



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**EFFECTOS SECUNDARIOS DE LA PROTECCIÓN
CATÓDICA POR ROCIADO TÉRMICO DE ZINC
SOBRE ESTRUCTURAS DE CONCRETO
ARMADO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

Ingeniería Química - Corrosión

P R E S E N T A :

MIGUEL RAMÓN SOSA BAZ

ASESOR: DR. TEZOSOMOC PÉREZ LÓPEZ.

MÉXICO, D.F. 2012



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. Jorge Uruchurtu Chavarin

Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Vocal: Dr. Pedro Castro Borges

1er. Suplente: Dra. Angélica del Valle Moreno

2do. Suplente: Dr. Jorge Antonio González Sánchez

Sitio donde se desarrolló el tema de Tesis:

Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche.

Asesor del tema:

Dr. Tezozomoc Pérez López.

Sustentante:

M. M. Miguel Ramón Sosa Baz.

DEDICATORIA:

A mis padres:

Miguel Ramón Sosa González† y María Baz Ubieta.

Mis hijos:

Fernando Miguel, Héctor Gabriel y Yolanda Abigail.

Agradecimiento a todas las instituciones y personas que participaron en mi formación personal, académica y profesional:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

A la Facultad de Química de la UNAM.

A la Universidad Autónoma de Campeche.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Mérida.

A la Universidad del Papaloapan.

A los integrantes del jurado por sus valiosas aportaciones.

A mis compañeros y amigos: Dr. Tezozomoc Pérez López, Dr. Luis Román Dzib Pérez, Dr. Javier Reyes Trujeque, Dr. Jorge Antonio González Sánchez, M. en C. Rafael de Jesús Camacho Chab, Lic. María del Carmen Pérez Hernández, Alba Suarez Conde y a todos los que de alguna manera intervinieron en la realización de este trabajo.

ÍNDICE.

	Pág.
Resumen	1
Introducción	2
Objetivo general	4
Objetivos particulares	4
Hipótesis	4
CAPÍTULO I. GENERALIDADES	5
1.1. El concreto armado como material estructural	5
1.1.1. Cemento Portland	5
1.1.2. Agregados	7
1.1.3. Relación agua/cemento (a/c)	7
1.1.4. Curado	8
1.1.5. Hidratación del cemento Portland	8
1.1.6. La durabilidad de las estructuras de concreto armado	9
1.1.6.1. Ataque por agentes químicos	10
1.1.6.2. Ataque por agentes físicos	12
1.1.6.3. Ataque por agentes biológicos	12
1.2.- La corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto	13
1.2.1. Doble capa eléctrica	16
1.2.2. Mecanismos de corrosión en estructuras de concreto armado	17
1.2.3. Herrumbre negra	19
1.2.4. Factores que causan la corrosión del acero de refuerzo	20
1.2.5. Tipos de corrosión	25
1.2.6. Vida útil de una estructura de concreto armado	26
1.2.7 Métodos de reparación de estructuras de concreto armado dañadas por corrosión	27
1.2.7.1. Eliminación del concreto dañado por métodos tradicionales	27
1.2.7.2. Métodos no tradicionales de reparación del concreto dañado	28

1.3. Aspectos generales de la protección catódica	31
1.3.1. Criterios de protección catódica	31
1.3.2. Sobreprotección	35
1.3.3. Efecto benéfico inducido por la protección catódica en el concreto armado	36
1.3.4. Efectos adversos inducidos por la protección catódica en el concreto armado	36
1.3.5. El termorociado	38
1.3.5.1. Recubrimientos anódicos	39
1.3.5.2. Principios de operación	39
1.4. Técnicas para la evaluación del concreto armado	41
1.4.1. Frente de carbonatación	41
1.4.2. Medida del potencial de media celda (ASTM 876)	42
1.4.3. Microscopía electrónica de barrido	44
1.4.4. Difracción de rayos X	46
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	48
2.1. Elaboración de las probetas de concreto reforzado	48
2.2. Polarización anódica	49
2.3. Estudio electroquímico del acero de refuerzo	50
2.3.1. Exposición natural en agua de mar	50
2.3.2. Protección catódica por ánodo de sacrificio: rociado térmico de zinc	51
2.3.3. Protección catódica por corriente impresa	52
2.4. Estudio químico del concreto	54
2.4.1. Determinación de la profundidad de carbonatación	54
2.5. Evaluación microestructural	55
2.5.1. Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopia de Rayos por Energía Dispersiva	55
2.5.2. Difracción de rayos X	56
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
3.1. Curado	57
3.2. Polarización anódica	58

3.3. Frente de carbonatación	59
3.4. Vigas testigo sin protección catódica	62
3.5. Protección catódica	63
3.5.1. Medición de potenciales	63
3.5.1.1. Sistema de protección catódica con ánodo de sacrificio por termorociado de zinc	66
3.5.1.1.1. Medición de potenciales en la parte inmersa en agua de mar	66
3.5.1.1.2. Medición de potenciales con respecto a la altura de la viga	69
3.5.1.1.3. Medición de potenciales con respecto al área de zinc aplicado	73
3.5.1.2. Sistema de protección catódica con corriente impresa	75
3.5.1.3 Comparación de los sistemas de protección	77
3.5.2. Medición del consumo de densidad de corriente	78
3.5.2.1. Sistema de protección catódica con ánodo de sacrificio por termorociado de zinc	80
3.5.2.1.1. Medición del consumo de corriente con respecto al área de zinc aplicado	81
3.5.2.1.2. Comparación de la medida del consumo de corriente con respecto al área de zinc aplicado	83
3.5.2.2. Sistema de protección catódica con corriente impresa	84
3.5.2.3. Comparación de los sistemas de protección	85
3.5.3. Comparación de los criterios de protección catódica	86
3.6. Inspección visual de la interfase acero de refuerzo-concreto	87
3.6.1. Formación de Green Rust	90
3.6.2. Principio de la teoría del complejo activado	96
3.6.3. Análisis del funcionamiento del termorociado como protección catódica	96
3.7. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Rayos por Energía Dispersiva	98
3.8. Análisis por Difracción de Rayos X	104
3.8.1. Agregados del concreto: polvo de piedra y grava	104

3.8.2. Interfase concreto-acero	105
3.8.3. Interfase zinc-concreto	107
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	109
BIBLIOGRAFÍA	110
Lista de tablas	116
Lista de figuras	117



RESUMEN

Al frenar la corrosión del acero por acción de la protección catódica, esta ofrece la ventaja de favorecer la remoción de cloruros y la migración de iones alcalinos a la interfase concreto-acero de refuerzo, sin embargo, este último propicia efectos secundarios que son perjudiciales para la durabilidad del concreto como son la reacción álcali-sílice y la reacción álcali-carbonato. Por otro lado, también se tiene evidencia que el incremento de estos álcalis afectan la estabilidad de los sulfatos y cloroaluminatos lo cuales en conjunto debilitan la adherencia de la interfase concreto-acero. Así también tener cuidado de no dejar incrementar los potenciales de los niveles recomendados de protección por que al hacerse más negativos puede ocurrir la generación de hidrógeno nocivo para el acero.

El presente trabajo de investigación consistió en evaluar los efectos secundarios de la protección catódica con ánodo de sacrificio de zinc aplicado mediante termorociado en estructuras de concreto armado, para ello se comparó contra vigas expuestas sin protección y respecto al método de corriente impresa bajo las condiciones ambientales de un medio marino tropical. Para el desarrollo se fabricaron vigas de concreto armado con una relación agua/cemento 0.65, sin y con 3.5 % de cloruro de sodio adicionado en el agua de amasado. El estudio se realizó mediante el seguimiento de técnicas electroquímicas (potencial de media celda y consumo de corriente), físico-químico (carbonatación y registro fotográfico), análisis de la morfología y composición elemental (Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Rayos por Energía Dispersiva), y un análisis microestructural (Difracción de Rayos X).

De la información recopilada se obtuvo que la protección catódica por termorociado de zinc presentó limitaciones para llevar al acero de refuerzo a los valores de potencial protección, aun cuando durante los 2 años de estudio se implementaron procedimientos para corregir su funcionamiento (polarización con una fuente de poder, uso de solución saturada de LiBr), cuya deficiencia se atribuyó a la insuficiente actividad del zinc, aunado a la alta resistividad del concreto y/o productos de zinc en la interfase zinc-concreto. Como consecuencia del mal funcionamiento y de las características de los materiales de la región se descartó la reacción álcali-sílice y/o álcali-carbonato que pudieron haber sido favorecido por el efecto de la protección catódica. Sin embargo, se presentó la formación de la herrumbre verde 1, conocida en inglés como green rust 1 (GR1), evidencia de que la corrosión del acero embebido con una protección catódica incompleta, genera un producto intermediario en el proceso de oxidación del refuerzo de acero. Este producto de corrosión es nocivo para la durabilidad de estructuras de concreto reforzado fabricadas con materiales característicos de la zona sureste de México y expuestas a un medio marino tropical. Sin embargo, aun cuando se presenta la evidencia del efecto negativo de la protección catódica por termorociado de zinc, este alcanzó niveles de densidad de corriente requerida para mitigar la corrosión, lo que pudiera ser utilizado más como método de prevención contra la corrosión, siempre y cuando las características naturales del concreto se mantengan (pH mayor a 12.5).



INTRODUCCIÓN

La importancia del concreto como material estructural se atribuye a que puede adaptarse fácilmente a una variedad de moldes de formas arbitrarias, así como dimensiones variables gracias a su consistencia plástica en estado fresco. Las propiedades del concreto 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.

México es un país que cuenta con 10,000 km. de litorales y gran parte de su actividad económica se centra en sus costas. En ellas se asienta una gran infraestructura turística, industrial y marítima. La corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto por la acción de iones cloruro y CO_2 es la principal causa de deterioro de estructuras de concreto armado. El fenómeno de oxidación del refuerzo metálico afecta significativamente diversas características funcionales del concreto armado, como la adherencia, además de inducir la formación de agrietamientos y desprendimientos de trozos de concreto, lo que compromete su integridad estructural [1].

Desde la década de 1960, investigaciones se centraron en el desarrollo de materiales y métodos para el control de la corrosión. Ante las limitaciones encontradas, se recurrió a utilizar un método que demostró efectividad para estructuras de acero enterradas: la Protección Catódica. El principio de funcionamiento de este método es similar a la de una pila galvánica en la que se hace pasar una corriente eléctrica a una pieza metálica deseada para que se comporte como cátodo por medio de una fuente de poder o con ánodos de sacrificio [2-4].

La protección catódica por corriente impresa se aplica usando rectificadores que introducen un flujo de corriente necesario para mantener el sistema en un estado termodinámico, que impide el desarrollo de la corrosión. Una de las principales desventajas es que este sistema requiere mantenimiento constante y está sujeto a interrupciones del suministro de energía para su funcionamiento. Sin embargo, la versatilidad en la regulación de suministro de corriente a la armadura y la opción de adaptarse a situaciones especiales en estructuras de diferentes formas geométricas son el principal criterio de selección de este sistema [4-6].

A partir de 1980 se incrementó el empleo de ánodos galvánicos de zinc, magnesio y aluminio, con resultados poco satisfactorios debido a su baja eficiencia. Sin embargo, en años recientes se han reportado estudios en los que se muestran resultados favorables principalmente mediante el método de “rociado térmico de metales activos”. D. A. Whiting et al. [7], W. H. Hartt et al. [8], y M. Funahashi et al. [9], muestran resultados de la protección catódica con zinc, aluminio y magnesio, así como algunas de sus aleaciones aplicadas por rociado térmico a probetas y estructuras de concreto. Encontraron que el aluminio y el zinc tienen mayor eficiencia y que la resistividad del concreto es el parámetro fundamental para el funcionamiento del sistema. Bermúdez et al. [10], realizaron pruebas con ánodos de aluminio aleado con zinc y estaño rociados térmicamente, encontrando una buena eficiencia. Brousseau et al. [11], y Holcomb et al. [12], reportaron resultados de protección catódica con zinc aplicado por rociado térmico, mencionando las ventajas en costo y eficiencia. Kessler et al. [13], utilizaron placas de zinc con un gel adhesivo conductor para asegurar la conductividad con el concreto que garantizara la continuidad eléctrica y con ello la protección del acero.



A pesar de haber demostrado buenas cualidades con el sistema de protección catódica con rociado térmico, Brousseau et al. [14], Bullard et al. [15], y Covino et al. [16], reportaron inconvenientes debido a la pérdida de adherencia en la interfase zinc-concreto, lo que propició una disminución en la eficiencia del flujo de corriente. El parámetro que más afecta a la adherencia es el cambio de humedad en el concreto inducida por periodos de humectación-secado. Cuando la humedad relativa del medio decrece, origina que una fracción del agua contenida en los poros del concreto fluya hacia el exterior, secándose parcialmente. Esta pérdida de agua causa que la adherencia del zinc con el concreto se reduzca, aunado a un incremento en la resistividad del concreto, dificultando el paso de corriente de protección. Sagüés et al. [17], encontraron estos inconvenientes en puentes del estado de Florida de Estados Unidos. Posteriormente se utilizaron sales higroscópicas (sales de litio) para retener la humedad en el concreto y mantener el funcionamiento de la celda galvánica y con ello de la protección del acero embebido [22].

Jackson et al. [18], aplicaron otra técnica que se le conoce como Extracción Electroquímica de Cloruro (EEC) para eliminar el problema de corrosión por presencia de iones cloruro. Esta consiste en una aplicación de una corriente que polariza a la armadura como cátodo, repeliendo a los iones cloruro de la interfase acero-concreto y generando iones oxhidrilo como productos de la reacción catódica. De esta manera, también se recupera la alcalinidad del medio y se retiran los iones cloruro. Sin embargo, Bennet et al. [19], hacen mención que la remoción de los iones agresivos va del 45 a 55%, valor que no se considera una eficiencia recomendable. Aunado a lo anterior, Arya et al. [20], Marcotte et al. [21], Holcomb et al. [22] y Tinnea et al. [23], reportaron efectos secundarios en la química del concreto, con la posibilidad de ser nocivos para el desempeño de una estructura.

La protección catódica produce un incremento de iones hidroxilos en la interfase acero concreto con la atracción de iones positivos como el sodio y potasio. En principio, esto trae consigo un probable efecto no deseado que podría causar o acelerar la reacción álcali-sílice. Sergi et al. [24] y Manning et al. [25], obtuvieron resultados positivos en el uso de sales de Litio para controlar la reacción álcali-sílice. Bennet et al. [26], trabajaron en estructuras con agregados susceptibles a la reacción álcali-sílice y no observaron aceleración en las áreas donde la protección catódica fue aplicada.

Existe evidencia de estructuras de acero desnudas en agua de mar en que la densidad de corriente aplicada favorece la formación de incrustaciones en su superficie. Una superficie de acero sumergida en agua de mar puede ser protegida catódicamente aplicando una densidad de corriente comprendida entre 2 mA/m^2 y 60 mA/m^2 . En altas densidades de corriente se favorece la formación de incrustaciones, constituida principalmente por hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2) y con densidades de corriente bajas el compuesto predominante está constituida por carbonato cálcico (CaCO_3), cuya formación es más lenta. El efecto protector al propiciar la formación de estos compuestos reside en que se forma una barrera física natural que impide el ataque de agentes corrosivos y por lo tanto disminuye la densidad de corriente de protección requerida [4,27,28].

El propósito de este estudio fue evaluar los efectos secundarios de protección catódica de ánodo de sacrificio de zinc aplicado por termorociado, para ello se comparo respecto al método convencional de corriente impresa y su efecto bajo las condiciones ambientales de un medio marino tropical en vigas de concreto armado fabricados con una relación agua/cemento 0.65, sin y con 3.5 % de cloruro de sodio adicionado en el agua de amasado, mediante técnicas electroquímicas, químicas y análisis microestructural. De la información obtenida se valoran las ventajas y limitaciones del sistema de



protección catódica por termorociado de zinc para prolongar la vida útil de estructuras de concreto armado.

