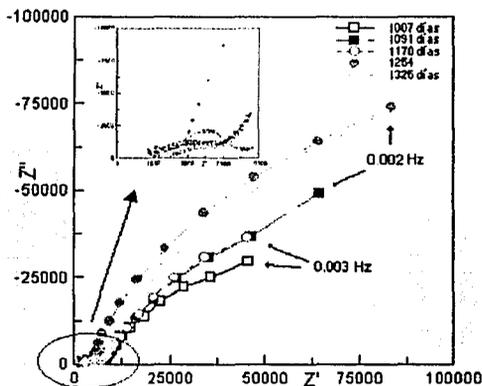


Figura 65. Diagrama de Nyquist del microclima INM.

En la figura 63 referidas a los diagramas de Nyquist de las probetas expuestas a la ATM se observa que la forma predominante es la formación de tres curvas; en las de HS figura 64, se observa una variación en su comportamiento presentándose la formación de dos a tres curvas; y en el caso de las de INM figura 65, similar a las de ATM. En el caso de las probetas expuestas al agua de mar (HS e INM) se observa la posible formación de una cola recta después de la tercera curva la cual esta relacionada al proceso de transferencia de masa (difusión), siempre y cuando forme una pendiente de  $45^\circ$ .

En cuanto a la forma de la última curva probablemente relacionada a la interfase concreto-acero se observa que el comportamiento predominante a simple vista en las probetas expuestas a la ATM es el capacitivo, descartando el proceso relacionado a la transferencia de masa (difusión) el cual es representado por una cola recta después de la tercera curva con una pendiente de  $45^\circ$ .



En las de HS se observa que la última curva presenta una variación entre el comportamiento capacitivo y resistivo en función del tiempo, relacionado a cambios que afectan la interfase concreto-acero de refuerzo los cuales repercuten en los elementos vinculado al proceso de transferencia de carga y el desarrollo de la transferencia de masa o a la evolución de ambos procesos bajo esta condición.

En el caso de las probetas expuestas a INM, el comportamiento predominante en la última curva es principalmente el resistivo relacionado al proceso de transferencia de carga; sin embargo, se observa bajo esta condición una tendencia a formar una recta relacionada al proceso de transferencia de masa. La presencia de estos dos procesos esta relacionada a procesos corrosivos del acero de refuerzo en concreto bajo condiciones de exposición en agua de mar.

Con base en los estudios de carbonatación, MEB y  $E_{corr}$  se puede explicar estos comportamientos tomando como referencia las principales variables que influyen en las estructuras de concreto reforzado como es el contenido de agua y los agentes agresivos característicos en cada medio de exposición. En este caso particular las probetas expuestas a la ATM dan la base para explicar el comportamiento de las demás condiciones debido a que en esta el contenido de agua es la única variable importante que influyó en la forma característica de sus diagramas de Nyquist. La última variable y más importante que afecta a estos sistemas es la presencia de agentes agresivos, como es el caso de la presencia de cloruros ya reportado en MEB en las probetas expuestas al agua de mar (HS e INM). La unión de estas dos variables sin duda afectan drásticamente a estas últimas probetas debido a que en este caso los cloruros modifican los poros cercanos al acero como consecuencia de las reacciones químicas del metal (corrosión) en la interfase concreto-acero de refuerzo.

#### 4.3.2.2. Circuito Eléctrico Equivalente (CEE).

Con relación a estos estudios Andrade et al <sup>(55)</sup>, identificaron tres regiones o curvas en los diagramas de Nyquist tomando como base la frecuencia de barrido que presentan diferentes comportamientos capacitivos en el diagrama de Nyquist para la interpretación del proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto: La *primera curva a altas frecuencias* se relaciona a las propiedades dieléctricas del concreto, el cual puede contener en el electrolito de los poros: óxido, hidróxido, cloruros y otras especies producidas por el proceso de corrosión y los valores de Frecuencia (f) están en el orden de kHz y la Capacitancia (C) en pF.cm<sup>2</sup>. La *segunda curva* se relaciona al proceso de corrosión en la interfase acero-concreto y los valores de f se encuentran en el orden de unidades de Hz y los de C en μF.cm<sup>2</sup>. La *tercera curva a bajas frecuencias* es relacionada con las transformaciones presentes en la película de óxido de Fe(II) a Fe(III) o Difusión de especies y sus valores de f se encuentran en el rango de mHz y su C en mF.cm<sup>2</sup>. Cabe mencionar que estos procesos dependerán del cambio del potencial de corrosión <sup>(98)</sup>. Los valores de frecuencia son obtenidos mediante la siguiente ecuación (48):

$$f = 1 / 2\pi RC \quad (48)$$

Durante el proceso de simulación se descartó la primera curva que se formó en los diagramas de Nyquist que presentaron tres curvas, debido a que no se pudo simular, por lo tanto, solo se tomaron las últimas dos. Por otro lado, también hubo complicaciones en la simulación de las dos últimas curvas de las probetas expuestas a la ATM y HS, pero no se despreciaron en su mayoría.



El comportamiento difusivo que probablemente se presenta en el caso de las probetas expuestas al agua de mar (HS e INM) se tomará en cuenta solamente de forma cualitativa con su relación con la resistencia a la transferencia de carga, ya que no se presentarán resultados de este elemento debido a su complejidad en su obtención. Partiendo de estas observaciones los datos experimentales de los diagramas de Nyquist fueron simulados empleando principalmente un CEE del tipo  $R_c(R_1C_1)(R_2C_2)$  en serie, tal y como se presenta en la figura 66.

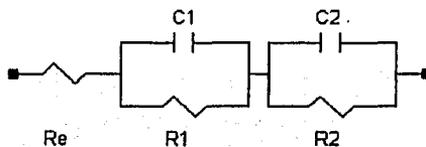


Figura 66. CEE usado para ajustar los datos experimentales.

Comparando el comportamiento observado en las figuras de los diagramas de Nyquist con los resultados obtenidos de la simulación se proponen los siguientes circuitos eléctricos equivalentes (CEE) en serie en ambos casos; así como su representación en el sistema concreto-acero de refuerzo para cada microclima: para las probetas expuestas a la ATM se representa en la figura 67(a), para las expuestas a HS las figuras 67(b) y (c) y para las expuestas a INM la figura 67(c) <sup>(96, 97, 98, 99, 100)</sup>.

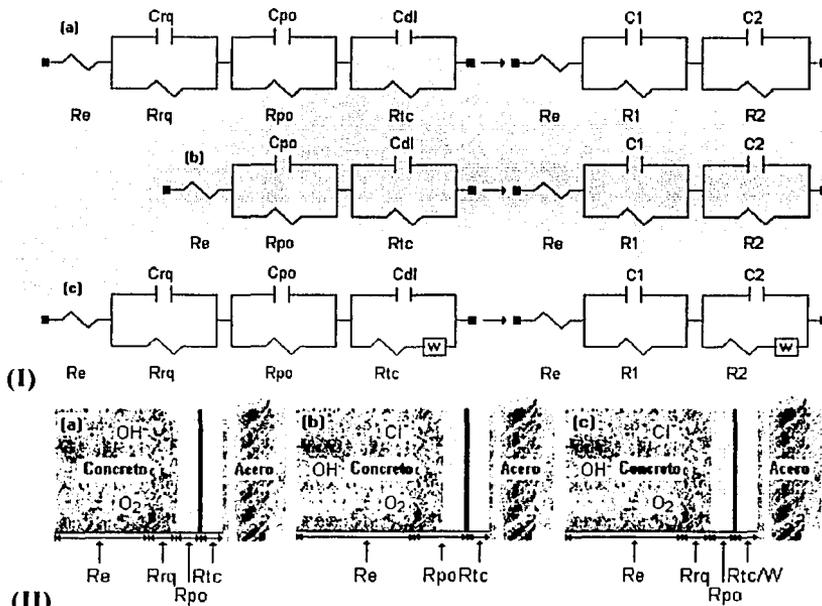


Figura 67. (I) CEE propuestos y (II) representación al sistema concreto-acero de refuerzo.



Los elementos eléctricos presentes en estos circuitos se relacionaron con las siguientes propiedades tomando en consideración los propuestos por varios investigadores y representada por el diagrama de Nyquist en la figura 68 <sup>(101, 102, 103, 104)</sup>.

- $R_e$  = Resistencia del electrolito o concreto entre el electrodo de referencia y el de trabajo.
- $R_{rq}$  = Resistencia de las reacciones químicas en el concreto (propiedades del concreto), relacionada a especies contenidas en el poro del concreto como son: hidróxidos, cloruros y otras especies derivadas del producto de corrosión.
- $C_{rq}$  = Capacitancia relacionada a la resistencia de las reacciones químicas en el concreto.
- $R_{po}$  = Resistencia de la película de óxido.
- $C_{po}$  = Capacitancia asociada con la película de óxido.
- $R_{tc}$  = Resistencia de la transferencia de carga.
- $C_{dl}$  = Capacitancia de la doble capa asociada con la reacción de transferencia de carga.
- $W$  = Warburg relacionado a la transferencia de masa de los agentes agresivos y principalmente a los productos de corrosión.

Por lo tanto, el comportamiento relacionado a los elementos obtenidos de la simulación fueron designado bajo la siguiente correlación: los elementos  $R_1$  y  $C_1$  a las propiedades de la película de óxido y los elementos  $R_2$  y  $C_2$  de la última constante de tiempo a las propiedades de la interfase óxido-acero de refuerzo. En el caso de la frecuencia 1 ( $f_1$ ) fueron obtenidos de los resultados de simulación de los elementos  $R_1$  y  $C_1$  y la frecuencia 2 ( $f_2$ ) de los elementos  $R_2$  y  $C_2$ .

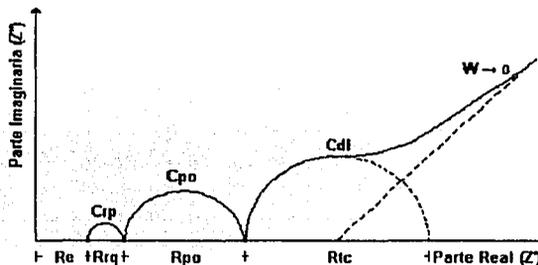


Figura 68. Representación de los elementos en el diagrama de Nyquist.

El primer CEE propuesto para representar el comportamiento de las probetas expuestas a la ATM está relacionado a un sistema pasivo en donde solo interactúa los cambios presentes por el contenido de humedad interna sin que haya una disolución de la película de óxido y una transferencia de carga significativa (corrosión) del acero de refuerzo. En cuanto a la de las probetas expuestas a INM su comportamiento presenta una gran actividad debido a la presencia de cloruros y un gran contenido de humedad en donde intervienen todos los elementos presentados en la figura 68. En el caso de las probetas expuestas a HS presenta una gran variación en su comportamiento pasivo-activo el cual sin duda afecta más drásticamente al sistema concreto-acero de refuerzo.

#### 4.3.2.3. Frecuencia.



Las figuras 69 y 70 presentan el seguimiento de los resultados de la frecuencia 1 y 2 ( $f_1$  y  $f_2$ ), respectivamente, de cada una de las probetas de concreto reforzado, en función del tiempo de exposición en un ambiente marino.

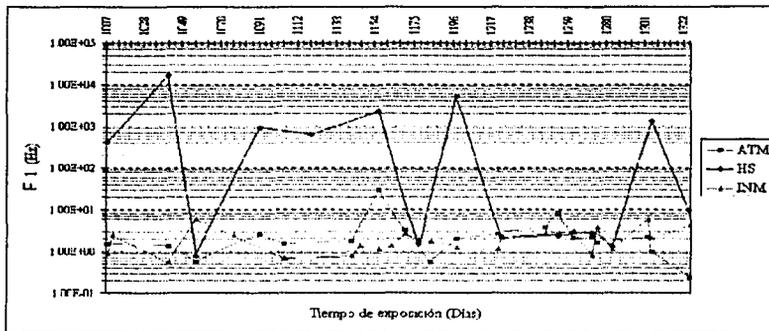


Figura 69. Frecuencia 1.

Los resultados de la primera frecuencia ( $f_1$ ) de las probetas expuestas a la ATM e INM presentan un comportamiento semejante, encontrándose con valores principalmente en el orden de unidades de Hz. En el caso de las probetas expuestas al medio de HS no se pueden establecer un comportamiento definido, ya que sus valores varían drásticamente entre el orden Hz y kHz.

Tomando en cuenta lo propuesto por Andrade<sup>(55)</sup>, estos resultados indican que la corrosión del acero se está dando para las probetas expuestas a la ATM e INM, caso contrario a lo que realmente sucede de acuerdo a lo reportado en los estudios anteriores (carbonatación, MEB-cloro y  $E_{corr}$ ). En el caso de las de HS es aún incierto debido la variación que presenta, indicando una variación entre el proceso de corrosión y las propiedades del concreto de acuerdo al criterio propuesto. Sin embargo, el comportamiento de este elemento se apega más a la correlación propuesta en el CEE en cuanto a las propiedades de la película de óxido. Bajo esta consideración la similitud presentada por las probetas expuestas a la ATM e INM podrían estar más relacionadas al espesor de esta película de acuerdo a lo reportado por MEB-ferro.

Tomando como base la última observación se considera que el espesor de la película de óxido de las probetas expuestas al ATM es mínima debido a que no presenta alguna alteración significativa dada la estabilidad que presenta, caso contrario a lo que sucede con respecto a las probetas expuestas a INM en donde presenta una gran actividad (formación de productos de corrosión), sin embargo, se considera que estos productos no permanecen mucho tiempo en la interfase concreto-acero ya que bajo estas condiciones es más probable que se dé el proceso de transferencia de masa (difusión) de estos óxidos hacia la pasta de concreto, por lo tanto, la interfase queda libre nuevamente. En cuanto a las probetas expuestas a HS su comportamiento variable se atribuiría a cambios relacionados al espesor de la película de óxido y al proceso de difusión tanto de los cloruros como al producto de corrosión.

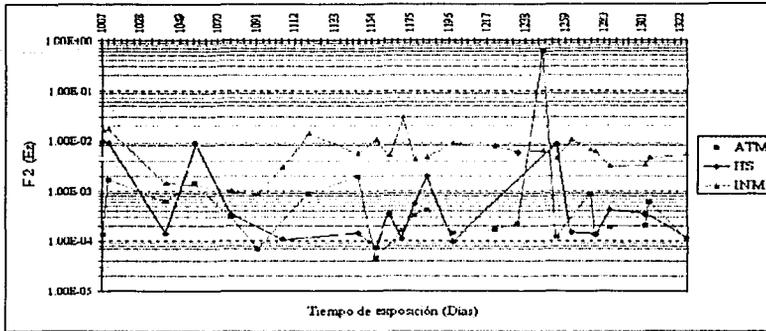


Figura 70. Frecuencia 2.

Los resultados de la segunda frecuencia ( $f_2$ ) de las probetas expuestas a la ATM y HS presentan un comportamiento similar con valores de frecuencia en el orden de  $\mu\text{Hz}$ . En el caso de las probetas expuestas al medio de INM se encuentran en el orden  $\text{mHz}$  de frecuencia.

En este caso, los resultados de las probetas expuestas a la ATM y HS no presentan ninguna relación con la propuesta de Andrade, solamente las de INM presentan una correlación aproximada relacionada al proceso de difusión. Estos resultados presentan una mejor relación al proceso de transferencia de carga tomando como base los resultados de  $E_{\text{corr}}$ , la cual está igualmente influenciada por la presencia de los iones cloruros que atacan al acero de refuerzo. En el caso de la HS no se presenta alguna relación electroquímica debido a la similitud que presenta con los resultados de las probetas expuestas a la ATM, lo cual es contrario a los resultados reportados en el  $E_{\text{corr}}$ . Para ampliar más esta última interpretación se confirmara con los siguientes resultados relacionados con este elemento.

#### 4.3.2.4. Capacitancia.

Las figuras 71 y 72 presentan el seguimiento de los resultados de capacitancia 1 y 2 ( $C_1$  y  $C_2$ ), respectivamente, de cada una de las probetas de concreto reforzado, en función del tiempo de exposición en un ambiente marino.

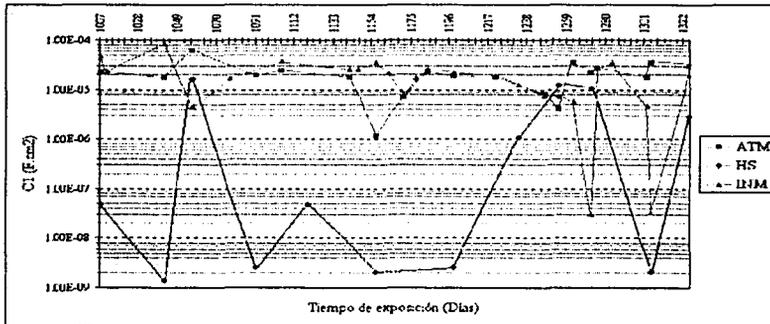
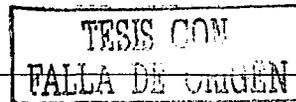


Figura 71. Capacitancia 1.





Los resultados de la primera capacitancia de las probetas expuestas a la ATM e INM presentan un comportamiento similar, encontrándose con valores en el orden de decenas  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ . En el caso de las probetas expuestas al medio de HS no se pueden establecer un comportamiento definido, ya que sus valores varían drásticamente entre el orden de  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$  y  $\text{nF}\cdot\text{cm}^2$ . Estos resultados concuerdan con el comportamiento reportado en los valores de frecuencia correspondiente a la primera constante de tiempo simulada.

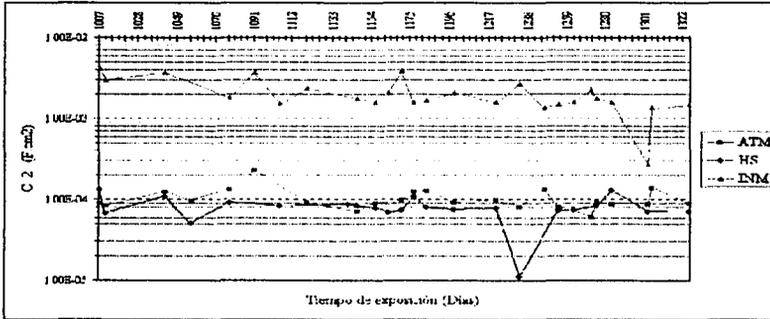


Figura 72. Capacitancia 2.

Los resultados de la segunda capacitancia de las probetas expuestas a la ATM y HS presentan un comportamiento similar, con valores de capacitancia en el orden  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ . En el caso de las probetas expuestas al medio de INM se encuentran en el orden  $\text{mF}\cdot\text{cm}^2$ . Estos resultados presentan una mayor aproximación con la propuesta de Andrade que los resultados de su frecuencia correspondiente. Aunque, el comportamiento que se apega más a la realidad es el mismo que se reportó en su frecuencia correspondiente.

#### 4.3.2.5. Resistencia del electrolito.

La figura 73 presenta el seguimiento de la resistencia del electrolito ( $R_e$ ) de cada una de las probetas de concreto reforzado, en función del tiempo de exposición en un ambiente marino.

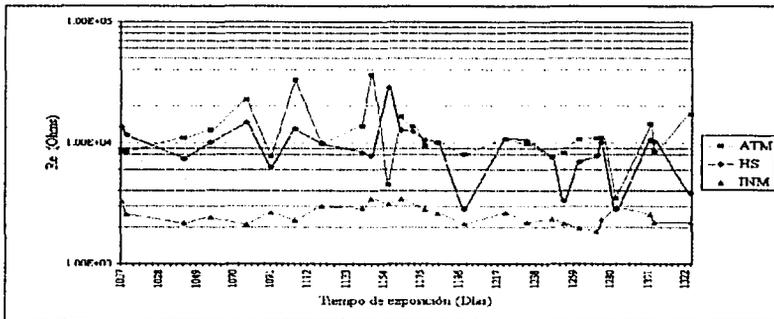
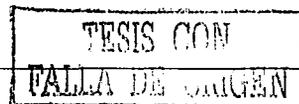


Figura 73. Resistencia del electrolito.