OBJETIVO GENERAL

➤ Evaluar los efectos secundarios de la protección catódica por ánodo de sacrificio de zinc aplicado por termorociado en estructuras de concreto armado, fabricados con una relación agua/cemento 0.65, sin y con 3.5 % de cloruro de sodio adicionado en el agua de amasado, expuestos en un medio marino tropical.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Comparar el comportamiento electroquímico del refuerzo en estructuras sin protección inmersas en agua de mar (testigos) respecto a sometidas a los sistemas de protección por termorociado de zinc y corriente impresa.
- Evaluar el funcionamiento del termorociado de zinc respecto al método convencional de corriente impresa, mediante la medición del potencial de media celda y la densidad de corriente consumida por el acero de refuerzo.
- Interpretar el avance de la carbonatación en la pasta de concreto en vigas expuestas sin y con protección catódica en agua de mar natural.
- Determinar visualmente las condiciones en la interfase concreto-acero de refuerzo en vigas expuestas sin y con protección catódica en agua de mar natural, mediante el seguimiento de un registro fotográfico.
- Analizar la morfología y composición elemental en la interfase concreto-acero de refuerzo e interfase zinc-concreto en vigas expuestas sin y con protección catódica en agua de mar natural, mediante Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Rayos por Energía Dispersiva.
- Analizar las características microestructurales en la interfase concreto-acero de refuerzo e interfase zinc-concreto en vigas expuestas sin y con protección catódica en agua de mar natural, mediante Difracción de Rayos X.

HIPÓTESIS

➤ El termorociado de zinc ofrece una mejor opción en funcionamiento como método de protección contra la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto bajo condiciones de exposición en agua de mar y ambiente característico del sureste de México. Por otro lado, las características de los agregados predominantemente calcáreos limita la reacción adversa álcali-sílice a diferencia de la reacción álcali-carbonato principales efectos secundarios que puede presentarse en el concreto armado por acción de la protección catódica.



CAPÍTULO I. GENERALIDADES

1.1. EL CONCRETO ARMADO COMO MATERIAL ESTRUCTURAL

El concreto u hormigón, es un material de construcción compuesto de agregados (grava, polvo de piedra o arena), cemento y agua, 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. De las distintas mezclas de estas materias primas se obtienen otros materiales de construcción afines como la pasta de cemento que proviene de la mezcla de agua y cemento; y el mortero que se obtiene de la mezcla de agua, cemento y arena. A estos materiales, en el momento de su amasado, se les puede añadir otros productos conocidos como aditivos para mejorar algunas características determinadas.

Por otro lado, se aplica el término de concreto reforzado 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 posee una gran resistencia a los esfuerzos de compresión y muy escasa a los de tracción, por lo tanto, es inadecuado para fabricar estructuras diseñadas para soportar cargas mecánicas de tensión, 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 [29,30].

1.1.1. CEMENTO PORTLAND

El cemento Portland puede describirse como un material con propiedades tanto adhesivas como cohesivas, que le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un material compuesto compacto. 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 reacciones químicas con esta, y por lo tanto, se denominan cementos hidráulicos.

Las materias primas básicas para la fabricación del cemento son: calizas (CaO), sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), y óxido de hierro (Fe_2O_3). A partir de estos se suelen considerar cuatro los componentes principales del cemento, los cuales se presentan en la *Tabla 1*, junto con su simbología [2]. 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 H_2O 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 1. Componentes primarios del cemento Portland.

Nombre	Formula química	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Aluminoferrita tetracálcico	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

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 debido a que la determinación directa de la composición química requiere de equipos y técnicas especiales. Así, es posible obtener una idea general de la composición del cemento de los diferentes óxidos para un cemento Portland, tal y como se muestra en la *Tabla 2* [29].

Tabla 2. Límites de composición aproximados para cemento Portland.

Abreviatura de los óxidos y porcentajes.		
CaO	C	60-37
SiO ₂	S	17-25
Al ₂ O ₃	A	3.0-8.0
Fe ₂ O ₃	F	0.5-6.0
MgO	M	0.1-4.0
SO ₃	Š	1.0-3.0
K ₂ O	K	0.1-1.5
Na₂O	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 3*, proporciona la composición porcentual para un cemento Portland normal calculada mediante la ecuación de Bogue [31,32].

Tabla 3. Compuestos de un cemento Portland normal.

Abreviaturas de los compuestos y porcentaje.		
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	10.8
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	54.1
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	16.6
$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	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 4* muestra los cinco tipos de cementos clasificados por la especificación ASTM C 150 [33] de acuerdo sus composiciones químicas [34].



Tabla 4. El cemento Portland en base en la especificación de la ASTM C 150.

Tipo de cemento	Características	Composición (% de peso)*			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ 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 (más 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.

1.1.2. AGREGADOS

Los agregados constituyen aproximadamente el 70 % del volumen total del concreto y, por lo tanto, influyen mucho en el costo económico y sus 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 [35].

1.1.3. 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) [29]. La Figura 1 muestra la influencia que ejerce la relación a/c sobre la permeabilidad del concreto. Se observa que una alta relación a/c provoca la formación de poros de mayor tamaño y viceversa [36].

La aparición de una mayor cantidad de poros se relaciona con un mayor grado de permeabilidad del concreto. De acuerdo a 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 cloruro y por lo tanto aumentar la velocidad de corrosión del acero de refuerzo [37].

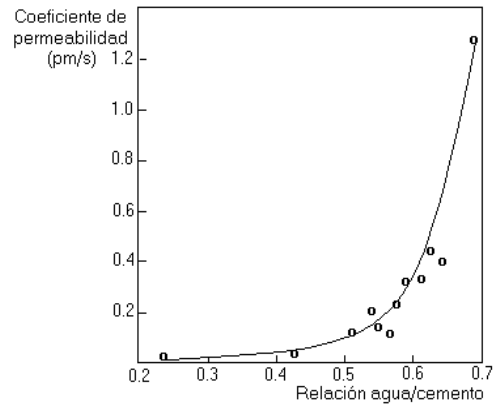


Figura 1. Efecto de la relación entre impermeabilidad y la relación agua/cemento de la mezcla [36].

Durante la fabricación del concreto, la pasta de cemento pasa por dos etapas que 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.

1.1.4. CURADO

Se define como curado al procedimiento que se utiliza para promover la hidratación del cemento, que consiste en asegurar un control de la temperatura y la 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 su durabilidad [29].

1.1.5. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

Las reacciones químicas que se llevan a cabo entre los componentes del cemento y el agua se les conocen como reacciones de hidratación. En la *Tabla 5* 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 [29].

Tabla 5. Reacciones de hidratación del cemento Portland.							
$2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$	+	$4\text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$3\text{CaO}_2\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	(1)		
Silicato dicálcico		Agua		Gel de tobermorita Hidróxido de calcio			
$2(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$	+	$6\text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$3\text{CaO}_2\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$	(2)		
Silicato tricálcico		Agua		Gel de tobermorita Hidróxido de calcio			
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	+	$12\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	\rightarrow	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(3)
Aluminato tricálcico		Agua		Hidróxido de calcio		Hidrato de aluminato tetracálcico	
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	+	$10\text{H}_2\text{O}$	+	$2\text{Ca}(\text{OH})_2$	\rightarrow	$6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(4)
Aluminoferrito tetracálcico		Agua		Hidróxido de calcio		Hidrato de aluminoferrito	
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	+	$10\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(5)
Aluminato tricálcico		Agua		Yeso		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 cuál 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 [32,36,38,39].

1.1.6. LA DURABILIDAD DE LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO ARMADO

Cuando el concreto armado empezó a ser utilizado en la fabricación de estructuras se pensó que su durabilidad era ilimitada debido a que su apariencia pétreo, y a la doble protección que reciben las armaduras embebidas en él: por un lado la barrera física que aporta el recubrimiento, y por otro la protección química proporcionada por la alcalinidad del cemento.

Aunque el concreto tiene la apariencia de ser un material denso y pétreo, es un material poroso que permite la entrada de los líquidos y los gases procedentes del exterior, y su transporte por la red interna de poros.

La porosidad adquirida por el concreto se debe al exceso de agua necesario en el amasado para hacer trabajable la mezcla y para conseguir una buena hidratación del cemento. Cuando se produce el fraguado, el agua sobrante que contiene el concreto puede quedar en el interior del mismo o bien evaporarse, dejando una red de canales de variados tamaños. Esta red de poros supone un camino por el cual los agentes externos pueden llegar a dañar tanto al concreto como a la armadura. Además, de forma aproximada, se puede decir que la resistencia del concreto es inversamente proporcional a su porosidad. El volumen total de poros depende de la relación a/c. Cualquier reducción de dicha relación mediante el uso de mezclas y granulometrías adecuadas, o agentes fluidificantes repercute directamente en un aumento de la resistencia mecánica y de la permeabilidad en el concreto.

Por otra parte, el hecho de que el cemento aporta un alto grado de alcalinidad, supone que el concreto es un material predisposto a reaccionar con agentes de carácter ácido que provengan del exterior.

La interacción entre el concreto y el medio ambiente es el principal factor de deterioro de estas estructuras. El desconocimiento del comportamiento de una estructura frente al grado de agresividad del medio donde está ubicada y de los mecanismos de ataque de los agentes agresivos eran las principales causas de que no se tomaban en cuenta para medidas adecuadas de protección contra la corrosión. Sin embargo, actualmente la preocupación por la durabilidad de las estructuras de concreto armado es mayor, y los estudios que se realizan al respecto se han incrementado [30,40-43].

El principal agente agresivo para el concreto es el agua, ya que actúa como medio de transporte de agentes agresivos al interior del concreto. Estos agentes se clasifican en tres categorías: agentes químicos, físicos y biológicos, ver *Tabla 6*.



Químico	Deslavado/lixiviación Ácidos Sulfatos Agua de mar Reacción árido-álcali Sales amoniacales y magnésica
Físico	Fisuración Hielo-deshielo Recristalización de sales Erosión Cambios de temperatura
Biológico	Microrganismos

2.1.6.1. Ataque por agentes químicos.

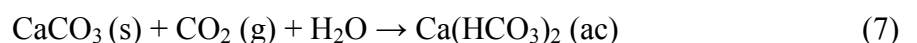
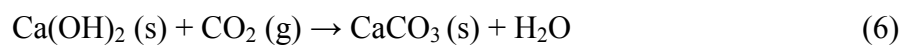
El ataque de sustancias químicas casi siempre ocurre cuando están en disolución. Puesto que estas disoluciones pueden penetrar profundamente en el concreto, la producción de concreto de alta calidad y baja permeabilidad es la primera línea de defensa. El control del agrietamiento es también una importante medida defensiva para limitar la exposición interna del concreto a sustancias agresivas.

a) Deslavado/lixiviación: La lixiviación es una forma suave de desarreglo que ocurre cuando el agua disuelve componentes en el concreto. El cemento portland hidratado puede contener de 25 % a 30 % de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual es soluble en agua. Este componente, con mucha probabilidad, será lixiviado desde el concreto. Esta descalcificación lleva a la disgregación de la pasta, al desmoronamiento del conjunto y a la formación de eflorescencias superficiales.

En el concreto poroso, con una alta relación agua/cemento, la lixiviación puede remover suficiente hidróxido de calcio para reducir la resistencia del concreto. Sin embargo, generalmente es sólo un problema cosmético. Aditivos pueden ayudar a controlar la lixiviación a través de dos mecanismos: reduciendo la permeabilidad y convirtiendo el hidróxido de calcio soluble en hidróxido de silicato de calcio insoluble (CSH).

Las clases de aditivos que reducen la permeabilidad incluyen reductores de agua, superplastificadores, y agentes inclusores de aire. Con el uso de estos aditivos en una proporción adecuada y un concreto bien compactado se controla adecuadamente la lixiviación.

b) Ataque ácido: Al ser el concreto un material de naturaleza alcalina, los ácidos reaccionan con los hidróxidos (cálcico, sódico y potásico) para formar sales y agua. Cabe destacar la acción de los gases de carácter ácido presentes en ambientes urbanos e industriales como el CO_2 y los distintos óxidos de azufre y nitrógeno. En el caso del CO_2 se pueden dar fenómenos de disolución y precipitación dada la solubilidad de los bicarbonatos





No obstante en condiciones de exposición natural, la única reacción que se da en el concreto es la reacción 6, conocida como reacción de carbonatación, y que tiene como consecuencia una disminución de la basicidad del concreto. Lo que origina la despasivación del acero de refuerzo. Esta degradación es detectable mediante el empleo de indicadores de pH como fenolftaleína y timolftaleína.

d) Ataque por sulfatos: El interés respecto a un elevado contenido de sulfatos, se debe a las posibles reacciones expansivas, especialmente en aquellos lugares donde el concreto vaya a quedar expuesto a suelos o agua con contenidos elevados de sulfatos. Aunque se han empleado satisfactoriamente aguas que con 10,000 ppm de sulfatos de sodio. La reacción básica consiste en la formación de ettringita ($C_3AH_3 \cdot 3CS$) a partir de la reacción de los iones sulfato con los aluminatos del cemento. Este compuesto es muy expansivo por lo que se produce la disgregación de toda la masa de concreto con pérdidas de resistencia notable. Una forma de evitar este fenómeno es mediante el uso de cementos con bajo contenido en aluminatos.

e) Agua de mar: La acción del agua de mar en el concreto sigue siendo materia de numerosas investigaciones y trabajos, desde el inicio del siglo XX. Existen teorías que consideran el ataque del agua de mar como un fenómeno bien definido y homogéneo. Pese a ello, es conveniente tener en cuenta la multiplicidad de factores incidentes, como es la variación del clima, la presencia de factores mecánicos como la erosión y la acción de las mareas, que modifican las condiciones de inmersión, aparte de los actores biológicos.

El ataque del agua de mar corresponde a la acción de las sales disueltas, principalmente cloruros, magnesio y sulfatos sobre los constituyentes del cemento tomando en cuenta que ninguno de los componentes hidratados son estables al medio marino. Las reacciones características en el ataque se presentan sobre el hidróxido de sodio y el aluminato tricálcico. En todo caso para una mejor apreciación del problema, es conveniente separarlo según el estado de inacción de los elementos del concreto.

En inmersión total al ataque es fundamentalmente químico por acción de sulfatos y cloruros. Sin embargo, una carbonatación inicial mejora las características del concreto a los agentes agresivos por la formación de una capa protectora constituida por microcristales de carbonato cálcico.

En inmersión alternada o semi-inmersión el ataque es de carácter físico y químico debido a la acción mecánica de las olas, al fenómeno de contracción y evaporación alternada que lleva la fisuración en la zona de marea. La cristalización expansiva de ciertas sales, la corrosión eventual de las armaduras de acero con la consecuente expansión del concreto y también las variaciones de clima.

f) Reacción árido-álcali: Este tipo de ataque consiste en la reacción de los álcalis del cemento (hidróxidos de sodio y potasio) con algunos tipos de áridos o agregados que contienen sílice pobremente cristalizada o amorfa, formando geles de silicatos que son expansivos al absorber agua, provocando el desmoronamiento del concreto. Las medidas preventivas son el uso de cementos con un contenido en óxido de sodio equivalente menor a 0,60%, mediante la adición de puzolanas.

Los primeros estudios fueron realizados por Stanton [150,151], dos años después. La reacción álcali-agregado se clasifica en tres categorías de acuerdo al tipo de árido: reacción álcali-sílice, reacción álcali-silicato y reacción álcali-carbonato.



g) Sales amoniacales y magnésicas: Las sales de magnesio o amoniacales reaccionan con el hidróxido cálcico dando sales cálcicas solubles, produciendo la descalcificación del concreto. La protección consiste en el uso de recubrimientos impermeabilizantes.

1.1.6.2. Ataque por agentes físicos

a) Cambios de temperatura: Fisuración debido a cambios bruscos de temperatura durante el proceso de fraguado y endurecimiento del concreto. Si no se ha previsto la existencia de juntas de dilatación, el concreto puede sufrir elevadas retracciones produciéndose fisuras. Este efecto puede ser minimizado utilizando cementos con calores de hidratación adecuados a la geometría de la pieza y por medio de un buen proceso de curado.

b) Hielo-Deshielo: Este fenómeno se produce en lugares con climas fríos, donde las heladas son abundantes. El ataque provoca el desmoronamiento superficial del concreto, disminuyendo de esa forma los recubrimientos sobre el acero. Es procesos se puede evitar usando inclusores de aire, que consiste en introducir burbujas de aire que aíslan la red capilar haciendo así un concreto más impermeable y capaz de resistir las tensiones causadas por la formación de hielo.

c) Erosión: La erosión y abrasión que pueda sufrir el concreto depende del agente abrasivo al que se encuentre expuesto. Una disminución de este efecto se puede conseguir con el empleo de áridos adecuados e incluso con recubrimientos protectores.

d) Recristalización de sales: Este fenómeno produce efectos similares a las que son originadas durante los ciclos de hielo-deshielo, dado el aumento de volumen de los cristales formados respecto a las reacciones expansivas mencionadas anteriormente. Además da lugar a eflorescencias superficiales.

1.1.6.3. Ataque por agentes biológicos

Los agentes biológicos pueden actuar sobre el concreto generando un deterioro de tipo químico. El ataque no es directo sino por la acción química de diferentes tipos de microorganismos: bacterias, hongos y líquenes. Los microorganismos no pueden existir dentro del concreto, por constituir un ambiente hostil, no sólo carente de nutrientes orgánicos sino con un valor de pH alto que impide su vida. Por lo que el ataque que se genera es superficial y sólo se produce en concretos carbonatado, húmedo, cuya superficie se encuentre sucia o acumulada de materia orgánica que sustente su crecimiento.

Se ha comprobado también deterioro en concretos en obras marítimas y en zonas costeras, especialmente en climas cálidos por la acción de moluscos marinos que llegan a perforar el material con una acción combinada química y mecánica. Puesto que la porosidad tiene un papel determinante a la hora de ser atacada una estructura por los agentes agresivos y en este caso por microorganismos, es muy importante que durante la ejecución de la estructura haya un control exhaustivo de los factores, que influyan en la porosidad del concreto y en las fisuras que en el futuro puedan aparecer por otros tipos de ataque.



1.2. LA CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO EMBEBIDO EN CONCRETO

Existen múltiples maneras de definir corrosión, pero todas tienen en común que es un proceso natural que ocurre en los materiales por efecto del medio ambiente. Esta definición abarca a todos los materiales que se utilizan en la industria de la construcción, trátase de materiales metálicos (acero, cobre, etc.), o materiales no-metálicos (concreto, plástico, etc.). En el caso de los materiales metálicos y en especial el hierro, la corrosión se define como la destrucción del metal por reacciones químicas o electroquímicas (o ambas) con su medio ambiente.

La primera definición se explica en realidad por sí misma, sin embargo, para la segunda definición se debe tomar en consideración que la mayoría de los metales comunes son inestables. Es decir que durante el proceso de corrosión los metales pasan de su estado elemental, a su estado combinado de origen que se presenta en la naturaleza, formando compuestos con otros elementos, como óxidos, sulfuros, sulfatos, cloruros, etc. El proceso mediante el cual el metal vuelve a su estado natural, va acompañado de un descenso en su energía libre de Gibbs, y se produce mediante una reacción espontánea. Es por esto, que la extracción de los elementos metálicos requiere la aplicación de una gran cantidad de energía, a través de un proceso de reducción. Como consecuencia, los metales durante en su vida de servicio tenderán a regresar a su forma natural en su estado de menor nivel energía. Esta conversión no deseada del metal a diferentes compuestos, representa la destrucción paulatina del metal estructural [37,44].

Si la corrosión metálica tiene lugar en medio acuoso, se trata de un fenómeno de naturaleza electroquímica. Para que pueda llevarse a cabo este tipo de corrosión se debe cumplir las siguientes condiciones [44,45]:

- Debe haber una zona en la superficie del metal donde se lleve a cabo la reacción de reducción o catódica (cátodo) y una zona en la que se lleva a cabo la reacción de oxidación o anódica (un ánodo);
- Debe existir una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos (ánodo y cátodo);
- Tanto el ánodo como el cátodo deben estar sumergido en un electrólito y,
- 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 en el ánodo. Tal como lo muestra la *Figura 2* [45].

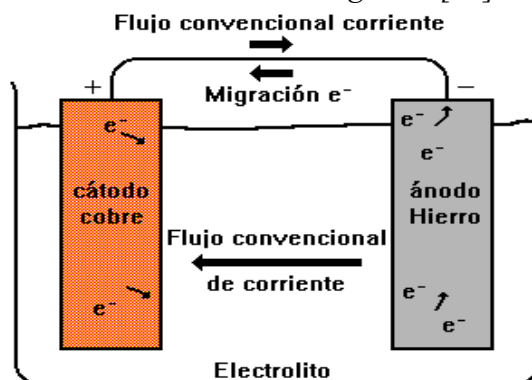


Figura 2. Sentido del flujo de electrones y del flujo convencional de la corriente eléctrica en una celda de corrosión.



La corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto es también un proceso electroquímico. Los potenciales electroquímicos que forman las pilas de corrosión se pueden generar de dos formas:

- Pilas de composición: se forman cuando se colocan dos metales diferentes dentro del concreto, por ejemplo el acero de refuerzo y aluminio, o cuando existen variaciones significativas en las características superficiales del acero.
- Pilas de concentración: se forman debido a diferencias de concentración en los iones disueltos cerca del acero, como álcalis, cloruros y oxígeno.

Como consecuencia, uno de los dos metales (o algunas partes del metal si sólo hay uno) se convierte en anódico y el otro en catódico, *Figura 3*.

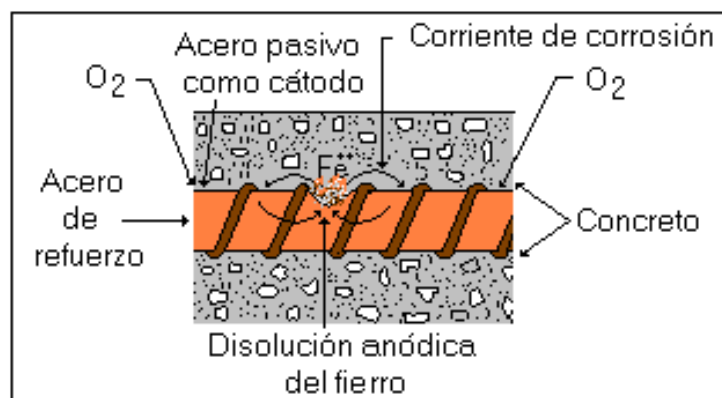


Figura 3. Corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.

La reacción de corrosión depende de una serie de reacciones en las que intervienen, directa o indirectamente, los iones del agua, por tanto, dependen del pH del medio. Entonces, como el potencial del proceso de corrosión depende de estos equilibrios, se puede establecer una relación en términos de pH, los cuales se representan gráficamente en diagramas de potencial-pH (E-pH), conocido también como diagrama de Pourbaix. En estos diagramas el eje de las abscisas representa el pH de la solución, y el eje de ordenadas al potencial del electrodo [46]. Los dominios de estabilidad de las diferentes sustancias consideradas están limitados por líneas que representan de los equilibrios para los siguientes tipos de reacción:

- Las líneas verticales representan reacciones químicas en equilibrio a un valor específico de pH (intervienen iones H^+ y OH^-).
- en las que intervienen iones H^+ y OH^- .
- Las líneas inclinadas representan reacciones electroquímicas en las que intervienen H^+ y OH^- .
- Las líneas horizontales representan reacciones electroquímicas en las que no intervienen H^+ y OH^- .

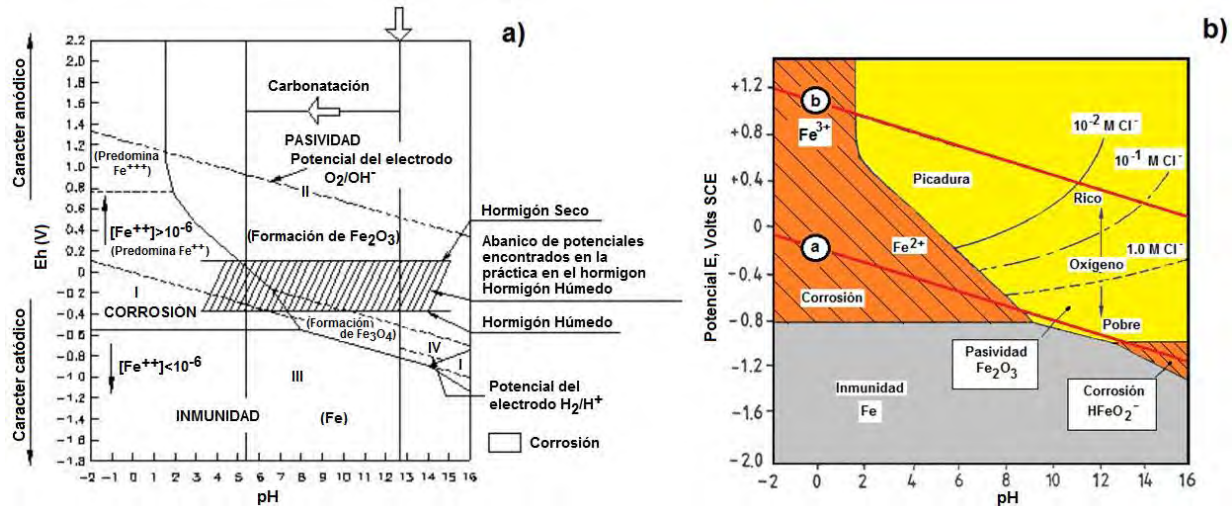


Figura 4. Diagrama de Pourbaix para el hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en concreto.

La Figura 4a muestra una división natural de la estabilidad termodinámica del hierro en contacto con agua, las cuales pueden ser clasificadas en regiones de acuerdo a su conducta de corrosión como describen a continuación [47]:

- Zona I, de corrosión generalizada.
- Zona II, de pasividad del acero. La protección de que goza puede ser eliminada por la existencia de cloruros, que al destruir la capa pasiva, originan la corrosión localizada por picaduras.
- Zona III, de inmunidad (Fe que no pasa a estado iónico).
- Zona IV, de pasividad, por formación de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 .

La zona de estado pasivo de la superficie de un metal en contacto con un electrolito se da por la presencia de una película de productos de corrosión, que actúa como barrera impidiendo la corrosión. El metal posee la apariencia de mantenerse inalterado. En la zona de corrosión, el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles. En cambio la zona de inmunidad, supone que el metal no se corroe al no darse las condiciones termodinámicas para ello. Es el estado en el que se sitúan metales sometidos a protección catódica [40].

Las líneas de isoconcentración de cloruros, Figura 4b, indican de forma aproximada la concentración de iones necesaria para destruir la capa pasiva. Una vez que se genera una picadura, el pH se reduce dentro de la picadura y se produce una corrosión activa por picadura localmente en la zona de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Además el potencial de no corrosión del acero está controlado por la disponibilidad de oxígeno en el concreto a la profundidad de la armadura. En un concreto sumergido, hay poca disponibilidad de oxígeno y por lo tanto el potencial del acero cae a la zona de alta resistencia a la corrosión por cloruros. Los diagramas de Pourbaix pueden construirse para todos los metales y se aplican para:

- Predecir si existe o no corrosión es decir conocer las dirección espontánea de las reacciones;



- b) Estimar los estados de equilibrio a los que se tiende, es decir, la naturaleza de los productos de corrosión; y
- c) Predecir cambios ambientales que pueden evitar o reducir la corrosión.

A pesar de la valiosa información que proporciona el Diagrama de Pourbaix, debe quedar claro que el estudio termodinámico en un proceso de corrosión no incluye datos cinéticos. Esto significa que la velocidad del proceso no se toma en cuenta, solo la tendencia a que la corrosión ocurra. Ello suponiendo que se conoce la composición de la solución acuosa alrededor de la superficie de corrosión, lo que es complicado en casos reales de corrosión, donde se pueden desarrollar gradientes de concentración [4,37,44].

1.2.1. DOBLE CAPA ELÉCTRICA

La zona de mayor importancia en un proceso de corrosión es la interfase entre el electrolito y la superficie del metal (interfase electrificada), 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 acumulación de cargas en ambos lados de la interfase de los electrodos. Esta acumulación se presenta a cierta distancia de la interfase se conoce como doble capa eléctrica [48].

La estructura de esta doble capa eléctrica es compleja, sin embargo, en forma general se puede explicar de la siguiente manera: suponiendo que el electrodo metálico tiene un exceso de carga, como se ilustra en la *Figura 5*, para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman tres zonas o capas iónicas en la solución. La primera zona, conformada básicamente por moléculas de agua, toca la superficie del electrodo, orientadas de tal forma que son atraídas por la superficie del metal. La segunda zona de iones está formada por cationes y algunos aniones. Finalmente existe una zona 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 opuesto a la carga del metal.

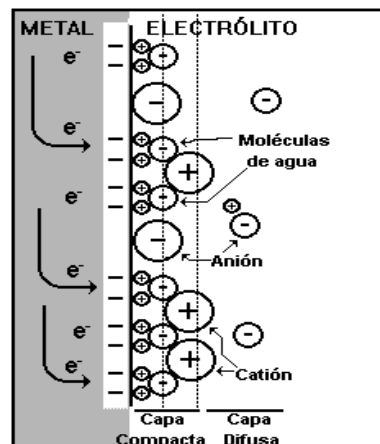


Figura 5. Doble capa eléctrica en la interfase acero-electrolito.



El primer modelo de la doble capa eléctrica se atribuye comúnmente a Helmholtz, un médico y físico alemán en 1879, que trató la doble capa eléctrica desde un punto de vista matemático como un condensador, basado en un modelo físico en el que una capa de iones se adsorbe en la superficie. Helmholtz imaginó los iones sodio (Na^+) alineados en una capa de solvatación intacta en la superficie del electrodo y que estas cargas estaban compensadas en número de electrones del lado opuesto. Propuso la existencia de una capa de solvente sobre la superficie del electrodo con iones adsorbidos (Plano interno de Helmholtz), seguida de una capa de iones con su coraza de hidratación intacta (Plano externo de Helmholtz), de tal forma que las cargas iónicas en la solución son compensadas por cargas opuestas en la superficie del electrodo [49].

Más tarde Gouy y Chapman [152] (entre los años 1910 y 1913) aportaron una serie de modificaciones al considerar que los iones se acomodan a lo largo de un espesor de solución finita conocida como capa difusa, ligada a la agitación térmica y con la función de balancear la carga del electrodo. En este modelo el potencial superficial disminuye exponencialmente debido a la adsorción de los contraiones presentes en la disolución.

Actualmente se utiliza el modelo de Gouy-Chapman-Stern, en el cual se combina la capa adsorbida de Helmholtz con la doble capa difusa de Gouy-Chapman. En él se utilizan importantes aproximaciones:

- a) Los iones son considerados como cargas puntuales.
- b) Sólo las interacciones coulombianas son significativas.
- c) La permitividad eléctrica es constante en el interior de la doble capa.
- d) El solvente es uniforme a escala atómica.

1.2.2. MECANISMOS DE CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO ARMADO

Cuando el acero en el concreto se corroe, es disuelto en el poro de agua y cede electrones llevándose a cabo la reacción anódica:



Los dos electrones (2e^-) creados en la reacción anódica deben ser consumidos en alguna parte en la superficie del acero para preservar la neutralidad eléctrica. Esta reacción es la catódica donde se consume agua y oxígeno:



Este proceso se ilustra en la *Figura 6*. Como se puede observar, los iones hidroxilos son generados en la reacción catódica. Estos iones incrementan la alcalinidad local, beneficiando la estabilidad de la capa pasiva, dificultando el efecto de carbonatación y de iones cloruro en el cátodo. Se observa que el agua y oxígeno son necesarios en el cátodo para que la reacción ocurra [50-52].