En esta figura se observa que los valores de  $R_c$  de las probetas expuestas a las condiciones de ATM y HS presentan un mismo comportamiento manteniéndose en valores de alrededor de  $1.0E+04 \Omega$ ; aunque los de HS son ligeramente menores. En el caso de las probetas expuestas a la condición de INM se observa que sus valores presentan menos variaciones durante todo el estudio, encontrándose principalmente alrededor de  $2.5E+03 \Omega$ .

El concreto es un material poroso, tiene un gran número de canales capilares de diferentes tamaños y formas contiene una fase gaseosa (aire y vapor de agua) y/o una fase líquida (líquido intersticial). La resistencia del concreto ( $R_c$ ) será relacionada con la conductividad eléctrica del concreto.

La conductividad eléctrica del concreto está fundamentalmente ligada a la presencia de una fase líquida que llena parcialmente los poros, intersticios y canales capilares entre las partículas sólidas. La conducción eléctrica proviene del movimiento de los iones disueltos en el agua evaporada en el concreto. El interés de esto en el concreto, como en otros materiales porosos, es que la difusión y conductividad iónica son controlados por procesos similares. Cuando el contenido de agua se incrementa, la resistividad del concreto disminuye. <sup>(105, 106, 107)</sup>

El concreto seco favorece el ingreso de moléculas de oxígeno por difusión en la fase gaseosa, el cual tiene una mayor velocidad que la transferencia de masa en la fase líquida. Cuando los poros están abiertos sobre la superficie metálica, la presencia del oxígeno gaseoso puede dar lugar a una importante reducción de corriente, entonces la molécula de oxígeno penetra a la fase líquida en contacto con la superficie metálica sin dificultad, evitando la necesidad de atravesar por difusión el electrolito saturado en la red de poros. El proceso catódico se da a través de la reducción del oxígeno presente en el aire, difundido a través de los canales capilares hasta la superficie metálica en el concreto <sup>(109, 110)</sup>.

El comportamiento de las probetas expuestas a la ATM y HS se puede explicar considerando que las probetas expuestas a la ATM están sometida a la alta humedad relativa que impera en esta región ( $HR = 70-80 \%$ ); y en el caso de las probetas expuestas a HS a su tipo de exposición (exposición cíclica al agua de mar). Un punto importante que complementa esta explicación es la influencia de la humedad impuesta a las probetas con una esponja que la envuelve durante la medición de las pruebas de  $E_{corr}$  y EIE, con la finalidad de facilitar el contacto eléctrico del electrodo de trabajo con el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia. Por lo tanto, aunque se logren secar superficialmente las probetas cuando se humedecen absorben rápidamente agua por capilaridad y se suman con la humedad interna del concreto, la cual se sugiere no presenta mucha variación.

En el caso de las probetas expuestas a INM los resultados corresponden al alto contenido de agua presente en el interior del concreto debido a la condición a las que están sometidas.

#### 4.3.2.6. Resistencia 1.

La figura 74 presenta el seguimiento de la resistencia 1 ( $R_1$ ) de cada una de las probetas de concreto reforzado, en función del tiempo de exposición en un ambiente marino.

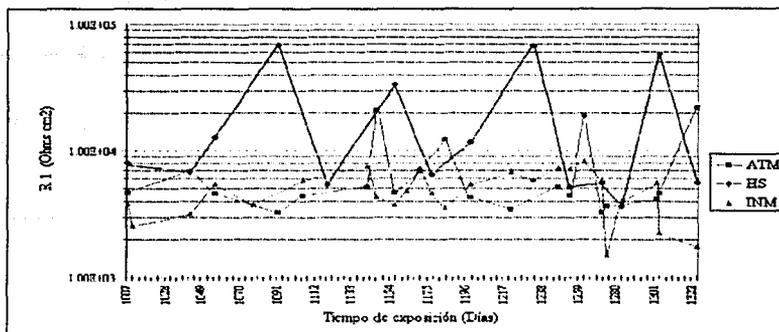


Figura 74. Resistencia I.

En las probetas expuestas a la ATM e INM presentan un comportamiento similar con valores alrededor de  $5,00E+03 \Omega.cm^2$ ; y en el caso de las probetas expuestas a la condición de HS presentan una gran variación en su comportamiento con valores dentro de un mayor intervalo que va de  $3.60E+03$  y  $6.70E+04 \Omega.cm^2$ . Estos resultados corresponden con el comportamiento observado con sus elementos correspondientes de frecuencia y capacitancia.

Comparando estos resultados con los de la  $R_c$  se observa que la resistencia de las probetas expuestas a la ATM es mayor que la de  $R_1$ ; en las de HS se observa que la tendencia de los valores de  $R_1$  son mayores; y en el caso de las de INM se observa que son ligeramente mayor a los de  $R_c$ . Esta relación apoya el comportamiento designado a este elemento respecto a la película de óxido.

Partiendo de estas observaciones se considera que bajo las condiciones de humedad propias del medio, la resistencia de la película de óxido de las probetas expuestas a la ATM debe ser menor que el concreto tomando como referencia el espesor reportado por MEB el cual indica que es menor (no visible); y por otro lado la estabilidad que presenta la película de óxido como consecuencia de la ausencia de cloruros tal y como se presentó en los resultados de  $E_{corr}$ .

En las probetas expuestas a HS sucede lo contrario, en este caso hay un gran efecto en las propiedades de la película de óxido debido a la variación que estos presentan, por un lado hay valores ligeramente iguales o menores a la  $R_c$  y en otros son mucho mayores a este, lo cual supone que hay un crecimiento (espesor) de esta película o un cambio de fase del óxido lo que provoca el aumento de  $R_1$  y en otros los cloruros y el agua hacen que disminuya otra vez.

En el caso de las probetas expuestas a INM, su comportamiento es similar a la de HS debido a un crecimiento de la película óxido (productos de corrosión) lo cual repercute en la resistencia ( $R_1$ ), pero por otro lado su semejanza con los resultados de las probetas expuestas a la ATM sugiere que el espesor de la película es menor debido en este caso al proceso de corrosión tal y como se reportó en los resultados de  $E_{corr}$ , por lo tanto, en vez de crecimiento de la película de óxido bajo las condiciones de humedad y cloruros los productos de corrosión se difunden a los poros del concreto próximos al acero formando una nueva barrera, siendo en este caso la que probablemente provoca el aumento de  $R_1$  en esta condición.



### 4.3.2.7. Velocidad de Corrosión del Acero de Refuerzo.

La figura 75 presenta el seguimiento de la velocidad de corrosión del acero de refuerzo ( $i_{corr}$ ), respectivamente, de cada una de las probetas de concreto reforzado, en función del tiempo de exposición en un ambiente marino.

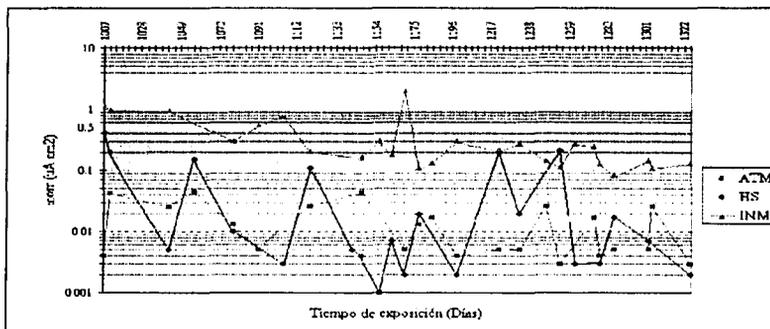


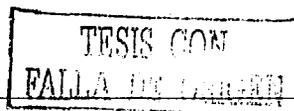
Figura 75. Velocidad de corrosión del acero de refuerzo.

Los valores de la  $i_{corr}$  fueron obtenidos de los valores de  $R_2$  relacionados a la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) convertidos mediante la ecuación 39 de Stern-Geary <sup>(51)</sup>. El valor de la constante B utilizado fue el de 0.052 volts para los resultados obtenidos de las probetas expuestas a la ATM y 0.026 volts para los resultados de las probetas expuestas a HS e INM. El análisis de los resultados de la  $i_{corr}$  se tomó como referencia el criterio propuesto en la tabla 11.

Los valores de las probetas expuestas a la ATM se encuentran dentro de la zona de pasividad de acuerdo a este criterio. Estos resultados concuerdan con los de  $E_{corr}$  indicando de esta manera que el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo en estas probetas no presenta ninguna actividad significativa, por lo tanto, el acero se encuentra indudablemente pasivado, lo cual concuerda con lo reportado en el estudio de carbonatación y MEB(cloro) relacionado con los principales agentes que ocasionan la corrosión del refuerzo.

En las probetas expuestas a HS sus valores indican que el acero de refuerzo presenta una mayor tendencia al estado pasivo, aunque en algunas fechas se observa tendencia a pasar a la zona de baja velocidad de corrosión, como consecuencia de la ruptura de la película pasiva. Estos resultados presentan una incongruencia con los resultados de  $E_{corr}$  principalmente a partir del día 1259 en donde los valores de  $E_{corr}$  indica el inicio de despasivación del acero y los valores de la velocidad de corrosión indica una menor actividad como consecuencia de la pasivación del acero. Para apreciar mejor el comportamiento electroquímico de acero más adelante se relaciona los valores de la  $i_{corr}$  con los de  $E_{corr}$ .

En el caso de las probetas expuestas a la condición de INM se observa que los valores de  $i_{corr}$  se encuentran principalmente dentro de la zona de baja velocidad de corrosión; aunque es visible observar una disminución de su actividad con el paso del tiempo, similar al observado en los resultados de  $E_{corr}$ .





Esta disminución se ha relacionado a la falta de cloruros o principalmente al acceso de oxígeno a la interfase concreto-acero como consecuencia de una barrera derivada de la acumulación de productos de corrosión en los poros del concreto, tal y como se mencionó en los estudios por MEB. Estos resultados confirman el comportamiento propuesto en el CEE para este elemento.

### 4.3.3. Relación electroquímica con la $i_{\text{corr}}$ del acero de refuerzo.

#### 4.3.3.1. Velocidad de corrosión vs resistencia del electrolito.

La figura 76 relaciona el comportamiento de la velocidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) del acero de refuerzo con la resistencia del concreto ( $R_c$ ), de cada una de las probetas de concreto armado expuestas en un ambiente marino.

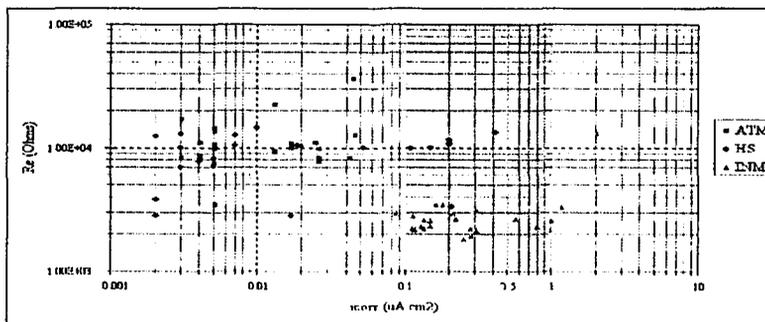


Figura 76. Velocidad de corrosión vs resistencia del electrolito.

Se tiene conocimiento que la velocidad de corrosión del acero de refuerzo varía durante la vida útil de la estructura y también está ligada con el contenido de humedad, así como de la disponibilidad de oxígeno en el concreto. Varios investigadores han relacionado la  $R_c$  del concreto con la tendencia del sistema al desarrollo de la corrosión del acero de refuerzo <sup>(1)</sup>, aunque todavía no está completamente aclarado y no es suficiente para asegurar la extensión o velocidad de su deterioro.

Se observa en la figura 76 que los resultados de las probetas expuestas a la ATM y HS presentan un comportamiento semejante dentro de una misma región con valores de  $R_c$  en el orden de entre  $7,0E+03$  y  $2,0E+04 \Omega$  y valores de  $i_{\text{corr}}$  localizados principalmente dentro de la zona pasividad del acero de refuerzo, encontrándose algunos puntos dentro de la zona de baja velocidad de corrosión. En caso de las probetas expuestas a la condición de INM se observó que los valores de la  $R_c$  se encuentran en el rango de entre  $2,00E+03$  y  $3,00E+03 \Omega$ , y los resultados de la  $i_{\text{corr}}$  corresponden a valores localizados dentro de la zona de baja velocidad de corrosión del acero de refuerzo.

La similitud de las probetas expuestas a la ATM y HS no presentan una información significativa, pero la tendencia de las probetas del medio de HS indica que el único factor que intervendría en el proceso de corrosión sería la presencia de cloruros considerando que la difusión de oxígeno sería la misma para ambas condiciones según  $R_c$ . Estos resultados concuerdan con los resultados de MEB.



Aunado a lo anterior los resultados de las probetas expuestas a INM confirma que el contenido de agua dentro el concreto no tiene efecto sobre el acero de refuerzo, pero en este caso si favorece la difusión (mecanismo de transporte) de cloruros hasta el acero de refuerzo; así como también de la disponibilidad de oxígeno disuelta en el agua de mar, los cuales son necesarios para que la corrosión se lleve a cabo. De la misma manera puede tener efecto en la disolución y difusión de los productos formados tanto en la interfase medio de exposición-concreto como en la interfase concreto-acero de refuerzo.

#### 4.3.3.2. Velocidad de corrosión vs la resistencia de la película óxido.

La figura 77 relaciona el comportamiento de la velocidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) del acero de refuerzo con la resistencia de la película de óxido ( $R_i$ ), de cada una de las probetas de concreto armado expuestos en un ambiente marino.

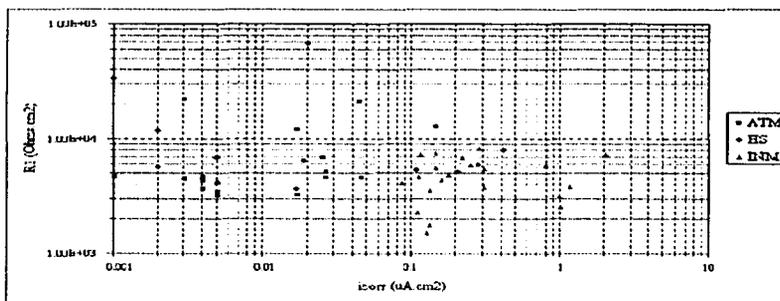


Figura 77. Velocidad de corrosión vs. la resistencia de la película óxido.

En la figura 77 se observa que los valores de  $R_i$  de las tres condiciones de exposición (ATM, HS e INM) se encuentran principalmente dentro de un margen de valores semejantes, es decir, no se observa alguna diferencia significativa con la relación a la  $i_{corr}$  del acero de refuerzo. Estos resultados no aportan información alguna que explique realmente lo que esta sucediendo en la interfase concreto-acero de refuerzo, pero con la ayuda de los resultados observados en el mapeo químico (MEB) se considera que estos se relacionan principalmente con el espesor y estabilidad de la película óxido.

#### 4.3.3.3. Velocidad de corrosión vs potencial de corrosión.

La figura 78 relaciona el comportamiento de la velocidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) con el de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) del acero de refuerzo, de cada uno de los concretos armados expuestos en un ambiente marino.

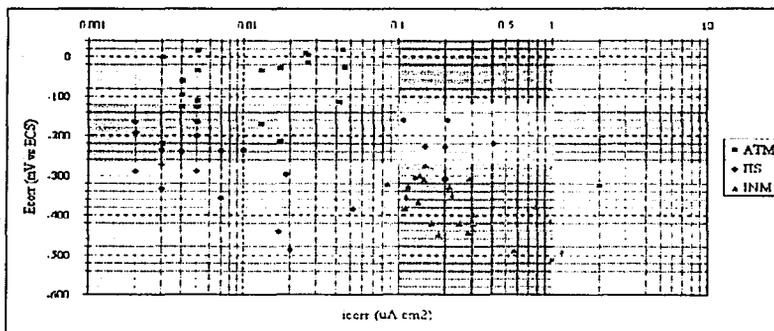


Figura 78. Velocidad de corrosión vs potencial de corrosión.

En la figura 78 se observa que las probetas expuestas a la ATM coinciden en su comportamiento electroquímico indicando que el acero de refuerzo se encuentra pasivo, confirmando lo reportado en los estudios de carbonatación y el análisis por MEB-cloro.

En las probetas expuestas a HS no se observa alguna relación en el comportamiento electroquímico de acero de refuerzo indicando una inestabilidad electroquímica, ya que por un lado la  $i_{corr}$  indica que el acero está predominantemente pasivo y el  $E_{corr}$  es principalmente incierto. Teóricamente este medio es considerado el más agresivo para el acero de refuerzo debido a la disponibilidad de agentes agresivos presentes en la atmósfera (oxígeno y dióxido de carbono) y en el agua de mar (iones cloruros).

En el caso de las probetas expuestas a INM los valores de  $i_{corr}$  coinciden con los de  $E_{corr}$  en una zona que indican una actividad del comportamiento electroquímico del acero de refuerzo. Este comportamiento corrobora lo reportado en los estudios de carbonatación y MEB(cloro); por otro lado, se concluye que la disponibilidad de oxígeno presente en esta condición es suficiente para que se inicie el proceso de corrosión.



## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.

En los microclimas de exposición se descartó el proceso carbonatación (PC) sobre las probetas en estudio, por lo que la microestructura y la capacidad protectora que el concreto le ofrece al acero de refuerzo no es afectada por este mecanismo.

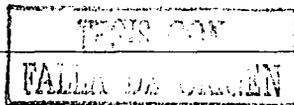
Mediante la técnica de MEB se comprobó la acumulación de magnesio sobre el contorno superficial del concreto en las probetas expuestas a los microclimas de HS e INM, relacionada a la capa calcárea que se forma en la superficie del concreto, debido a la exposición al agua de mar. También se descartó el ingreso de cloruros para la probeta expuesta al microclima ATM, siendo las probetas expuestas a los microclimas HS e INM las que presentaron una mayor influencia, debido a las características de cada medio. Por otra parte se concluye que la probeta expuesta a HS fue la que presentó un mayor efecto sobre la interfase concreto-acero de refuerzo, en donde se observó un espesor significativo de productos de corrosión, debido al ataque de cloruros y desde luego a la presencia de oxígeno.

La técnica de DRX confirmó la relación de los compuestos de magnesio: dolomita y brucita, con la capa calcárea formada sobre las probetas expuestas al agua de mar (HS e INM). La formación de estos compuestos se dan por la degradación de los productos de hidratación del cemento ( $C_3S_2H_3$  y  $Ca(OH)_2$ ) con los compuestos de magnesio presente en el cemento ( $MgO$ ) y el agua de mar ( $MgCl$  y  $MgSO_4$ ). Otro compuesto relacionado con este mecanismo es la presencia de aragonita el cual se forma como producto secundario.

Las técnicas electroquímicas (TE) de  $E_{corr}$  e EIE confirmaron que el microclima ATM no presentó efecto significativo sobre las estructuras de concreto armado. En el caso del microclima INM se observó un efecto significativo del medio principalmente sobre el proceso de corrosión del acero de refuerzo. En cuanto al microclima HS las probetas de concreto presentaron comportamiento electroquímico incongruente principalmente al mecanismo relacionado a la corrosión del acero de refuerzo atribuido a un proceso continuo de pasivación y despasivación presente en la interfase concreto-acero de refuerzo.