Las reacciones anódica y catódica (8 y 9) son solo el primer paso en el proceso de formación del óxido. Sin embargo, estas reacciones son críticas para el entendimiento de la



corrosión y prevención de la corrosión del acero en concreto.

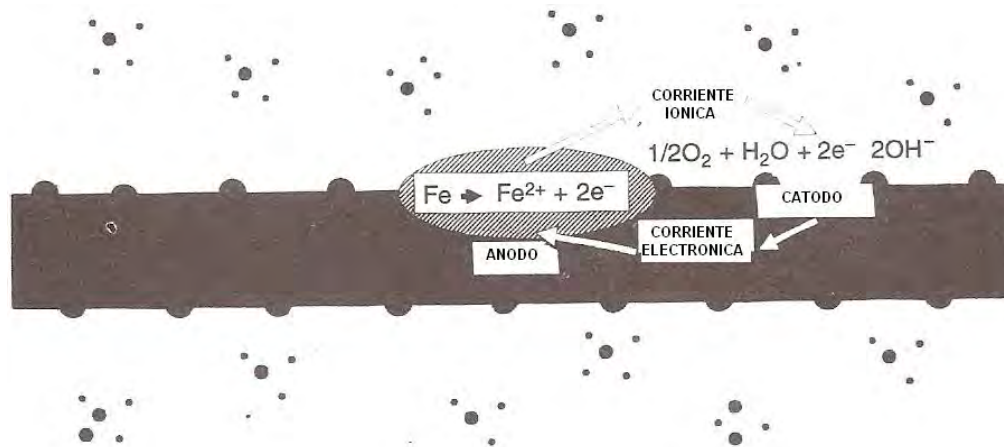
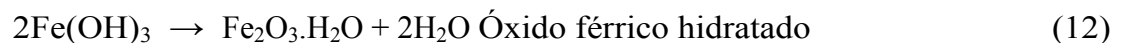


Figura 6. La reacción anódica y catódica.

Si el hierro solo se disuelve en el poro de agua (el ión Fe^{2+} en la ecuación 10 es soluble) no se observa agrietamiento y desprendimiento del concreto. Varias etapas deben de ocurrir para que un óxido se forme. Estos pueden ser expresados en varias reacciones. En la ecuación 10 se presenta la reacción donde el hidróxido ferroso se convierte en hidróxido férrico y en la ecuación 12 a su vez se convierte en hidróxido férrico hidratado, también conocido como herrumbre.



Todas las reacciones antes descritas ocurren electroquímicamente, sin embargo también se produce la oxidación química de $Fe(OH)_2$ y Fe_3O_4 , a especies férricas por la presencia del oxígeno disuelto en la solución de los poros del concreto, por lo tanto es importante considerar la concentración local de O_2 ya que ejerce importante influencia en la composición de la película y sobre todo en el potencial que exhibe la superficie del metal en estado pasivo [53].

Por lo tanto, son dos hechos fundamentales los que dificultan la caracterización de la capa pasiva del acero en el concreto, el primero se debe a que el concreto representa una barrera física para cualquier observación y análisis in situ y segundo se trata de una película muy delgada con espesores que varían entre 3 y 8 nm que no es estable en presencia de aire para análisis “ex situ” porque se descompone o deshidrata, además de que por el espesor muy fino muy pocas técnicas de análisis superficial son adecuadas para estudiarla.

Estos mecanismos de corrosión se ilustran en la *Figura 7*. El óxido férrico no hidratado (Fe_2O_3) ocupa un volumen dos veces mayor que el acero original. Cuando se hidrata se incrementa de dos a diez veces más, volviéndose también más poroso. En la interfase acero/concreto el producto de corrosión crea fuerzas internas que conduce al agrietamiento y



desprendimiento del concreto, dejando ver en las grietas del concreto manchas de un óxido frágil y escamoso de color rojo/café [50].

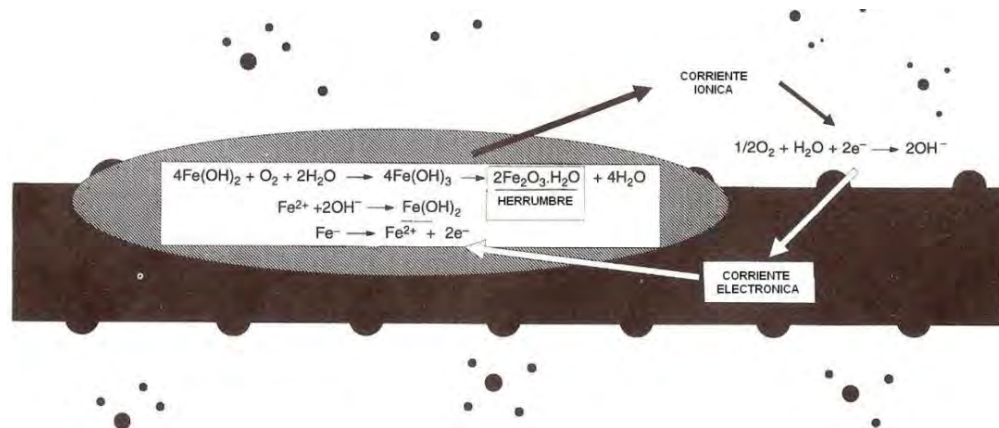


Figura 7. Reacciones de corrosión en el acero.

Bajo este esquema, la mayor parte de la información que se tiene acerca de la composición, estructura cristalina, espesor y morfología de la capa pasiva en medios alcalinos como el concreto se obtiene por medio de técnicas electroquímicas acopladas a diferentes técnicas “in situ” de análisis superficial, usando probetas de acero o hierro sumergidas en soluciones alcalinas cuya composición química simula el ambiente alcalino que se encuentra en el interior de los poros del concreto y que está en contacto con el acero [54].

1.2.3. HERRUMBRE NEGRA

Hay una formación alterna del óxido café normal descrito en las reacciones 10 a 12. Si el ánodo y cátodo están separados (por varios cientos de milímetros) y el ánodo está privado de oxígeno (en condiciones bajo agua) el hierro como ion Fe^{2+} permanecerá en la solución. Esto significa que no creará aquellas fuerzas expansivas por agrietamiento descritos en la sección anterior.

Este tipo de corrosión conocido como herrumbre negra o verde es potencialmente dañino ya que si no hay indicación física de corrosión por agrietamiento o desprendimiento del concreto; el refuerzo puede estar severamente debilitado antes de que la corrosión pueda ser detectada.

Un ejemplo del refuerzo atacado por esta forma se presenta en la *Figura 8*. Estos refuerzos fueron tomados de membranas impermeables dañadas. La herrumbre presente sobre la superficie del concreto puede indicar este tipo de ataque, pero obviamente si el agua está presente bajo la membrana y en ausencia de oxígeno es poco probable que el hierro permanezca en solución y consiga salir a la superficie del concreto donde precipitará observándose como mancha de herrumbre [50,52].



Figura 8. Refuerzo envuelto a todo lo largo con una membrana impermeable. Sujetos a bajo contenido de oxígeno y por consiguiente presenta un consumo local del acero con crecimiento de óxido no expansivo.

1.3.4. FACTORES QUE CAUSAN LA CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO

El concreto armado es un material compuesto por una mezcla de cemento, áridos, agua, aditivos y acero. El cemento en presencia de agua se endurece al producirse la hidratación de sus componentes. Se forma un conglomerado sólido, constituido por fases hidratadas del cemento y una fase acuosa que proviene del exceso de agua de amasado necesaria para que se produzca una correcta mezcla de todos sus componentes. En estas condiciones, el concreto es un sólido compacto y denso, pero también poroso.

Al producirse el fraguado, parte del agua que no se ha utilizado para la hidratación del cemento se evapora, dando lugar a la formación de una red de poros, que se distribuyen por todo el volumen del concreto. Esta red de poros origina que el hormigón presente cierta permeabilidad a los líquidos y gases procedentes del exterior, y que se mueven por toda la red interna de poros, llegando incluso hasta el acero. Por tanto, el volumen de poros dependerá de la relación agua/cemento, de tal manera que, cuanto mayor sea ésta, mayor su porosidad.

Así como se lleva a cabo la hidratación del cemento, se forma hidróxido alcalinos responsables de la protección química del concreto sobre el acero, al mantener la escala de pH entre 12.5 y 13.5. A estos valores de pH y en presencia de cierta cantidad de oxígeno, la superficie del acero de las armaduras se encuentra en estado pasivo, es decir, recubierto de una capa de óxido, compacta y continua que lo mantiene protegido por periodos indefinidos, aún en presencia de humedades elevadas en el concreto.

La corrosión se inicia debido a agentes externos dan lugar a la neutralización del medio alcalino característico del concreto. Los principales agentes que causan la corrosión al inducir despasivación de la capa de óxido que protege al acero son dos:

a) La carbonatación del concreto, es decir, la reacción del dióxido de carbono de la atmósfera con las sustancias alcalinas de la solución poro y con los componentes hidratados del concreto,



produciendo la disminución del pH del concreto por debajo de un valor crítico, no bien definido, que algunos autores lo sitúan en 9.5 [55].

Determinar la velocidad de avance de este frente carbonatado es de vital importancia para calcular el tiempo que tardará en llegar hasta el acero. La velocidad de avance es función del contenido de humedad del concreto, ya que si el poro está seco, ver *Figura 9a*, el CO_2 difunde fácilmente, pero la carbonatación no puede ocurrir debido a la falta de agua. Si por el contrario, los poros están llenos de agua, ver *Figura 9b*, hay apenas alguna carbonatación debido a la poca difusión del CO_2 en agua. Pero si los poros están parcialmente llenos de agua, ver *Figura 9c*, la carbonatación puede proceder hasta un espesor donde los poros del concreto están secos [30,40,41].

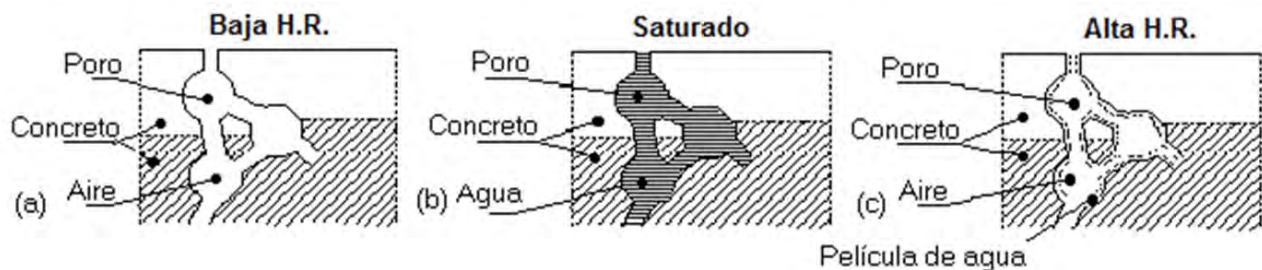


Figura 9. Contenido de humedad de los poros de concreto en función de la humedad ambiental: (a) poro seco, (b) poro saturado y (c) poro parcialmente lleno de agua.

Una de las circunstancias favorables es que, al igual que en el caso de la corrosión atmosférica, la corrosión desencadenada por la carbonatación puede dar lugar a capas de herrumbre con características protectoras que atenúan la velocidad de corrosión subsecuente.

b) La presencia de iones cloruro, que pudiera ser añadido durante el amasado o bien penetrar desde el exterior, que al superar un determinado contenido crítico al alcanzar el acero de refuerzo rompen localmente la capa pasiva.

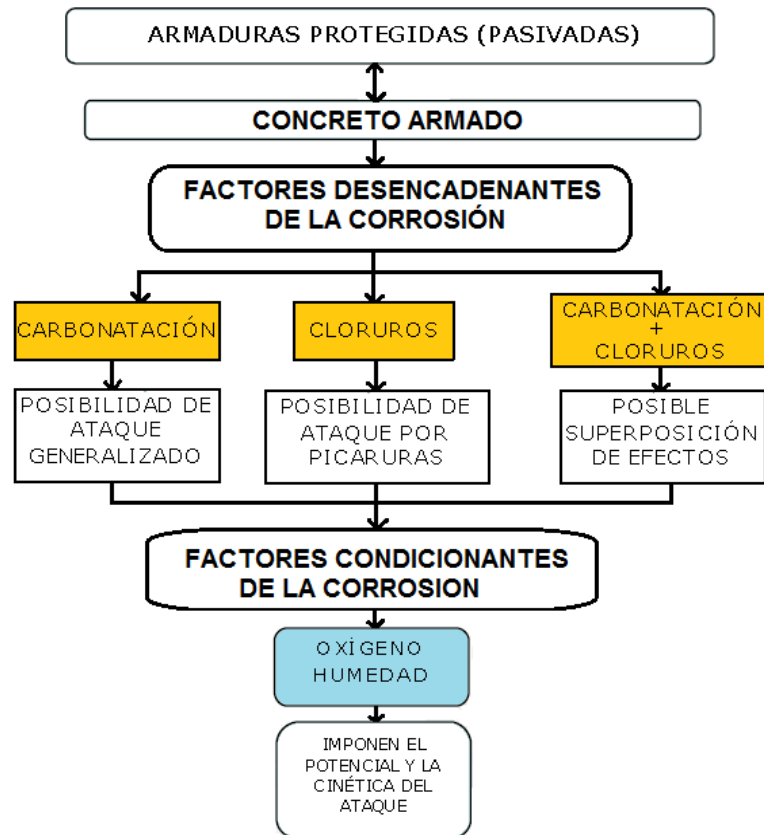


Figura 10. Factores desencadenantes y condicionantes de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.

Aunado a ello, existen otros factores condicionantes que aceleran la cinética del proceso de corrosión de las armaduras al actuar como factores desencadenantes. Sin la presencia de estos elementos resulta imposible la corrosión electroquímica, ver *Figura 10*. También se consideran el contenido de cemento, la dosificación, la compacidad, la homogeneidad y el recubrimiento del concreto. A continuación se presentan algunos de los principales factores que desencadenan la corrosión del acero de refuerzo [40,41,56]:

a) Contenido de humedad: El concreto es un material que absorbe fácilmente la humedad ambiental, sin embargo su tiempo de secado es lento. En este sentido, cuando existe una humedad constante se crea un equilibrio entre la humedad del interior y la humedad relativa del exterior del concreto. Al contrario, cuando hay variaciones importantes en la humedad relativa del ambiente, el concreto no puede seguir con la misma rapidez estos cambios dando como resultado que la capa exterior es la única que sigue estos cambios y mantiene un equilibrio con la humedad exterior. Este criterio debe considerarse a la hora de medir el estado en que se encuentra el refuerzo a una determinada profundidad.

Cuando la humedad relativa es baja, la humedad en los poros del concreto disminuye (*Figura 9a*), incrementado su resistividad y limitando el proceso de corrosión. Bajo estas condiciones la velocidad de corrosión disminuye, aun cuando el concreto se encuentre carbonatado y contaminado con cloruros.



Cuando los poros están saturados de humedad, la resistividad del concreto disminuye favoreciendo la formación de pilas de corrosión. Sin embargo, el oxígeno tiene que disolverse primero en el agua que contiene los poro para llegar al refuerzo (*Figura 9b*). Bajo esta condición la corrosión está controlada por el acceso de oxígeno, y la velocidad de corrosión es moderada e incluso baja. Ejemplos de ello lo podemos encontrar en estructuras inmersas en el mar a cierta profundidad [30,36,39].

La velocidad de corrosión máxima se da en concretos con poros parcialmente saturado con agua (*Figura 9c*). En este caso el oxígeno pasa libremente y la resistividad es lo suficientemente baja para permitir elevadas velocidades de corrosión.

Las propiedades y el comportamiento del concreto están ligados al contenido de humedad. La rapidez de hidratación del cemento disminuye marcadamente cuando pierde humedad, el secado altera la estructura de poro en la pasta de cemento, la rapidez de carbonatación es alta cuando el contenido de humedad es intermedia y el ingreso de cloruros, daño por congelación y reacciones álcali-sílice son agravadas cuando la humedad es elevada. En los últimos años se ha estudiado la humedad del concreto y los factores que influyen en ella. Así por ejemplo se ha encontrado que el nivel límite de cloruros se incrementa cuando la humedad relativa disminuye [40,41].

b) Proporción de cloruros: El cemento posee cierta capacidad física y química de combinarse con los iones cloruro para formar 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 con la fase alumínica y ferrítica del cemento, por lo que sólo son peligrosos los que quedan sin combinar o libres. Por el contrario, siempre existe un equilibrio de disolución entre los cloruros combinados y los libres de la fase acuosa. Como resultado del proceso de difusión, la concentración de cloruros decrece desde la superficie hacia el interior del concreto [53,57,58].

Por otro lado, aunque existe consenso en el hecho de 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 hidroxilo (Cl^-/OH^-).

Aunque todavía no se logra establecer una relación cuantitativa entre la proporción de cloruros o relación Cl^-/OH^- y la velocidad de corrosión, sí se conoce que existe una relación entre el aumento en la velocidad de corrosión y el incremento de la proporción de iones Cl^- . En investigaciones hechas por Gouda [59] en 1970, encontró que en una relación Cl^-/OH^- entre 0.6 y 1 el riesgo de corrosión es mínima, por otro lado, Page [60] en 1983, planteo una relación de Cl^-/OH^- abajo de 0.3. En 1986 Diamond [62] demostró que para concretos con pH semejantes, la máxima relación 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.

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 7* presenta el límite máximo de cloruros propuestos por diferentes países [30].



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 ³	Concreto
Brasil	NBR 6118	≤ al 0.05 %	Agua

c) Temperatura: Se cree que la durabilidad de las estructuras de concreto está relacionada con la masiva presencia de iones cloruro en la interfase acero/concreto. La cual se ve favorecida debido a los gradientes de temperatura durante la noche y el día, bajo condiciones cuando el concreto se encuentra sometido a ciclos de mojado y secado.

La temperatura tiene un papel ambiguo en los procesos de corrosión en el concreto. Por un lado, un incremento produce que la velocidad de corrosión aumente, pero por otro, su disminución puede dar lugar a condensaciones, que a su vez puede producir aumento local de humedad. El efecto de temperatura nunca debe considerarse aislada de la disponibilidad y grado de saturación de poro.

En 1998 Andrade et al. [40], destacaron que la humedad, el oxígeno y la temperatura pueden tener efectos contrarios, ya que una mayor humedad facilita la corrosión, pero impide el acceso de oxígeno, o bien un incremento de temperatura, acelera el movimiento de los iones, pero disminuye la condensación. También como resultado del efecto de la temperatura en el equilibrio del agua de condensación/evaporación en la red de poros, un aumento de temperaturas en ambiente seco produce baja velocidad de corrosión y por lo tanto alarga la vida útil de las estructuras reforzadas.

d) Macropares galvánicos: Estas pilas de corrosión se forman cuando existen el ánodo y el cátodo alejados a una distancia considerable. Por ejemplo en un puente (*Figura 11*), la parte superior puede estar expuesta a los cloruros de los sales anticongelantes donde al llegar a la barra formará un ánodo y la parte inferior permanecerá pasiva, que sin embargo, está conectada eléctricamente por medio de los estribos.

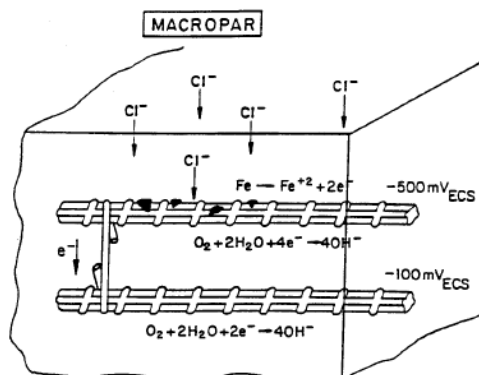


Figura 11. Esquema del funcionamiento de un macropar debido a la corrosión por cloruros.

La macropila se forma a través de los estribos, y la corrosión empieza en las armaduras superiores, mientras que las inferiores permanecerán pasivas más tiempo. En una situación como esta, la corrosión propia de las macropilas debida al ataque de los cloruros, se sumará la acción de la macropilas incrementando la velocidad de corrosión.

Cuando una situación como esta se produce sobre la estructura de concreto también se suma la ocasionada ya sea por el ataque de cloruros y/o carbonatación, aumentando la velocidad de corrosión. El incremento que se produzca dependerá de los potenciales de corrosión del ánodo y del cátodo cuando empiece la acción de la macropila y de la resistencia óhmica entre ambos.

1.2.5. TIPOS DE CORROSIÓN

La corrosión puede adoptar formas diversas, según la localización de las zonas anódicas y catódicas, y la posible existencia de tensiones mecánicas importantes, como se muestra en la *Figura 12* [30,40].

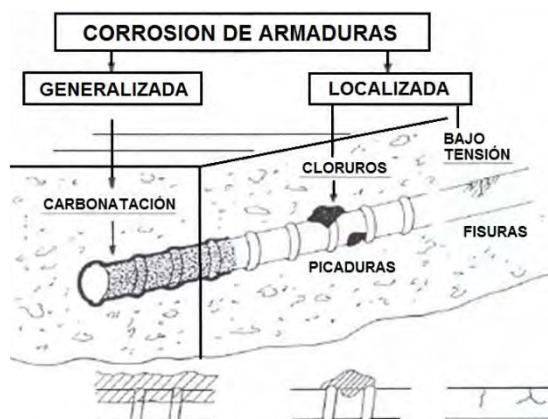


Figura 12. Tipos de corrosión en el concreto armado.

Corrosión generalizada: Se caracteriza por un ataque uniforme en toda la superficie del acero debido a un descenso de la alcalinidad del concreto lo que rompe la capa pasiva al llegar hasta el acero. Puede ser debido a un deslavado por circulación de aguas puras o ligeramente ácidas o por la reacción de compuestos de carácter básico presentes en el concreto con componentes ácidos presentes en la atmósfera, siendo la carbonatación el fenómeno más frecuente.



Corrosión localizada: Se caracteriza por la destrucción local de la capa pasivante debido a la acción de iones cloruro. Después de los iones cloruro, los más peligrosos son los iones sulfatos y sulfuros, pero son mucho menos frecuentes que los anteriores. Todos estos agentes aparecen en la *Figura 13*, además de otros de menor importancia.

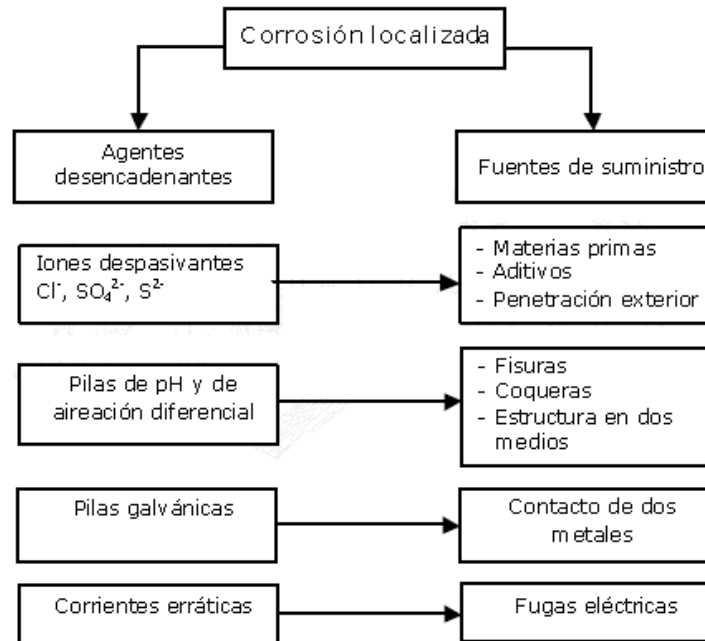


Figura 13. Factores que provocan la corrosión localizada.

Agrietamiento asistido por corrosión y esfuerzo: Es otro tipo de corrosión localizada que se aprecia en el hormigón con acero pretensado o postensado. Para que un fenómeno de agrietamiento asistido por corrosión y esfuerzo (conocido también como corrosión bajo tensión) pueda tener lugar deben conjugarse simultáneamente varios factores como: un metal o aleación susceptible a sufrirlo, un nivel de tensión mecánica superior a un determinado límite y un medio agresivo específico.

1.2.6. VIDA ÚTIL DE UNA ESTRUCTURA DE CONCRETO ARMADO

El tiempo de vida útil de una estructura de concreto armado se define como el periodo de tiempo en que una estructura conserva sus características de funcionalidad, seguridad y geometría sin realizar gastos de mantenimiento y/o reparación imprevistos.

El modelo más extendido para predecir la vida útil de una estructura de concreto armado es el que propuso Tuutti [63], y que se muestra en la *Figura 14*. En él se representa en abscisas el tiempo y en ordenadas el grado de deterioro.

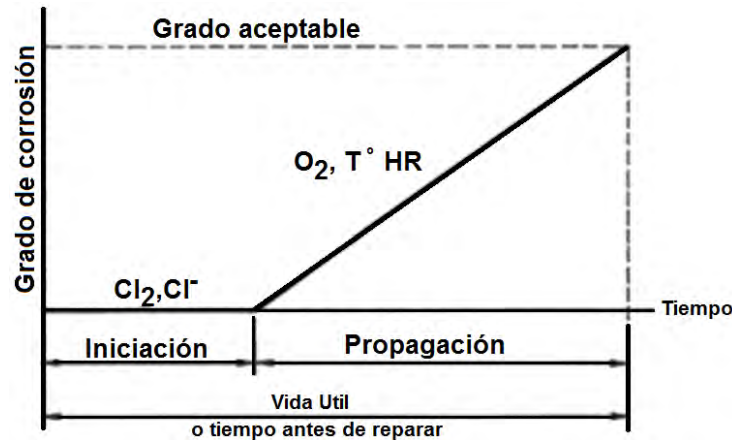


Figura 14. Modelo de vida útil de Tuutti.

Desde el punto de vista técnico se estudia la vida útil de una estructura considerando dos periodos:

Periodo de iniciación: Es el tiempo que tarda el agente agresivo en penetrar a través del recubrimiento de la estructura concreto, hasta que llega al acero de refuerzo y provoca la despasivación. La determinación del periodo de iniciación de la corrosión es uno de los principales objetivos de estudio de la durabilidad del concreto reforzado.

Período de propagación: Es el tiempo que comprende una acumulación progresiva del deterioro, hasta que se alcanza un nivel inaceptable del mismo.

La presencia de cloruros y la disminución de la alcalinidad son los factores que actúan durante el periodo de iniciación (factores desencadenantes). Una vez que llegan al acero de refuerzo, la humedad y el oxígeno son los factores que inciden en la cinética durante el periodo de propagación

1.2.7. MÉTODOS DE REPARACIÓN DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO ARMADO DAÑADAS POR CORROSIÓN

Previamente a cualquier intervención sobre la estructura dañada, es necesario conocer cuál ha sido la causa que originó la corrosión, sus efectos y su influencia. Para actuar sobre el fenómeno corrosivo se puede adoptar una de las siguientes medidas:

- Demolición de la estructura dañada o sustitución del elemento dañado.
- Control y seguimiento del avance del deterioro hasta llegar a una situación límite, pero sin intervenir en el proceso de corrosión.
- Actuar sobre el proceso de corrosión, que en función del daño producido se puede utilizar un método u otro (protección catódica, extracción electroquímica de cloruros, etc.).

1.2.7.1. Eliminación del concreto dañado por métodos tradicionales

Los métodos tradicionales se basan en una reparación del concreto deteriorado, eliminándolo parcial o totalmente, dependiendo del alcance del daño. Esta técnica se conoce como "reparación por



parqueo". Con ella se pretende reconstituir las propiedades físicas y estéticas de la estructura de concreto, y también la protección de las armaduras utilizando un material que repase el acero y forme una barrera de protección.

El procedimiento a seguir para reparar el concreto dañado es:

- Preparación previa de la estructura: apuntalamiento provisional si la capacidad resistente no es la suficiente.
- Eliminación del concreto dañado hasta unos 2.5 cm por detrás de la armadura, para poder limpiarlas fácilmente.
- Limpieza del óxido que recubre las armaduras con un chorreado de arena o cepillado. Solo se realiza si la corrosión es debida a cloruros.
- Colocación del material de reparación. Se suele colocar algún tipo de resina asegurando la perfecta adherencia.

1.2.7.2. Métodos no tradicionales de reparación del concreto dañado

a) **Protección Catódica:** La protección catódica (PC) se basa en llevar las armaduras embebidas en el concreto a un potencial de valor tal que la corrosión no pueda tener lugar. Se trata de situar el acero en la zona de inmunidad como se indica en el diagrama de Pourbaix (*Figura 4*). Ello se consigue reduciendo el contenido en oxígeno, o haciendo actuar toda la armadura como cátodo. Este último supuesto se puede llevar a cabo mediante dos métodos [*3,4,52*]:

1.- Conectando la armadura a los llamados “ánodos de sacrificio”, ver *Figura 15*, que son materiales que poseen mayor tendencia a corroerse que el acero del concreto, como el magnesio, zinc, aluminio, o aleaciones basadas en estos metales. En estructuras de concreto, estos ánodos deben ser compatibles con el material cementicio para evitar el deterioro de aquellos debido a reacciones de autocorrosión.

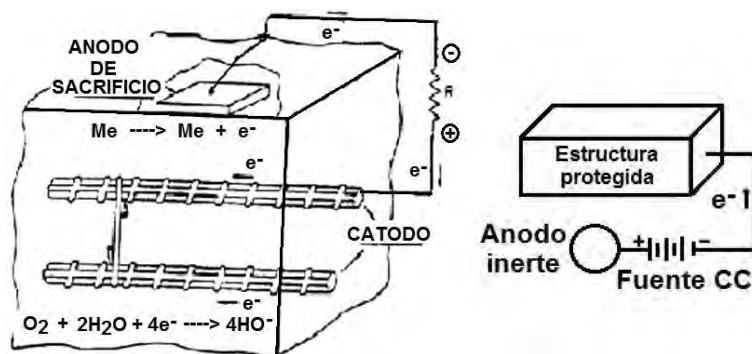


Figura 15. Protección catódica mediante “ánodos de sacrificio”.

2.- Por el método de “corriente impresa” (*Figura 16*), en el cual la protección se lleva a cabo por medio de una fuente externa de corriente continua. La terminal positiva de la fuente debe conectarse a un ánodo auxiliar, mientras que el negativo se conecta a la armadura a proteger.

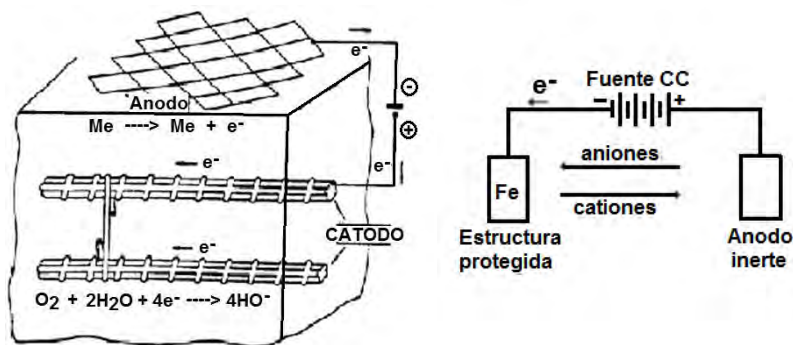


Figura 16. Protección catódica mediante “Corriente impresa”.