La técnica de impedancia permitió la separación de respuesta de las diferentes propiedades del sistema concreto-acero. Relacionada desde las propiedades de la masa de concreto, la zona interfacial concreto-acero (óxido/hidróxido), proceso de corrosión del acero de refuerzo y difusión. Por otra parte, el modelo de circuito eléctrico propuesto explica bien los datos experimentales analizados en la simulación. Así también cada una de las propiedades descritas en los resultados fueron relacionadas al proceso de corrosión, necesario para entender el comportamiento de este sistema.

La relación de los resultados por PC-MEB-TE y PC-MEB-DRX permitieron determinar con mayor exactitud que el microclima que más afectó a las estructuras de concreto armado después de 1325 días es la de HS. Así mismo, se confirma la gran ventaja de utilizar técnicas complementarias, ya que el deterioro químico del concreto está ligado al comportamiento electroquímico del acero de refuerzo, los cuales en conjunto presentan una visión más fundamentada de los procesos que están sucediendo en las estructuras de concreto armado.





## SUGERENCIAS

Para el mejoramiento de estructuras de concreto armado y para continuar el estudio presente se sugiere lo siguiente:

Como complemento hacer un estudio de la agresividad del medio ambiente en paralelo a la exposición de probetas de concreto armado, ya que estos sirven como orientación respecto a las medidas protectoras que deben adoptarse para la conservación de una estructura de concreto armado.

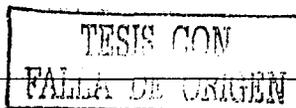
Hacer un seguimiento de crecimiento de la capa calcárea que se forma en las probetas de concreto reforzado y de los compuestos involucrados.

Realizar análisis de los productos de corrosión, para determinar cuales son las fases principales que se forman en cada tipo de probeta expuesta en un medio marino.



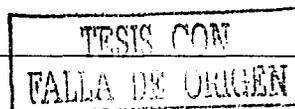
## BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- XIV Curso de Estudios Mayores de la Construcción, Innovación y Avances en el Área de la Construcción y sus Materiales, Durabilidad de Estructuras de Hormigón: Vida Útil, Refuerzo y Reparación, E.M.C.O.'98.
- 2.- Boletín No.12, Guía de Diseño CIB sobre Durabilidad de Estructuras de Hormigón, Madrid, España, 1993.
- 3.- Manual de Inspección. Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Red Temática XV.B DURAR, 2a. Edición, pp. 28-46. Julio 1998.
- 4.- Juan Genesá / Javier Ávila, Mas Allá del Herrumbre, La Lucha Contra la Corrosión, Editorial Fondo de Cultura Económica, Serie la Ciencia 179 desde México, 1ª Edición, 1986, pp. 17-42, 57-81.
- 5.- G. Hernandez-Duque, M. Schorr, J.J. Carpio and L. Martinez, Preservation of the Infrastructure in the Gulf of Mexico, Corrosion'95, The NACE Int. Annual conf. and Corr. Show, Paper No. 22.
- 6.- C.F.E., Corrosión. Tecnolab, Vol. II, Núm. 6, Dic. 1985, Irapuato, Guanajuato, pp. 1-14.
- 7.- Fundamentos de Corrosión. Publicado por la Agrupación Mexicana de Ingenieros en Corrosión (AMIC), A.C., Compilados por Armando Viveros, Capitulo I, Tipos de Corrosión, Capitulo VIII, Métodos Electroquímicos para la Determinación de la Velocidad de Corrosión.
- 8.- Comisión Nacional del Agua. Protección Catódica y Recubrimientos Anticorrosivos, Libro V 3.5.1. Manual de Diseño de Agua Potable Alcantarillado y Saneamiento, Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana e Industrial, junio, 1994, pp. 1-4, 13-15, 35-50, 75, 84.
- 9.- Juan Genesá / Javier Avila, Mas Allá del Herrumbre II. La Lucha Contra la Corrosión, Tercera edición, Editorial Fondo de Cultura Económica. Serie la Ciencia 179 desde México, 1995, pp. 37-39.
- 10.- William Stephen Tait, Ph.D. An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists, PaisDoes Publications, pp. 53, 62.
- 11.- Brown-Lemay-Bursten, Química. La Ciencia Central, Quinta edición, Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana S. A., 1993, pp. 819-821.
- 12.- M. G. Fontana, Corrosion Engineering, Third Edition, Mc Graw Hill International, 1987.
- 13.- William F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Tercera edición, Editorial McGraw-Hill, 1998, pp. 660-669.
- 14.- Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto A.C., Tecnología del Concreto, 1ª impresión 1992, Modulo I. pp. 15-16, 36-37, 93-96. Modulo II. pp. 95-103, 141-144.
- 15.- F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Londres, E. Arnold Ltd. 1970.
- 16.- R. H. Bogue, W. Lerch, Hydration of Portland Cement Compounds, Industrial and Engineering Chemistry 26, No. 8, (1934).
- 17.- ASTM C 150.
- 18.- James F. Shackelford, Ciencia de Materiales para Ingenieros, Tercera edición, Editorial Prentice Hall, 1992, pp. 493-495.
- 19.- Boris Bresler, Concreto Reforzado en Ingeniería, Vol. 1., 1ª edición, Edit. LIMUSA, México, 1981, pp. 25-26.
- 20.- Construcción civil: Corrosión del Acero en Estructuras de Hormigón Armado, Guía Práctica de la Corrosión, No. 4, CYTED, RICORR, Rio de Janeiro, 1994, pp. 6-7.
- 21.- Schiessi P., Corrosion of Concrete Steel. Report of Commite Technical 60 - CSC. RILEM.
- 22.- IMCYC, Properties of Concrete, Third Edition, (1992).
- 23.- P. Kumar Metha, Paulo J.M. Monteiro, Concrete Structures, Properties, and Materials, Second edition, Ed. Prentice Hall, 1986, pp. 17-26, 122-123, 140-163.
- 24.- H. H. Steinour, The Reactions and Thermochemistry of Cement Hydration at Ordinary Temperature, Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Symp. On the Chemistry of Cement, London, 1952, pp. 261-89.
- 25.- S. Brunauer, J.C. Hayes and W.E. Hass, The Heats of Hydration of Tricalcium Silicate and Beta-Dicalcium Silicate, J. Phys. Chem., 58, p. 279-87 (Thaca, N.Y., 1954).
- 26.- M. D. Cohen and B. Mather, ACI Materials Jour., Vol. 88, No. 1, pp. 62-69, 1991.
- 27.- P. K. Metha, ASTM STP 663, 1978, pp. 35-60.
- 28.- K. Tuutti, Corrosion of Steel in Concrete, CBI Forskning Research, Swedish Cement and Concrete Research, Stockholm, Sweden, 1982, pp. 486.
- 29.- M. Pourbaix, Corrosion Science 14, 25, 1974.
- 30.- J. A. González, C. Andrade, British Corrosion Journal, 1982.
- 31.- T. C. Power, I. E. Copeland, H. M. Mann, Capillary Continuity or Discontinuity in Cement Pastes, PCA Res. Dev. Lab. Bulletin 110, pp. 1-2, (1959).
- 32.- R. F. Bakker, Permeability of Blended Cement Concretes, Proceedings of the cannet/ACI first International Conference of Fly Ash, Silica Fume, Slang and other Mineral by Products in Concrete, ACI publication SP - 79, pp. 589-605.