Una de las ventajas de la protección catódica radica en que no es necesario eliminar el concreto contaminado, aunque si es recomendable reconstruir las zonas dañadas para asegurar una buena distribución de la corriente. Sin embargo, presenta el inconveniente de que no se conocen bien los efectos a largo plazo sobre la adherencia y tampoco se conoce con exactitud cuándo y cómo instalar la protección catódica.

En la *Tabla 8* se presentan ventajas y limitaciones de la protección catódica con ánodos galvánicos y corriente impresa. En general, la protección con ánodos de sacrificio puede utilizarse cuando se requiere de una corriente pequeña y la resistividad del medio agresivo es baja. El sistema de corriente impresa es más conveniente que el de los ánodos de sacrificio, cuando se tratan de proteger estructuras muy grandes o con una gran demanda de corriente y cuando la resistividad del ambiente es elevada, como en el caso de los suelos. Este último debe ser proyectado con cuidado para no causar problemas de corrientes parásitas, que provocan la corrosión de estructuras vecinas.

Tabla 8. Ventajas y limitaciones de la protección con ánodos galvánicos y corriente impresa.			
Ánodos de sacrificio		Corriente impresa	
Ventajas	limitaciones	Ventajas	limitaciones
<ul style="list-style-type: none"> • No se Necesita una fuente de corriente, ni de un regulador de voltaje. • No provoca problemas de interferencia. • Bajo costo de mantenimiento. • Permite obtener una distribución de corriente uniforme. • Se puede aumentar el número de ánodos, con el sistema en operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Corriente suministrada limitada. • Ineficaz en ambientes de resistividad elevada. • Costo inicial alto. • Alto consumo de ánodos para estructuras enterradas mal revestidas y sin revestimiento en agua de mar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Puede diseñarse para un amplio intervalo de potencial y de corriente. • Un ánodo o lecho anódico puede suministrar una gran corriente. • Con una sola instalación se puede proteger superficies muy grandes. • Potencial y corriente variable. • Se puede utilizar en ambientes de resistividad elevadas. • Eficaz para proteger estructuras no recubiertas y mal recubiertas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Puede causar problemas de interferencia. • Está sujeto a rotura de la fuente de corriente. • Requiere de una inspección periódica y de mantenimiento. • Requiere de una fuente de corriente continua. • Posibilidad de condiciones de sobreprotección con daños a recubrimiento y problemas de fragilización por la acción del hidrógeno. • Conexiones y cables sujetos roturas. • Tiene un costo elevado.



b) Realcalinización: Esta técnica puede ser aplicada utilizando dos métodos diferentes: con y sin corriente eléctrica. La realcalinización sin corriente eléctrica se basa en el hecho de la elevada movilidad de los iones OH^- que son capaces de difundir desde zonas de elevado pH a otras de menor pH. En un concreto carbonatado, se realiza un recredido con un mortero rico en cemento. Este cemento al ser muy alcalino puede realcalinizar el interior del concreto en una profundidad de 1 a 2 cm. Por ello, es fundamental mantener húmeda la capa de recredido, favoreciendo así la difusión de los OH^- desde el exterior hacia el interior.

La realcalinización con corriente eléctrica es un método que actúa con más rapidez. Consiste en aplicar una corriente eléctrica que produzca OH^- en las armaduras por electrólisis. El dispositivo es similar al de la protección catódica. Pero la eficiencia de este método es muy discutida tanto por los costos económicos, como por el alcance y duración de los efectos, ya que el pH que se alcanza llega hasta 9 ó 10, pero no restaura ni la reserva alcalina ni el pH habitual en el concreto. Este método es utilizado para colocar una barrera anticarbonatación en las superficies del concreto tratado.

c) Extracción Electroquímica de Cloruros: La técnica de la extracción electroquímica de cloruros (EEC) es similar a la de la protección catódica, consiste en aplicar una corriente mayor para forzar a los iones cloruro a migrar hacia el ánodo. El ánodo se coloca sobre la superficie del concreto de forma temporal.



1.3. ASPECTOS GENERALES DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA

La protección catódica se define como “el método de reducir o eliminar la corrosión de un metal, haciendo que la superficie de éste, funcione completamente como cátodo cuando se encuentra sumergido o enterrado en un electrólito”. Se debe recordar que el cátodo es aquel electrodo donde se desarrolla la reacción de reducción y prácticamente no ocurre corrosión alguna. Antes de aplicar la protección catódica, las estructuras corroídas presentan áreas catódicas y anódicas (estas son aquellas donde la estructura se oxida). Por lo tanto, si todas las áreas anódicas se pudieran convertir en catódicas, la estructura completa funcionaría como un cátodo y la corrosión sería eliminada [64-68].

1.3.1. CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA

a) Criterio de -0.850 volts (V): El criterio más usado para estructuras de acero expuestas a suelos, es el potencial de -0.850 volts referido a un electrodo de referencia de Cu/CuSO₄. En la NACE este criterio se establece como sigue: “Un voltaje negativo (catódico) de al menos 0.850 volts medido entre la estructura y un electrodo de referencia de Cu/CuSO₄. La determinación de este voltaje se hace con la corriente de protección aplicada.”

Una de las dificultades en la aplicación de este criterio de potencial radica en el hecho de que la medición debe ser tomada con la corriente aplicada. Debido a este requerimiento, se deduce que todas las mediciones contendrán un error en la medición de la caída óhmica que variará en magnitud dependiendo de factores tales como la magnitud de la corriente, la resistividad del electrolito, y posición del electrodo de referencia. Esto implica que el potencial medido de una estructura contiene un error de caída óhmica usualmente de magnitud desconocida, y, por lo tanto, el potencial exacto de polarización de la estructura no es determinado. El criterio de -0.850 volts vs Cu/CuSO₄, se interpreta como un potencial de polarización libre de caída óhmica con una velocidad de corrosión despreciable, pero no cero.

Aunque este criterio se ha verificado en condiciones aereadas y deareadas a temperatura ambiente, esto no necesariamente tiene validez, bajo algunas otras condiciones, por ejemplo: en presencia de bacterias sulfato-reductoras, el criterio de potencial debe ser incrementado hasta -0.950 V vs Cu/CuSO₄. También, a temperaturas entre 40 y 60°C, no se puede reducir la velocidad de corrosión hasta un valor despreciable, aún a potenciales tan negativos como -1.025 V vs Cu/CuSO₄. También en electrolitos con diferentes valores de pH, han indicado que no puede ser obtenida una protección suficiente a un potencial de -0.850 V vs Cu/CuSO₄ en una disolución teniendo un pH de 3.5 bajo condiciones estáticas y de agitación.

En este sentido Hartt et al. [69] en 1989, recomendó que el potencial no debe exceder los -1000 mV vs Cu/CuSO₄ para evitar la formación de hidrógeno y la posible fragilización del acero. Otros autores conservan el límite de sobreprotección -900 mV vs Cu/CuSO₄ para acero de alta resistencia y -1100 mV vs Cu/CuSO₄ para acero ordinario.

En la *Tabla 9* se presenta el criterio de potenciales de protección del acero de refuerzo de acuerdo a las interpretaciones y conversiones reportadas en el libro *Cathodic Protection of Reinforcement in Concrete* [3], tomando como ER al electrodo cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO₄ o



“SCE” siglas en inglés) y al electrodo de plata-cloruro de plata saturado ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$), respectivamente [52].

<i>E vs. Cu/CuSO_4 (mV)</i>	<i>E vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ (mV)</i>	<i>Condición del acero de refuerzo.</i>
Entre -750 y -850	Entre -700 y -800	Protección parcial
Entre -850 y -1000	Entre -800 y -950	Protección efectiva
Entre -1000 y -1100	Entre -950 y -1050	Sobreprotección parcial
Mayor a -1100	Mayor a -1050	Alta sobreprotección

b) Criterios de cambio o desplazamiento del potencial: Los dos criterios de cambio de potencial de uso común están establecidos en el estándar NACE como sigue:

1.- “Un desplazamiento del potencial en sentido catódico de 300 mV, más negativo que el potencial de corrosión producido por la aplicación de la corriente de protección. El cambio de potencial es medido entre la superficie de la estructura y un electrodo de referencia. Este criterio de cambio de potencial no se aplica a estructuras en contacto con metales disimilares”.

2.- “Un desplazamiento del potencial en sentido catódico de 100 mV, más negativo que el potencial de corrosión medido entre la superficie de la estructura y un electrodo de referencia. Este desplazamiento del potencial de polarización se determina interrumpiendo la corriente de protección y midiendo el decaimiento de la polarización. Cuando la corriente es inicialmente interrumpida, un inmediato desplazamiento del potencial ocurrirá. Esta lectura de potencial después del inmediato desplazamiento será usada como la lectura base de la cual se medirá el decaimiento de la polarización”.

En suelos con altas resistividad, porosos y bien aireados, el acero puede exhibir potenciales de corrosión en el intervalo de -0.300 a -0.400 V y la polarización de la estructura de acero hasta el criterio de -0.850 V puede requerir grandes corrientes para la protección catódica con un correspondiente incremento en costo. No obstante es de gran interés, que la protección se alcanza con menos de -0.100 V de polarización.

La *Figura 17*, ilustra los potenciales típicos medidos con un electrodo de referencia sobre la superficie cuando se está ejecutando el ensayo de desplazamiento de -0.300 volts.

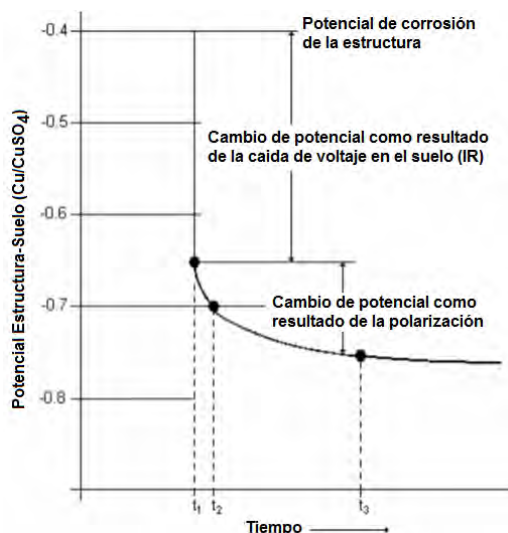


Figura 17. Típico cambio del potencial de una estructura enterrada con respecto al tiempo.

Cuando la corriente de protección catódica es aplicada a “ T_1 ” hay un inmediato desplazamiento del potencial hasta -0.650 V causado por la caída de voltaje en el suelo entre el electrodo de referencia y el metal. En un tiempo “ T_2 ”, a un potencial de -0.700 V, el criterio de -0.300 V está satisfecho aun cuando la polarización es únicamente de 0.050 V.

A un tiempo “ T_3 ”, el desplazamiento del potencial de polarización de -0.100 V es satisfecho. Este último criterio es más válido que el criterio del desplazamiento de -300 mV dado que esto se relaciona sólo con la polarización, y por definición la caída óhmica debe estar eliminada de la medición.

Debido al hecho de que no hay una justificación científica para el criterio de -300 mV, el cuál debe ser corregido por la caída óhmica en cualquier evento, y que el desplazamiento del potencial de polarización de 100 mV es un criterio perfectamente aceptable, es obvio que el criterio de -300 mV establecido en el estándar es tan insignificante como innecesario.

c) Criterio de E-log i: El criterio de potencial discutido en este punto es aplicado universalmente sin resolver las particulares circunstancias ambientales. No obstante, el criterio de E-log i proporciona un estándar más exacto, no sólo a causa de que el método es considerado científicamente fundamentado, sino también debido a que los ensayos deben ser realizados *in situ*, por lo tanto, se considera el efecto de las condiciones ambientales específicas. El criterio de E-log i en el estándar se establece como sigue:

“Un potencial entre la estructura-electrolito por lo menos tan negativo (catódico) como aquel originalmente establecido en el comienzo del segmento Tafel de la curva E-log i. Este potencial entre la estructura-electrolito será medido entre la superficie de la estructura y un electrodo de referencia contactados por el electrolito en la misma ubicación donde la medición del potencial es tomada para obtener la curva E-log i.

Este criterio se refiere a la curva que relaciona el potencial de la estructura a la corriente catódica aplicada (Figura 18), también conocida como curva Britton. El potencial al cual la curva de



potencial parte de la porción lineal de la curva (pendiente de Tafel) es considerada por el estándar como el criterio de potencial de protección ($E_{\text{protección}}$). La intersección de las dos líneas rectas extrapoladas desde las dos porciones de la curva E-log i , denota la mínima densidad de corriente requerida para la protección ($i_{\text{protección}}$).

En la obtención de datos de los ensayos, los potenciales medidos deben ser corregidos para el error de la caída óhmica por lo que sólo los potenciales de polarización son graficados, la corriente debe ser aplicada en escalones separados por incrementos de proporciones iguales. Para que el criterio del E-log i sea un estándar útil entonces, debe establecerse de manera que se reconozca como un criterio de corriente mínima y no como un criterio de potencial.

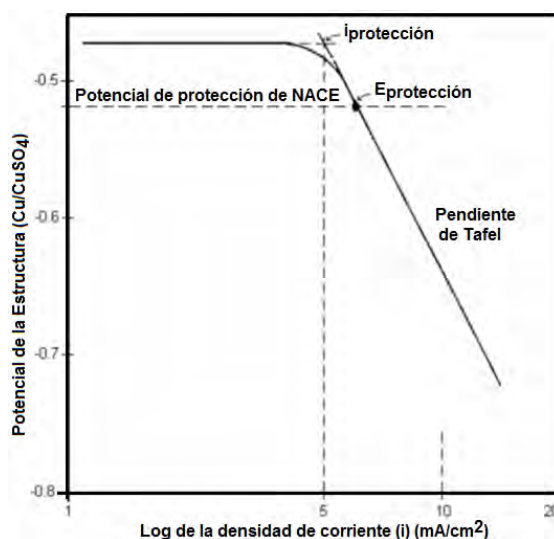


Figura 18. Curva E-log i para acero en contacto con agua conteniendo 500 ppm de sulfato de sodio.

d) Criterio de corriente de protección neta: Cuando el flujo de la corriente de corrosión de todos los sitios anódicos sobre la estructura al electrolito se hace cero por la aplicación de una corriente catódica, la corrosión se detiene. Este criterio se expresa en el estándar como:

“Una corriente de protección neta desde el electrolito hacia la superficie de la estructura, medida por una técnica de corriente en tierra aplicada a puntos predeterminados (anódicos) de descarga de corriente de la estructura”.

Este es un criterio absoluto en el sentido de que no puede haber corrosión cuando hay un flujo catódico neto de corriente a todos los sitios anódicos. Desafortunadamente, cuando las celdas de corrosión son pequeñas celdas de acción local, no hay un método práctico para medir el flujo de corriente neta, y, por lo tanto, este criterio no puede ser aplicado en la práctica aun cuando este fundamentalmente correcto.

En documentos como la Concrete Society Technical Report No. 37, 1991 indica un valor de densidad de corriente entre 10 y 20 mA/m² para el acero de refuerzo son recomendados. Otros autores [55,70] han demostrado que el requerimiento de densidad de corriente depende en gran medida del estado de corrosión antes de la protección catódica y generalmente relacionado a las condiciones ambientales de los alrededores del refuerzo.



Por ejemplo, si el concreto presenta sus características naturales de pH, presencia de cloruros, baja velocidad de difusión y nula actividad de corrosión del acero, entonces una muy pequeña densidad de corriente será suficiente para prevenir una corrosión en el futuro. En el caso contrario, recubrimiento del concreto pobre, temperatura, humedad, ambiente fluctuante con alto niveles de oxígeno y cloruros propiciarán un aumento en el requerimiento de densidad de corriente.

Una guía práctica, de la experiencia de investigadores se muestra en la *Tabla 10*. En ella se muestran criterios de la densidad de corriente requerida para la protección catódica efectiva del acero de refuerzo bajo varias condiciones de exposición [52].

i_p en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.	i_p en mA/m^2 .	Condición de exposición del acero de refuerzo.
0.01	0.1	Bajo suministro de oxígeno, alcalinidad alta, no corrosión.
0.1 y 0.3	1-3	Estructura expuesta, alcalinidad alta, no corrosión,
0.3 y 0.7	3-7	Baja corrosión, alto recubrimiento, buena calidad del concreto, alcalinidad alta, cloruros presente, humedad.
0.8 y 2.0	8-20	Corrosión por picadura y generalizada, pobre recubrimiento, pobre calidad del concreto, humedad y cloruros presentes.
3.0 y 5.0	30-50	Corrosión severa, pobre recubrimiento, alto contenido de oxígeno, humedad fluctuante, alto niveles de cloruros.

1.3.2. SOBREPOTECCIÓN

Se dice que una estructura sometida a protección catódica, en ocasiones, alguna parte de la misma está sobreprotegida cuando la densidad de corriente intercambiada en su superficie es mayor que la necesaria para una protección completa. En general, esta condición sucede cuando la protección catódica se efectúa mediante el sistema de corriente impresa.

Evidentemente la sobreprotección debe evitarse, tanto porque implica un consumo inútil de electricidad, un mayor consumo del ánodo, y especialmente, por el daño indirecto que puede provocar: ampollamiento y degradación del recubrimiento, debido a la generación de hidrógeno que propiciaría también la posibilidad de fragilización del acero. Por ejemplo, en agua de mar, cuando en la estructura que se quiere proteger se miden potenciales más negativos de -1150 mV vs. Cu/CuSO₄ saturado, es señal de una densidad de corriente demasiado elevada, por lo que pueden tener lugar efectos negativos como una alcalinización excesiva y el desprendimiento de hidrógeno.

A altas densidades de corriente tiene lugar la reducción del agua, según la ecuación 13:



lo cual explica lo anterior.



De hecho, en la superficie de la estructura protegida se obtienen valores de pH de alrededor de 11, debido a que la reacción que tiene lugar en la estructura protegida es la reducción del oxígeno:



En condiciones de sobreprotección, el pH aumenta provocando la corrosión de metales como el Al, Zn o Pb y sobre todo, el ampollamiento o degradación del recubrimiento.

La formación de ampollas en el recubrimiento se produce cuando localmente ocurre la generación de hidrógeno. De hecho, este gas se forma en algún defecto del recubrimiento que cubre la superficie metálica, ejerciendo una presión elevada que provoca el desprendimiento dejando la base metálica desprotegida.

1.3.3. EFECTO BENÉFICO INDUCIDO POR LA PROTECCIÓN CATÓDICA EN EL CONCRETO ARMADO

La protección catódica del acero de refuerzo es una técnica que proporciona un costo efectivo a largo plazo en el control de la corrosión del acero en concreto. La protección catódica ofrece otros efectos benéficos.

El proceso catódico produce un incremento de alcalinidad en la superficie del refuerzo (debido a la reducción del oxígeno y el agua, pero si el potencial es suficientemente negativo también podría ocurrir la generación de hidrógeno). En el interior del concreto, la corriente es transportada por iones proporcionalmente a su concentración y movilidad. Los iones positivos se mueven en la misma dirección de la corriente (del ánodo al cátodo), y los iones negativos en la dirección opuesta. De esta manera, en concreto contaminado por cloruros, la circulación de corriente resulta en una reducción del contenido de cloruros en la superficie de la armadura o en una reducción en el ingreso de cloruros al interior del concreto.

Estos efectos son benéficos porque promueven el incremento de la relación OH/Cl⁻ y así favorecer la pasivación del acero. Este método resulta apropiado cuando la corrosión es causada por contaminación por cloruros [3,52].

1.3.4. EFECTOS ADVERSOS INDUCIDOS POR LA PROTECCIÓN CATÓDICA EN EL CONCRETO ARMADO

La protección catódica tiene algunos efectos colaterales, que son perjudiciales para la durabilidad del concreto, los más importantes son:

a) Reacción álcali-sílice

La reacción álcali-sílice (ASR siglas en inglés) es una condición que se presenta en ciertos agregados silíceos que son susceptibles a la alcalinidad del concreto y reaccionan para formar un gel de sílice. El gel de sílice es un desecante utilizado en laboratorio de química y para proteger herramientas y equipos de la humedad. Cuando absorbe humedad aumenta su volumen, lo que daña internamente al



concreto cuando toma lugar con las partículas de agregados en la mezcla. La ASR se caracteriza por un mapa de grietas, donde se observa el gel como eflorescencia de color blanco.

Se sabe que la protección catódica promueve el transporte de iones álcali (sodio, potasio) hacia el acero de refuerzo cargado positivamente, lo que provoca una concentración local de álcalis. Esto afecta a concretos que contengan agregados susceptibles a la reacción álcali-sílice y ha sido demostrado en el laboratorio. Sin embargo, no hay evidencia que esta reacción haya sido causada o acelerada en una estructura de concreto armado como resultado de la protección catódica.

Para estudiar esta cuestión, en 1993 Bennett et al. [71,72], realizaron ensayos en concretos elaborados con áridos reactivos a los que sometieron a condiciones adversas: densidad de corriente 6 A/m^2 , carga total de 10.10^6 C/m^2 y una disolución de borato sódico 0.3 M , como electrolito exterior. Bajo estas condiciones se desencadenó la reacción árido-álcali, produciéndose el agrietamiento del concreto. Empleando como electrolito exterior una disolución 0.1 M de borato de litio, la reacción no se desencadenó por la formación de un silicato insoluble de litio muy poco propenso a la expansión.

En 1994, Manning, et al. [25] vieron que la ASR podía ser controlada con la aplicación de iones litio en el electrolito. Los cuales se mueven hacia el acero de refuerzo bajo la influencia del campo eléctrico. El litio se conoce por reducir o parar la ASR y ha resultado efectivo en pruebas de laboratorio.

b) Reducción de la adherencia entre el acero y el concreto

El descenso de la fuerza de enlace es causado por cambios en la composición de la matriz cementosa endurecida que ocurren por acción de la corriente aplicada, como es la gran acumulación de hidróxido alrededor del cátodo. Esto puede conducir a un debilitamiento de la matriz cementante y por tanto a una pérdida de enlace. Page et al. [73], en 1994 observaron que la concentración de SO_4^{2-} y Cl^- aumentó en la disolución de los poros alrededor del cátodo durante el paso de corriente (5 A/m^2 durante 12 semanas). De lo cual dedujeron que la estabilidad de los sulfatos y cloroaluminatos era debilitada por la alta concentración local de álcalis. Sugirieron también que la composición de la fase S-C-H era modificada por la presencia de iones Na^+ y K^+ .

A su vez, Bennett et al. [71,72], en 1993 observaron una desintegración de las fases que contienen azufre en el concreto causada por el aumento de la concentración de hidróxidos. El microscopio electrónico reveló un marcado aumento en la concentración total de sodio y azufre alrededor del refuerzo. También encontraron un significativo aumento en la porosidad de la pasta cementosa con una mayor proporción de poros entre 1 y $10 \mu\text{m}$ que en la pasta no polarizada.

Ihekwa et al. [74,75], en 1996 comprobaron que la aplicación de la EEC a concretos armados altera la adherencia entre concreto y acero. Se emplearon muestras con dos cantidades de cloruro (1.7 y 3.0% respecto a la masa de cemento) a las que se hizo pasar dos densidades de corriente (3.6×10^3 y $1.08 \times 10^6 \text{ C/m}^2$ respecto a la superficie de concreto) durante 8 semanas. La reducción en los valores de adherencia dependió de la densidad de corriente aplicada y de la cantidad de cloruros presentes en el concreto.



Vennesland et al. [76], en 1996 obtuvieron reducciones significativas en la tensión de adherencia (de hasta el 60%) durante un tratamiento de EEC empleando un rango de densidades de corriente entre 2×10^6 y 18×10^6 C/m² de superficie de acero. Sorprendentemente la tensión aumentó para la densidad de corriente de 36×10^6 C/m².

c) Daño en el acero por absorción de hidrógeno

Debido a la polarización negativa en el acero, se induce la formación de hidrógeno atómico en su superficie. Estos llegan difundir hacia el interior, disolviéndose en el hierro, uniéndose para formar gas hidrógeno, o se queda atrapado en las imperfecciones y huecos característicos de la red tridimensional de átomos de hierro. La acumulación de hidrógeno conlleva un efecto negativo debido a la presión que ejerce en las paredes de la red.

Cuando el acero es expuesto a medios con un pH mayor a 12 y protegido catódicamente, la generación de hidrógeno puede ocurrir en potenciales más negativos de -950 mV (vs SCE). Por tanto, para evitar el riesgo de fragilización del acero por hidrógeno es recomendable fijar un potencial límite inferior a -900 mV (vs SCE).

En 1993 Bennett et al. [19,72], analizaron el efecto de la generación de hidrógeno en el refuerzo, en las condiciones en que habitualmente se desarrolla la EEC. Ensayaron, a tracción con velocidad constante, barras de acero entalladas, que previamente habían sido sumergidas en una disolución de Ca(OH)₂ saturada y polarizada catódicamente. Observaron que con valores de densidad de corriente normalmente aplicada en la extracción electroquímica de cloruros (EEC), no se observó influencia significativa en la carga última de ruptura del acero. Sin embargo, se produjo una reducción en la elongación de ruptura al 80% del correspondiente a las muestras que no habían sido polarizadas. Aparentemente, se había absorbido el suficiente hidrógeno como para poder cambiar las propiedades mecánicas del acero, sin embargo, ensayos posteriores mostraron rápida restauración de la ductilidad (hasta valores del 90%), cuando se cortó la corriente. En base a los resultados anteriores podría pensarse en una rápida liberación del hidrógeno absorbido por el acero. Así, mientras que el flujo de corriente no había tenido influencia en la resistencia, sí la tuvo en las propiedades mecánicas del acero de refuerzo, esto obliga a reducir al máximo las cargas dinámicas durante el tratamiento.

De todas formas, los autores concluyeron que la densidad de corriente y carga habitualmente recomendadas para la extracción electroquímica de cloruros no tenían un efecto negativo sobre el acero.

1.3.5. EL TERMOROCIADO

El Termorociado es un procedimiento de alta tecnología para la creación de recubrimientos superficiales funcionales: materiales específicos para exigencias puntuales. El proceso involucra la proyección de partículas de material fundidas contra un material base. Estas partículas son disparadas a velocidades superiores al sonido, se incrustan adhiriéndose al sustrato y entre ellas conformando así un recubrimiento denso fuertemente adherido al material base y con una dureza generalmente mayor al mismo material base (Figura 19) [77].



Figura 19. Aplicación metálica por termorociado.

1.3.5.1. Recubrimientos Anódicos

Los metales anódicos comúnmente usados son cadmio, zinc y aluminio. Sin embargo, el zinc y el aluminio son los más usados para la protección del hierro y acero contra la corrosión, debido a que cadmio presenta un alto costo y su toxicidad limita su aplicación.

El Zinc es usado al 99.9% de pureza y no sufre contaminación al ser termorociado y el Aluminio también es usado al 99.00% de pureza. El zinc termorociado es mucho más puro que el aplicado por inmersión galvánica, dado que el níquel utilizado en el galvanizado recoge impureza de hierro. Recubrimientos con zinc tan delgados como 25 micrones son totalmente prácticos para cualquier condición atmosférica, aunque espesores mayores son utilizados por la mayor vida útil que provee.

Aluminio y Zinc son los metales más recomendados para la protección contra la corrosión atmosférica e inmersión en agua salada del hierro y el acero. Para la protección de componentes tomando en comparación costos de métodos como la pintura o el cromado; recubrimientos delgados de zinc son utilizados por su menor costo. El zinc en espesores de 25 micrones provee una excelente protección para piezas pequeñas como tuercas, pernos, etc., los cuales pueden ser preparados y termorociados rápidamente. En el caso del aluminio, este es más económico que el zinc, pero requiere una mayor preparación de la superficie a recubrir, por lo que en caso de carecer de facilidades de abrasión por chorro de arena y necesitar un recubrimiento con poco espesor, se sugiere utilizar zinc. Por otra parte, el zinc posee un potencial electro-lítico mayor al aluminio y ofrece una mejor protección en lugares de difícil acceso o imperfecciones de la superficie.

1.3.5.2. Principios de Operación

El material en forma de alambre se alimenta continuamente a un equipo en el cual pasa a través de una cámara de combustión de oxígeno-acetileno en el cual el material se funde y atomiza, mediante aire comprimido. El material se proyecta a elevada velocidad disparado sobre la superficie a reconstruir, la cual ha sido previamente preparada mediante una limpieza química y mecánica (*Figura 20*).



Figura 20. Esquema de los dispositivos de aplicación de termorociado con alambre de zinc.



1.4. TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE DURABILIDAD DEL CONCRETO ARMADO

1.4.1. Frente de carbonatación

La carbonatación es un proceso de neutralización de los productos alcalinos del concreto, como el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 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 (CO_2) presente en la atmósfera. La carbonatación es un proceso lento que ocurre en el concreto, donde el hidróxido cálcico del cemento reacciona con el dióxido de carbono del aire formando carbonato cálcico, ecuación 6.

Esta reacción provoca una pérdida del pH natural del concreto (pH de 12.5 a 13.5) el cual protege al acero de refuerzo embebido contra la corrosión. Esta protección se logra por la formación de una capa de óxido pasivo sobre la superficie del acero que permanece estable en el ambiente altamente alcalino. Esta capa pasiva es atacada por los cloruros cuando alcanzan el acero de refuerzo en estructuras expuestas a sales descongelantes y/o ambientes marinos.

Cuando progresa la carbonatación hacia el interior del concreto y alcanza refuerzo, según el diagrama del Pourbaix para el hierro, *figura 4*, la capa de óxido protectora y pasivadora deja de ser estable. A este nivel de pH (por debajo de 9.5), es posible que empiece la corrosión, resultando finalmente en el agrietamiento y astillamiento del concreto. Aunque la difusión del dióxido de carbono a través de los poros de concreto pueda requerir años antes de que ocurra el daño por corrosión, puede ser devastadora y muy costosa de reparar.

Una vez que la corrosión se ha iniciado, se debe recurrir a métodos curativos. Lo normal es quitar todo el hormigón estropeado que ya no es protector, limpiar y tratar las estructuras así descubiertas, y reconstruir el perfil inicial por medio de morteros de reparación especialmente creados para este uso.

Otros métodos tienen por fin el controlar la corrosión de las estructuras desde la superficie del hormigón, métodos electroquímicos e inhibidores de corrosión. A excepción de la corrosión causada por cloruros, se acepta generalmente, que la carbonatación del concreto es la causa más frecuente de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.

Afortunadamente para los propietarios, especificadores y contratistas, la carbonatación es una condición relativamente sencilla de identificar y diagnosticar. La manera más fácil de detectar la carbonatación en una estructura es romper un pedazo de concreto (preferentemente cerca de un borde) en donde se sospeche que hay carbonatación, aunque lo más recomendable es extraer núcleos de concreto. Después de soplar todo el polvo residual de la muestra o del sustrato, se aplica una solución de fenolftaleína sobre el concreto (*Figura 21*). Las áreas carbonatadas del concreto no cambiarán de color, mientras que las áreas con un pH mayor de 8.2 a 9.8 adquirirán un color rosado brillante. Este cambio apreciable de color muestra que tan profundamente progresa el "frente de carbonatación" dentro del concreto. Existen otros métodos y otros indicadores para detectar la carbonatación, pero éste es el método más fácil y común de detección [30].