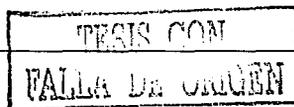


- 33.- F. M. Lea y N. Davey, The Deterioration of Concrete in Structures, J. Inst. C.E., No. 7, pp. 248-95. Londres, mayo de 1949.
- 34.- C. Andrade y otros, Manual de Inspección de Obras Dañadas por Corrosión de Armaduras, Public. ICCT. Madrid, España, 1989.
- 35.- C. Andrade, I. Maribona, S. Feliú, J. González, Jr. Feliú, The Effects of Macrocells between Active and Pasive Areas of Steel Reinforcements, Corrosion Science 33, 2, 1992, pp. 237.
- 36.- C. M. Watkings, F. M. Lea, The Durability of Reinforced Concrete in Seawater, pp. 3, London, HMD, 1960.
- 37.- V. A. O'Reilly, La Durabilidad del Hormigón. Su Relación con la Compacidad y la Porosidad de este, Editorial Micons. Cuba, 1994.
- 38.- I. Biczok, La Corrosión del Hormigón y su Protección, Editorial URMO, Bilbao, España, 1981.
- 39.- C. Alonso and C. Andrade, Advances in Cement Research, 1(3), 155-163, (1988).
- 40.- P. G. Cavalier y P. R. Vassie, Investigation and Repair of Reinforcement Corrosion in a Bridge Deck. Proc. Inst. of Civil Engineers, Vol. 70, Part 1, august 1981, pp. 461-80.
- 41.- W. López, J.A. González, C. Andrade, Influence of Temperature of the Service Life of Rebar, Cement and Concrete Research, Vol. 23, 1993, p. 1130.
- 42.- C. L. Page, N.R. Short, A. Torres, Cement and Concrete Research, 11, 1981.
- 43.- S. Diamond, Chloride Concentrations in Concrete Pore Solutions Resulting from Calcium and Sodium Chloride Admixtures, Cement, Concretes and Aggregates, Winter 1986.
- 44.- V. K. Gouda, Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel. British Corrosion Journal, Vol. 5, Sept. 1970, pp. 198-203.
- 45.- C. L. Page, Materiaux et Construtions, 1983.
- 46.- Coordinador José A. González Fernández, Teoría y Practica de la Lucha Contra la Corrosión, Consejo Superior de Investigación Científica, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1984.
- 47.- ASTM C876-91-10, Half-cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete.
- 48.- Zhonzi Xu, Ping Gu, Ping Xie and J. J. Beaudoin, Application of A.C. Impedance Techniques in Studies of Porous Cementitious Materials, Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 823-862, 1993.
- 49.- T. P. Cheng, J. T. Lee and W. T. Tsai, Cement and Concrete Research, 20, pp. 243-252, 1990.
- 50.- Marta García Guillot, Medida de la Velocidad de Corrosión de la Armadura en Estructuras de Hormigón, Mediante un Equipo Desarrollado Dentro del Proyecto Eureka EU-401, GEOCISA, Hormigón y Acero, 4º Trimestre 1993, p. 79-91.
- 51.- M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochemistry Society, 1957, 104, 54.
- 52.- EG&G Princeton Applied Research. Application Note AC-1 Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).
- 53.- D. C. Silverman, Corrosion NACE 47, 87, (1991).
- 54.- Bernard A. Boukamp, Equivalent Circuit. University for Technical and Social Sciences, Department of Chemical Technology, University of Twente 1988/89.
- 55.- C. Andrade, L. Soler and X. R. Nóvoa, Advances in Electrochemical Impedance Measurements in Reinforced Concrete. Materials Science, Vols. 192-194, pp. 843-856, (1995).
- 56.- W. J. McCarter and R. Brousseau, The AC Response of Hardened Cement paste, Cem. Concr. Res., 20, pp. 891-900 (1990).
- 57.- B. J. Christensen, T. O. Mason, and H. M. Jennings, Influence of Silica Fume on the Early Hydration of Portland Cements Using Impedance Spectroscopy, J. Am. Cem. Soc., 75 (4), pp. 939-45 (1992).
- 58.- Ping Gu, Ping Xie, J. J. Beaudoin, and R. Brousseau, AC Impedance Spectroscopy (I), A New Equivalent Circuit Model for Hydrated Portland Cement Paste, Cement and Concrete Research, 22 (5) 833-40 (1992).
- 59.- Ping Gu, Ping Xie, J. J. Beaudoin, and R. Brousseau, AC Impedance Spectroscopy (II), Microstructural Characterization Hydrating Cement-Silica Fume Systems, Cem. Concr. Res., 23 (1) 157-68 (1993).
- 60.- L. Dhoubi-Hachani, E. Triki, J. Grandet, and A. Raharinaivo, Comparing the Steel-Concrete Interface State and its Electrochemical Impedance, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 2, pp. 253-266, (1996).
- 61.- B. Boukamp, Equivalent Circuit (EQUV. PAS), 1989.
- 62.- Pedro Castro Borges, Difusión y Corrosión por Iones de Cloruro en el Concreto Reforzado, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de México, 1995.
- 63.- P. Castro, L. Veleza, M. Balancán, Corrosion of Reinforced Concrete in a Tropical Marine Environment and in Accelerated Tests, Construction and Building Materials (an Elsevier Journal), Vol. 11, No. 8, pp. 75-81, 1997. Revista en el SCI.
- 64.- Norma ISO 8407, Metals and Alloys-Procedures for Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens.
- 65.- F. P. Ijsseling, General Guidelines for Corrosion Testing of Materials for Marina Applications, Br. Corros. J. 1989. Vol. 24, No. 1, pp. 55-77.





- 66.- J. A. Parra, Características Fisicoquímicas de Aguas Marinas Salobres de la Costa de Yucatán Durante la Temporada de Lluvias de 1089, Tesis de Licenciatura de la UADY, CINVESTAV, México, 1990, p. 30.
- 67.- ACI 211.1, Recommended Practice for Selecting Proportions for Normal and Heavyweight Concrete.
- 68.- ACI 318-83, I.I.
- 69.- NOM C-159-85, Concreto Elaboración y Curado en Laboratorio de Especímenes.
- 70.- T. K. H. Al-Kadhimi, P. F. G. Banfill, S. G. Millard and J. H. Bungey, An Accelerated Carbonation Procedure for Studies of Corrosion in Reinforced Concrete. NACE, Corrosion'95, Paper No. 20.
- 71.- H. Saito, Y. Miyata, H. Takazawa, K. Takai and G. Yamauchi, Corrosion Rate Measurements of Steel in Carbonated Concrete, NACE, Corrosion'95, Paper 5-44.
- 72.- A. G. Constantinou, M. A. San Juan and K. L. Scrivener, Electrochemical and Microstructural Performance of Steel Reinforced Carbonated and Non-Carbonated Mortars in a Saline Environment, NACE, Corrosión95, paper 284.
- 73.- Luis R. Dzib Pérez, Influencia de la Corrosividad Atmosférica sobre el Comportamiento Electroquímico de Acero Desnudo y Acero Pintado, Tesis profesional de Q.F.B., Univ. Aut. de Campeche, 1997, pp. 95-98.
- 74.- G. Gutiérrez and C. D. Winant, Seasonal Patterns of Winds Stress and Wind Stress Curl Over the Gulf of Mexico, Journal of Geophysical Research, Vol. 101, No. 8, p. 127, 1986.
- 75.- M. Regourd, Annales de l'Institute Technique du Batiment et des Travaux Publiques, No. 329, 1975, pp. 86-102.
- 76.- P. K. Metha, Effect of Cement Composition on Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete, Symp. Seventy-ninth Annual Meeting American Society for Testing and Materials, Chicago, Ill 27 June-2 July 1976. pp. 12-19.
- 77.- H. E. Schwiete, U. Ludwig y J. Alberk, Combination of Calcium Chloride and Calcium Sulfate in Hydration of Aluminate-Ferritic Clinker Constituents, Zement-Kalk-Gips, No. 5, 1969, pp. 225-234.
- 78.- N. R. Buenfeld, J.B. Newman, The Development and Stability of Surface Layers on Concrete Exposed to Sea-Water, Cem. Con. Res., 16, 1986, pp. 721-732.
- 79.- C. J. Newton and J.M. Sykes, Effect of Mix Specification on Corrosion of Steel in Mortars Immersed in Chloride Solutions, Br. Corr. Jour., 1991, Vol 26, No. 1, pp. 31-45.
- 80.- T. Akiba, K. Minegishi, and G. Sudoh, Mechanism and Kinetics of Neutralization of Concrete in Sea Water, p. VII 57-62 in Proceeding of the 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 3, Paris, France, 1980.
- 81.- F. W. Locher, Influence of Chloride and Hydrocarbonate on Sulfate Attack, pp. 328-35 in Proceeding of the 5<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 3, Japan, 1968.
- 82.- C. L. Page and Vennesland, Mater. Constr., 1983, 16, 91.
- 83.- T. Yonezawa, V. Ashworth, and R.P.M. Proeter, Corrosion, 1988, 44, 489.
- 84.- R. G. Patel, L.J. Parrett, J.A. Martin, and D.C. Killoh, Cem. Con. Res., 1985, 15, 343.
- 85.- H. H. Steimour, Influence of the Cement on the Corrosion Behavior of Steel in Concrete. Bulletin 168, Portland Cement Association. 196, p.14
- 86.- M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 110, 1963, p. 670.
- 87.- J. Kruger, J. P. Calvert, J. Electrochem. Soc., 114, 1967, p. 43.
- 88.- H. Oranowska, Z. Szklarska-Smialowka, Corros. Sci., 1, 1981, p. 735.
- 89.- T. E. Pou, O. J. Murphy, V. Young, J. M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 131, 1984, p. 243.
- 90.- W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, Rock-Forming Minerals, 5, Longman, London (1965).
- 91.- H. Blatt, G. Middleton and R. Murray, Origin of Sedimentary Rocks, Prentice-Hall, Inc., New Jersey (1980).
- 92.- E. Suess, Geochim. et Cosmochim. Acta. 34, 157, 1970.
- 93.- R. G. C. Bathurst, Carbonate Sediments and their Diagenesis, Elsevier, New York, 1976.
- 94.- W. S. Fyfe and J. L. Bischoff, The Calcite-Aragonite Problem In: Dolomitization and Limestone Diagenesis, edited by L. C. Pray and R. C. Murray, Soc. Econ. Palaeont. Spec. Publ., No. 13, 3, 1965.
- 95.- Roar Myrdal, Phenomena that Disturb the Measurement of Potential in Concrete, NACE, Corrosion'96, paper 339.
- 96.- D. G. John, P. C. Searson and J. L. Dawson, Use of AC Impedance Technique in Studies on Steel in Concrete in Immersed Conditions, Br. Corros. J., 1981, Vol. 16, No. 2, pp.102-106.
- 97.- S. G. McKenzie, Techniques for Monitoring Corrosion of Steel in Concrete, Corrosion Prevention & Control, February 1987, pp. 11-17.
- 98.- M. Keddami, H. Takenouti, X. R. Nóvoa, C. Andrade and C. Alonso, Impedance Measurements on Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 8, 1997, pp. 1191-1201.
- 99.- Ashok Kumar and Jeffrey H. Boy, Analysis of Polarization Decay of Reinforced Concrete in Saltwater, NACE, Corrosion 96, Paper No. 331.
- 100.- K. K. Sagoe-Crentsil, F. P. Glasser and J. T. S. Irvine, Electrochemical Characteristic of Reinforced Concrete Corrosion as Determined by Impedance Spectroscopy, Br. Corros. J., 1992, Vol. 27, No. 2, pp. 113-118.





- 101.- Ping Xie, Ping Gu, Zhongzi Xu, and J. J. Beaudoin, A Relationalized A.C. Impedance Model for Microstructural Characterization of Hydrating Cement System, Cement and Concrete Research, Vol. 23, 1993, pp. 359-367.
- 102.- V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu, Equivalent Circuit for Modelling the Steel-Concrete Interface. I. Experimental Evidence and Theoretical Predictions, Corrosion Science, Vol. 40, No. 6, 1998, pp. 975-993.
- 103.- V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu, Equivalent Circuit for Modelling the Steel-Concrete Interface. II. Complications in applying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations, Corrosion Science, Vol. 40, No. 6, 1998, pp. 995-1006.
- 104.- G. K. Glass, A. M. Hassanein and N. R. Buenfeld, Obtaining Impedance Information on The Steel-Concrete Interface, Corrosion Science, Vol. 54, No. 11, 1998, pp. 887-897.
- 105.- J. M. Torres, Utilization of Impedance Spectroscopy for Studing the Retarding Effect of a Superplasticizer on the Setting of Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 9, pp. 1325-1333, 1998.
- 106.- J. J. Carpio, G. Hernandez-Duque, I. Martínez, and T. Pérez-López. Severe Corrosion of a Gulf of Mexico Bridge, Cathodic and Anodic Protection, Material Performance, Vol. 33, No. 12, pp. 12-16.
- 107.- S. Feliu, J.A. Gonzalez, S. Feliu Jr., C. Andrade, Relationship Conductivity of Concrete and Corrosion of Reinforcing bars, Br. Corros. J. 1989, Vol. 24, No. 3, pp. 195-198.
- 108.- J. M. Torrents, J. Roncero and R. Gettu. Utilitation of Impedance Spectroscopy for Studying the Retarding Effect a Superplasticizer on the Setting of Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 9, 1998, pp. 1325-1333.
- 109.- Brian B. Hope, Alan K.C. Ip and David G. Manning, Corrosion and Electrical Impedance in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 15, 1985, pp. 525-534.
- 110.- Brian B. Hope, John A. Page and Alan K.C. Ip, Corrosion Rates of Steel in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 16, 1986, pp. 771-781.



**ANEXO A.**

Listado de los resultados de DRX presentados en gráficas.

Tabla 15. Resultados de DRX - Atmósfera (ATM). Medida del pico principal del Área Neta de la Reflexión Principal "U.A." (mm<sup>2</sup>).

| Profundidad | Cuarzo<br>SiO <sub>2</sub> | Calcita<br>CaCO <sub>3</sub> | Anortita<br>CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Microcline<br>KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Dolomita<br>CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Aragonita<br>CaCO <sub>3</sub> | Brucita<br>Mg(OH) <sub>2</sub> |
|-------------|----------------------------|------------------------------|--|---|---|--------------------------------|--------------------------------|
| 2 mm        | 17.69                      | 37.91                        | 2.86   | 2.06  | 0.58  | ---                            | ---                            |
| 4 mm        | 37.07                      | 20.76                        | 9.75   | 3.18  | 1.06  | ---                            | ---                            |
| 6 mm        | 45.09                      | 21.51                        | 5.65   | 3.09  | 0.72  | ---                            | ---                            |

Tabla 16. Resultados de DRX - Ciclos Atmósfera-Inmersión en agua de mar (HS). Medida del pico principal del Área Neta de la Reflexión Principal "U.A." (mm<sup>2</sup>).

| Profundidad | Cuarzo<br>SiO <sub>2</sub> | Calcita<br>CaCO <sub>3</sub> | Anortita<br>CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Microcline<br>KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Dolomita<br>CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Aragonita<br>CaCO <sub>3</sub> | Brucita<br>Mg(OH) <sub>2</sub> |
|-------------|----------------------------|------------------------------|--|---|---|--------------------------------|--------------------------------|
| 2 mm        | 12.16                      | 30.51                        | 1.87   | 0.80  | 0.93  | 2.24                           | ---                            |
| 4 mm        | 39.62                      | 15.82                        | 9.16   | 9.19  | 1.91  | ---                            | ---                            |
| 6 mm        | 42.9                       | 17.92                        | 11.78  | 2.97  | 1.59  | ---                            | ---                            |

Tabla 17. Resultados de DRX - Inmersión permanente en agua de mar (INM). Medida del pico principal del Área Neta de la Reflexión Principal "U.A." (mm<sup>2</sup>).

| Profundidad | Cuarzo<br>SiO <sub>2</sub> | Calcita<br>CaCO <sub>3</sub> | Anortita<br>CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Microcline<br>KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Dolomita<br>CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Aragonita<br>CaCO <sub>3</sub> | Brucita<br>Mg(OH) <sub>2</sub> |
|-------------|----------------------------|------------------------------|--|---|---|--------------------------------|--------------------------------|
| 2 mm        | 6.7                        | 21.42                        | 0.58   | 0.52  | 0.49  | 4.11                           | 0.60                           |
| 4 mm        | 44.06                      | 13.67                        | 6.18   | 3.14  | 1.26  | ---                            | ---                            |
| 6 mm        | 41.42                      | 13.43                        | 5.32   | 5.32  | 1.25  | ---                            | ---                            |



## ANEXO B.

Listado de los resultados electroquímicos presentados en gráficas.

Tabla 18. Resultados de  $E_{corr}$  v EIE - Atmósfera (ATM)

| Tiempo (Días) | $E_{corr}$ mV vs SCE | $R_e$ $\Omega$ | $R_1$ $\Omega \text{cm}^2$ | $C_1$ $\text{Fcm}^2$ | $1/R_2 = I_{corr}$ $\mu\text{A/cm}^2$ | $C_2$ $\text{Fcm}^2$ | $F_1$ $\text{Hzcm}^2$ | $F_2$ $\text{Hzcm}^2$ |
|---------------|----------------------|----------------|----------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1007          | -96                  | 8.49E+03       | 4.66E+03                   | 2.27E-05             | 0.004                                 | 9.02E-05             | 1.504                 | 1.35E-04              |
| 1010          | -115                 | 8.31E+03       | ---                        | ---                  | 0.045                                 | 8.45E-05             | ---                   | 1.62E-03              |
| 1042          | 8                    | 1.10E+04       | 6.84E+03                   | 1.74E-05             | 0.025                                 | 1.23E-04             | 1.337                 | 6.22E-04              |
| 1056          | -28                  | 1.27E+04       | 4.58E+03                   | 6.23E-05             | 0.045                                 | 9.49E-05             | 0.557                 | 1.45E-03              |
| 1077          | -35                  | 2.25E+04       | ---                        | ---                  | 0.013                                 | 1.34E-04             | ---                   | 2.96E-04              |
| 1091          | -112                 | 7.68E+03       | 3.24E+03                   | 1.96E-05             | 0.005                                 | 2.26E-04             | 2.504                 | 6.77E-05              |
| 1105          | -126                 | 3.31E+04       | 4.38E+03                   | 2.46E-05             | ---                                   | ---                  | 1.477                 | ---                   |
| 1119          | -15                  | 9.82E+03       | ---                        | ---                  | 0.026                                 | 9.09E-05             | ---                   | 8.75E-04              |
| 1141          | -80                  | 1.37E+04       | 5.15E+03                   | 1.76E-05             | ---                                   | ---                  | 1.755                 | ---                   |
| 1146          | 18                   | 3.65E+04       | ---                        | ---                  | 0.044                                 | 7.12E-05             | ---                   | 1.93E-03              |
| 1156          | -40                  | 4.46E+03       | 4.66E+03                   | 1.17E-06             | 0.001                                 | 9.06E-05             | 29.19                 | 4.50E-05              |
| 1163          | ---7                 | 1.65E+04       | ---                        | ---                  | ---                                   | ---                  | ---                   | ---                   |
| 1170          | -165                 | 1.37E+04       | 6.84E+03                   | 7.23E-06             | 0.005                                 | 9.69E-05             | 3.218                 | 1.63E-04              |
| 1177          | -171                 | 9.34E+03       | ---                        | ---                  | 0.013                                 | 1.24E-04             | ---                   | 3.21E-04              |
| 1184          | -214                 | 9.92E+03       | 1.22E+04                   | 2.36E-05             | 0.017                                 | 1.26E-04             | 0.5527                | 4.24E-04              |
| 1198          | -62                  | 8.05E+03       | 4.27E+03                   | 1.86E-05             | 0.004                                 | 9.21E-05             | 2.0003                | 1.44E-04              |
| 1221          | -126                 | 1.07E+04       | 3.47E+03                   | 1.73E-05             | 0.005                                 | 9.74E-05             | 2.6512                | 1.66E-04              |
| 1233          | -35                  | 9.84E+03       | ---                        | ---                  | 0.005                                 | 8.01E-05             | ---                   | 2.22E-04              |
| 1247          | -15                  | 7.63E+03       | 5.16E+03                   | 8.24E-06             | 0.026                                 | 1.37E-04             | 3.7432                | 6.02E-01              |
| 1254          | 1                    | 8.20E+03       | 4.48E+03                   | 4.16E-06             | 0.003                                 | 8.09E-05             | 8.5398                | 1.20E-04              |
| 1262          | -227                 | 1.07E+04       | 2.22E+04                   | 3.45E-05             | ---                                   | ---                  | 2.078                 | ---                   |
| 1272          | -29                  | 1.08E+04       | 3.26E+03                   | 2.28E-05             | 0.017                                 | 6.12E-05             | 2.1412                | 8.76E-04              |
| 1275          | -126                 | 1.09E+04       | 3.67E+03                   | 2.75E-05             | 0.004                                 | 9.09E-05             | 1.5796                | 1.35E-04              |
| 1283          | 17                   | 3.47E+03       | ---                        | ---                  | 0.005                                 | 8.74E-05             | ---                   | 1.88E-04              |
| 1302          | -111                 | 1.43E+04       | 4.17E+03                   | 1.78E-05             | 0.005                                 | 8.71E-05             | 2.1441                | 2.04E-04              |
| 1304          | 5                    | 8.31E+03       | 4.58E+03                   | 3.55E-05             | 0.026                                 | 1.39E-04             | 0.978                 | 5.93E-04              |
| 1325          | -220                 | 1.71E+04       | 2.22E+04                   | 2.98E-05             | 0.003                                 | 8.89E-05             | 0.2405                | 1.09E-04              |

Tabla 19. Resultados de  $E_{corr}$  y EIE - Atmósfera-Inmersión en agua de mar (HS).

| Tiempo (Días) | $E_{corr}$ mV vs SCE | $R_e$ $\Omega$ | $R_1$ $\Omega/cm^2$ | $C_1$ $F/cm^2$ | $1/R_2 = I_{corr}$ $\mu A/cm^2$ | $C_2$ $F/cm^2$ | $F_1$ $Hz/cm^2$ | $F_2$ $Hz/cm^2$ |
|---------------|----------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 1007          | -219                 | 1,34E+04       | 8,03E+03            | 4,73E-08       | 0,412                           | 1,32E-04       | 4,19E+02        | 9,57E-03        |
| 1010          | -308                 | 1,16E+04       | ---                 | ---            | 0,2                             | 6,79E-05       | ---             | 9,01E-03        |
| 1042          | -199                 | 7,29E+03       | 6,82E+03            | 1,40E-09       | 0,005                           | 1,10E-04       | 1,67E+04        | 1,42E-04        |
| 1056          | -228                 | 1,01E+04       | 1,27E+04            | 1,66E-05       | 0,15                            | 5,12E-05       | 0,754           | 8,96E-03        |
| 1077          | -236                 | 1,47E+04       | ---                 | ---            | 0,01                            | 9,09E-05       | ---             | 3,36E-04        |
| 1091          | -220                 | 6,24E+03       | 6,86E+04            | 2,58E-09       | ---                             | ---            | 8,99E+02        | ---             |
| 1105          | -272                 | 1,30E+04       | ---                 | ---            | 0,003                           | 8,41E-05       | ---             | 1,09E-04        |
| 1119          | -161                 | 9,94E+03       | 5,37E+03            | 4,73E-08       | ---                             | ---            | 6,26E+02        | ---             |
| 1141          | -289                 | 8,25E+03       | ---                 | ---            | 0,005                           | 8,79E-05       | ---             | 1,74E-04        |
| 1146          | -239                 | 7,78E+03       | ---                 | ---            | 0,004                           | 8,44E-05       | ---             | 1,45E-04        |
| 1156          | -221                 | 2,85E+04       | 3,34E+04            | 2,08E-09       | 0,001                           | 7,80E-05       | 2290,92         | 7,29E-05        |
| 1163          | -237                 | 1,27E+04       | ---                 | ---            | 0,007                           | 7,09E-05       | ---             | 3,42E-04        |
| 1170          | -192                 | 1,25E+04       | ---                 | ---            | 0,002                           | 7,61E-05       | ---             | 1,14E-04        |
| 1177          | -297                 | 1,05E+04       | 6,52E+03            | 1,66E-05       | 0,019                           | 1,10E-04       | 1,4704          | 5,48E-04        |
| 1184          | -385                 | 1,01E+04       | ---                 | ---            | 0,052                           | 8,05E-05       | ---             | 2,00E-03        |
| 1198          | -164                 | 2,81E+03       | 1,17E+04            | 2,58E-09       | 0,002                           | 7,53E-05       | 5,27E+03        | 9,92E-05        |
| 1221          | -228                 | 1,08E+04       | ---                 | ---            | 0,2                             | 7,79E-05       | ---             | 7,89E-03        |
| 1233          | -187                 | 1,04E+04       | 6,76E+04            | 1,08E-06       | 0,02                            | 1,11E-05       | 2,18E+00        | 5,76E-03        |
| 1247          | -220                 | 7,68E+03       | ---                 | ---            | ---                             | ---            | ---             | ---             |
| 1254          | -161                 | 3,34E+03       | 5,17E+03            | 1,27E-05       | 0,209                           | 7,37E-05       | 2,4239          | 8,71E-03        |
| 1262          | -236                 | 6,91E+03       | ---                 | ---            | 0,003                           | 7,43E-05       | ---             | 1,53E-04        |
| 1272          | -289                 | 7,78E+03       | 5,55E+03            | 1,06E-05       | ---                             | ---            | 2,7053          | ---             |
| 1275          | -332                 | 1,01E+04       | ---                 | ---            | 0,003                           | 8,54E-05       | ---             | 1,34E-04        |
| 1283          | -441                 | 2,81E+03       | 3,65E+03            | 3,37E-05       | 0,017                           | 1,30E-04       | 1,29E+00        | 4,18E-04        |
| 1302          | -356                 | 1,06E+04       | ---                 | ---            | 0,007                           | 7,09E-05       | ---             | 3,42E-04        |
| 1304          | -468                 | 1,02E+04       | 5,77E+04            | 2,08E-09       | ---                             | ---            | 1,33E+03        | ---             |
| 1325          | -289                 | 3,82E+03       | 5,66E+03            | 2,93E-06       | 0,002                           | 7,11E-05       | 9,60E+00        | 1,18E-04        |

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Tabla 20. Resultados de  $E_{\text{corr}}$  y EIE - Inmersión permanente en agua de mar (INM).**

| Tiempo (Días) | $E_{\text{corr}}$ mV vs SCE | $R_p$ $\Omega$ | $R_1$ $\Omega/\text{cm}^2$ | $C_1$ $\text{F}/\text{cm}^2$ | $1/R_2 = I_{\text{corr}}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | $C_2$ $\text{F}/\text{cm}^2$ | $F_{11}$ $\text{Hz}/\text{cm}^2$ | $F_{21}$ $\text{Hz}/\text{cm}^2$ |
|---------------|-----------------------------|----------------|----------------------------|------------------------------|---|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1007          | -192                        | 3.30E+03       | 3.80E+03                   | 4.78E-05                     | 1.155   | 4.20E-03                     | 0.8761                           | 1.68E-02                         |
| 1010          | -509                        | 2.60E+03       | 2.57E+03                   | 2.44E-05                     | 1   | 3.00E-03                     | 2.538                            | 1.80E-02                         |
| 1042          | -115                        | 2.17E+03       | 3.20E+03                   | 8.71E-05                     | 0.977   | 3.80E-03                     | 0.571                            | 1.50E-03                         |
| 1056          | -443                        | 2.44E+03       | 5.44E+03                   | 4.64E-06                     | ---   | ---                          | 6.305                            | ---                              |
| 1077          | -419                        | 2.12E+03       | 3.76E+03                   | 1.68E-05                     | 0.306   | 1.84E-03                     | 2.519                            | 1.08E-03                         |
| 1091          | -487                        | 2.69E+03       | ---                        | ---                          | 0.56  | 3.79E-03                     | ---                              | 9.04E-04                         |
| 1105          | -378                        | 2.32E+03       | 5.89E+03                   | 3.75E-05                     | 0.79  | 1.56E-03                     | 0.720                            | 3.09E-03                         |
| 1119          | -329                        | 2.98E+03       | ---                        | ---                          | 0.212   | 2.41E-03                     | ---                              | 1.47E-02                         |
| 1141          | -348                        | 2.85E+03       | 7.65E+03                   | 2.58E-05                     | ---   | ---                          | 0.806                            | ---                              |
| 1146          | -420                        | 3.47E+03       | 4.43E+03                   | 2.58E-05                     | 0.163   | 1.80E-03                     | 1.392                            | 5.56E-03                         |
| 1156          | -435                        | 3.13E+03       | 3.77E+03                   | 3.60E-05                     | 0.304   | 1.60E-03                     | 1.172                            | 1.10E-02                         |
| 1163          | -448                        | 3.48E+03       | 4.86E+03                   | 2.27E-05                     | 0.181   | 2.10E-03                     | 1.442                            | 5.30E-03                         |
| 1170          | -321                        | 1.30E+04       | 7.40E+03                   | 8.09E-06                     | 2.015   | 3.90E-03                     | 2.658                            | 3.10E-02                         |
| 1177          | -355                        | 2.81E+03       | 4.64E+03                   | 1.74E-05                     | 0.112   | 1.60E-03                     | 1.971                            | 4.31E-03                         |
| 1184          | -368                        | 2.62E+03       | 3.56E+03                   | 2.58E-05                     | 0.135   | 1.70E-03                     | 1.732                            | 4.87E-03                         |
| 1198          | -398                        | 2.16E+03       | 5.43E+03                   | 2.25E-05                     | 0.305   | 2.10E-03                     | 1.302                            | 8.90E-03                         |
| 1221          | -348                        | 2.69E+03       | 6.75E+03                   | 1.99E-05                     | 0.222   | 1.60E-03                     | 1.184                            | 8.50E-03                         |
| 1233          | -443                        | 2.22E+03       | 5.99E+03                   | 1.29E-05                     | 0.28  | 2.70E-03                     | 2.059                            | 6.36E-03                         |
| 1247          | -272                        | 2.34E+03       | 7.42E+03                   | 7.64E-06                     | 0.148   | 1.40E-03                     | 2.807                            | 6.50E-03                         |
| 1254          | -329                        | 2.18E+03       | 7.31E+03                   | 7.53E-06                     | 0.116   | 1.50E-03                     | 2.891                            | 4.76E-03                         |
| 1262          | -306                        | 1.96E+03       | 8.29E+03                   | 5.93E-06                     | 0.284   | 1.60E-03                     | 3.237                            | 1.08E-02                         |
| 1272          | -419                        | 1.86E+03       | 5.95E+03                   | 3.10E-08                     | 0.25  | 2.30E-03                     | 0.8028                           | 6.65E-03                         |
| 1275          | -304                        | 2.33E+03       | 1.52E+03                   | 2.75E-05                     | 0.129   | 1.80E-03                     | 3.807                            | 6.40E-03                         |
| 1283          | -321                        | 2.96E+03       | 4.09E+03                   | 3.47E-05                     | 0.085   | 1.60E-03                     | 1.121                            | 3.27E-03                         |
| 1302          | -309                        | 2.59E+03       | 5.64E+03                   | 4.73E-06                     | 0.147   | 2.70E-04                     | 5.965                            | 3.35E-03                         |
| 1304          | -382                        | 2.22E+03       | 2.27E+03                   | 3.30E-08                     | 0.111   | 1.40E-03                     | 2.124                            | 4.88E-03                         |
| 1325          | -299                        | 2.22E+03       | 1.77E+03                   | 2.06E-05                     | 0.136   | 1.50E-03                     | 4.364                            | 5.56E-03                         |

TESIS COM  
FALLA DE ORIGEN