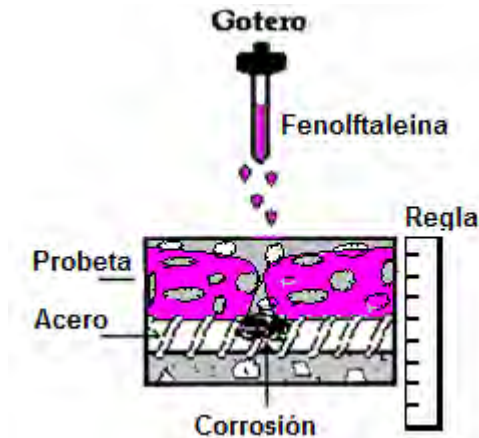


Figura 21. Carbonatación presente en el interior de la muestra de concreto.

La norma UNE-112-011 [78] describe un método de ensayo que determina la profundidad de carbonatación en concretos endurecidos, mediante soluciones indicadoras. Se utiliza como indicador una disolución de fenolftaleína al 1% disuelta en alcohol etílico al 70%. Las medidas se realizan entre 15 y 30 minutos después de aplicar el indicador. Se anotan las penetraciones media, máxima y mínima, y se mide preferentemente en las zonas donde exista árido de pequeño tamaño. Otro ensayo que se recomienda es el procedimiento de RILEM CPC-18 [79], que se centra en evaluar la resistencia a la penetración por carbonatación de probetas de concreto, en las que se efectúa el ensayo a los 7, 28, 90, 180 días, 1, 1.5, 2 y 3 años después de la primera exposición al CO_2 .

En los casos en que no quede clara la determinación de la capa carbonatada es necesario realizar exámenes petrográficos. Los resultados de la fenolftaleína no son confiables cuando el cambio de coloración no se produce rápidamente (en 30 segundos) o si la coloración rosa se difunde con el tiempo [80].

La fenolftaleína es indicador útil para el rango de pH entre 8.2 y 9.8, sin embargo, la corrosión se produce en un intervalo de pH entre 11 y 11.5, y a este umbral de pH la corrosión puede ser mayor si hay un alto contenido de cloruros. A partir de un estudio experimental en el que se evaluó la distribución de pH en 5 puentes de Corea empleando 4 indicadores: fenolftaleína, tímoltaleína (pH entre 9.3 y 10.5), alizarín amarillo R (pH entre 10.2 y 12.2) y tropaeolín O (pH entre 11.1 y 12.7), se concluyó que se podía considerar que el frente de carbonatación se encuentra entre 3.6 y 8.3 mm más profundo que lo que indica la fenolftaleína. Por tanto, la profundidad efectiva de carbonatación se puede obtener como la profundidad de carbonatación indicada por la fenolftaleína más 6 mm (valor medio entre 3.6 y 8.3 mm) [81].

1.4.2. Medida del potencial de media celda (ASTM 876–91-10)

La medida del potencial de corrosión del acero de refuerzo consiste en determinar la diferencia de potencial electroquímico entre el acero de las armaduras y un electrodo de referencia que se coloca en la superficie del concreto u hormigón (Figura 22).

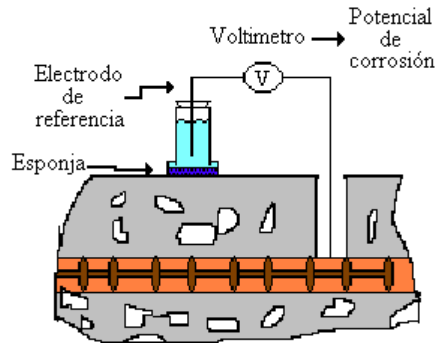


Figura 22. Esquema de la medición del potencial de corrosión.

Esta técnica se encuentra establecido por la Norma ASTM C 876–91-10 [82]. La *Tabla 11* presenta el criterio para interpretar los potenciales del acero de refuerzo embebido en concreto propuesto por esta norma, tomando como base el diagrama de Pourbaix y otras interpretaciones y conversiones indicados por Berkely y Pathmanaban [3], tomando como electrodo de referencia (ER) al electrodo de cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO₄ o “SCE” siglas en ingles) y al electrodo de plata-cloruro de plata saturado (Ag/AgCl_{sat}), respectivamente [30].

Tabla 11. Criterio para medir el potencial de corrosión del acero de refuerzo en concreto.		
<i>E vs. Cu/CuSO₄ (mV)</i>	<i>E vs. Ag/AgCl_{sat} (mV)</i>	<i>Condición del acero de refuerzo.</i>
Mayor a -200	Mayor a -150	Pasivo
Entre -200 y -350	Entre -150 y -300	Incierto
Entre -350 y -500	Entre -300 y -450	Corrosión Alta (Activa)
Entre -500 y -700	Entre -450 y -750	Corrosión Severa (Activa)

Es un procedimiento sencillo aunque de difícil interpretación, debido a que el concreto por sí mismo está sujeto a diferentes variables tales como el pH, el contenido de sales, humedad y temperatura, entre otros. A continuación se presentan los principales factores que intervienen en la medición del potencial y que pueden causar errores de medición:

- 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 hasta de 100 a 200 mV por lo que se recomienda humedecer en forma homogénea la superficie de concreto. Si el potencial medido en el punto de ensayo no cambia a más de ± 20 mV en un periodo de 5 minutos, el concreto está suficientemente húmedo, de lo contrario requiere volver a humedecer.
- La falta de oxígeno cerca del acero, como en el caso de estructuras sumergidas o enterradas dará potenciales más negativos sin que eso constituya riesgo de corrosión, ya que en realidad una menor oferta de oxígeno implica menores velocidades de corrosión que cuando está bien aireada.
- La presencia de fisuras o grietas en el concreto puede provocar corrosión localizada. Además, que los potenciales medidos pueden ser erróneos debido a la variación de la resistividad.



El potencial de corrosión no cuantifica la proporción del metal que se corroe por unidad de área. Por ello estos valores no deben considerarse más que como valores orientativos y de validez estrictamente cualitativas, sin que se pueda establecer de una forma general y para cualquier condición de exposición una relación constante entre el potencial de corrosión y la cinética del proceso,

1.4.3. Microscopía 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) utiliza electrones para iluminar un objeto, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de un televisor. Dado que los electrones tienen una longitud de onda menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 angstroms (1 angstrom equivale a 0,000000001 metros). La longitud de onda de los electrones que utilizan 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 [41].

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 nítida y separadamente dos objetos próximos entre sí. El poder de resolución de un microscopio de barrido convencional es de aproximadamente 35 a 45 angstroms; 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 nítidamente 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; 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 carbono o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y 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.

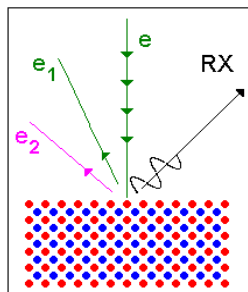


Figura 23. Bombardeo de un haz de electrones e sobre una muestra.

En la *Figura 23* 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.

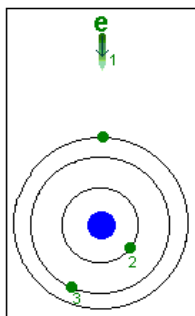


Figura 24. Representación del proceso físico, mediante el cual se produce e_1 , e_2 y **RX**.

La *Figura 24* 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.

1.4.4. Difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde unos 10 nm hasta 0,001 nm. 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 [41].

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 cristal, 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 se pueden fotografiar y analizar para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal. 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 dispersados (scattering) regularmente espaciados. La longitud de onda de 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 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 (15) que se expresa:



$$\eta \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (15)$$

Dónde: λ es la longitud de onda, correspondiente al ánodo utilizado, en este caso cobre. El ángulo θ 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.

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil, que proporciona información 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 es posible los estudios de: identificación de compuestos y fases, análisis cuantitativo de fases, y determinación de estructura cristalinas. 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 en la estructura cristalina.



CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS DE CONCRETO REFORZADO

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 [83,84].

<i>Tabla 12. Composición química del cemento Portland Tipo I (% en peso de cemento).</i>	
SiO ₂	21,30
Al ₂ O ₃	4,67
Fe ₂ O ₃	4,19
CaO	64,98
K ₂ O	0,16 (3,5 % máx.)
SO ₃	2,62
Ca	1,48
MgO	0,83 (5 % máx.)
C ₃ S	52,00
C ₂ S	22,00
C ₃ A	5,00
C ₄ AF	13,00 (3 % máx.)
Ignición	1,50
Sólidos insolubles	0,47 (0,75 % máx.)

Se utilizaron agregados característicos de la península de Yucatán los cuales son predominantemente “calcáreos”, tanto para el agregado grueso (grava), como el fino (polvo de piedra).

Se fabricaron dos series de 15 vigas de concreto armado en el Laboratorio de Materiales y Concreto del Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche, de acuerdo a las siguientes especificaciones presentes en la *Tabla 13* [85]. Los especímenes fueron fabricados con sección cuadrangular de 20 x 20 x100 cm de longitud, (*Figura 25*). Una serie fue fabricada con agua corriente proveniente de la red doméstica y la otra con 3.5% en peso de cloruro de sodio adicionado en el agua de amasado a una misma relación agua/cemento 0.65.

<i>Tabla 13. Características de la mezcla de las vigas de concreto armado.</i>					
Vigas	Cemento (kg/m ³)=16%	Agregado fino (kg/m ³)=36.5%	Agregado grueso (kg/m ³)=34%	Agua (kg/m ³)=10%	NaCl (g/lt)=3.5%
15	187.5	450	412.5	123.75	35
15	187.5	450	412.5	123.75	0

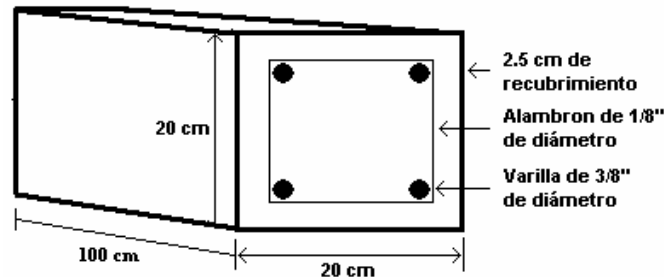


Figura 25. Representación esquemática de vigas de ensayo.

Una vez desmoldadas las vigas se curaron por 28 días en una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (norma NOM-C-159-85, [86]). También tomaron mediciones del potencial de media celda del acero de refuerzo durante este periodo, aplicando la norma ASTM C-876-91 [82].

2.2. POLARIZACIÓN ANÓDICA

Una vez terminado el proceso de curado, las vigas fueron inmersas en pilas con agua de mar donde se elaboró un dispositivo eléctrico en serie por la cual se aplicó una densidad de corriente anódica de $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al acero de refuerzo con la finalidad de asegurar una condición de corrosión homogénea sobre toda la superficie del acero de refuerzo. La densidad de corriente se calculó conociendo el área del acero de cada viga, la cual corresponde aproximadamente a $1,500 \text{ cm}^2$. El criterio para determinar la velocidad de corrosión se tomó del libro DURAR y lo propuestos por otros investigadores, que indican que cuando la densidad de corriente es mayor a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ la probabilidad de corrosión del acero es alta [30,87,88]. La respuesta del sistema se evaluó midiendo el potencial de corrosión del acero de refuerzo respecto al electrodo de plata/cloruro de plata saturado. Las Figuras 26a y 26b muestran la aplicación de la corriente anódica sobre la armadura.

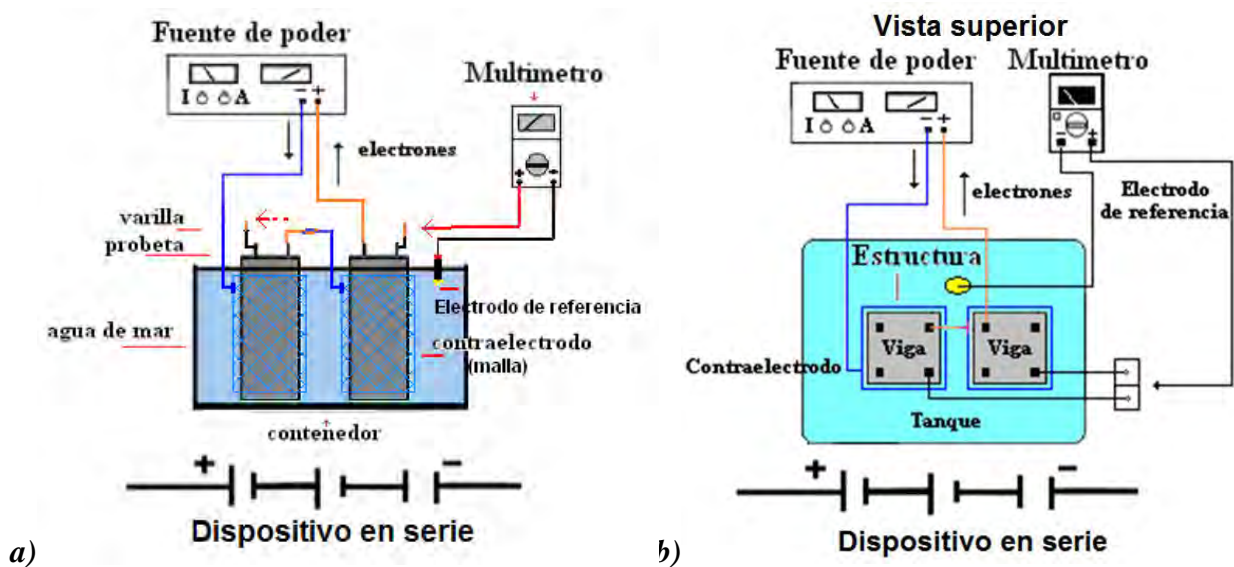


Figura 26. Representación de la polarización anódica. a) Vista lateral. b) Vista superior.



2.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO DE REFUERZO

Una vez realizado el pre-dañado por corrosión del acero de refuerzo, posteriormente se distribuyeron las vigas o especímenes de concreto armado para el desarrollo experimental tal y como se presenta en la *Tabla 14*.

<i>Tabla 14. Relación de vigas de concreto.</i>					
Total Vigas	PC por termorociado de zinc.		PC por corriente impresa.	Exposición a inmersión en agua de mar.	Cloruro de sodio (g/l)
	4 caras recubiertas	3 caras recubiertas			
15	4	3	4	4	35
15	4	3	4	4	0

2.3.1. Exposición natural en agua de mar

Para evaluar la agresividad del medio de exposición, se tomaron 4 vigas de cada serie las cuales fueron expuestas sin protección catódica a inmersión natural en agua de mar (INM), que servirán de testigos respecto a los dos sistemas de protección catódica propuestos: la de corriente impresa y en particular para la del ánodo de sacrificio por termorociado de zinc, (*Tabla 14*).

2.3.2. Protección catódica por ánodo de sacrificio: rociado térmico de zinc

Para evaluar el sistema de protección catódica de ánodo de sacrificio (PCAS) por termorociado de zinc se tomaron 4 vigas a las cuales se le imprimió el zinc sobre las 4 caras de las vigas y para medir el funcionamiento puntual de la protección del refuerzo se imprimió parcialmente con zinc 3 vigas de cada serie dejando un cara libre, (*Tabla 14*).

Para aplicar el zinc se limpió el área destinada al rociado térmico con ayuda de un proceso de “sandblaseado” que consiste en un lavado con chorro de arena a presión, el cual permite librar de impurezas, grasas, tierra o alguna otra imperfección que impida la fijación del recubrimiento en el sustrato, (*Figura 27*).



Figura 27. Limpieza con chorro de arena y aplicación del rociado térmico de Zinc.



El zinc se aplicó mediante un sistema de recubrimiento por proyección térmica por combustión (*Figura 20*). El recubrimiento superficial de zinc que se aplicó fue de aproximadamente un espesor de 400 a 800 micrómetros sobre la superficie del concreto. Para la implementación de éste método es necesario contar con estrictos niveles de seguridad, debido a que el gas acetileno, indispensable para la reacción de combustión, es de naturaleza explosiva. El termorociado se aplicó a 40 cm de la parte superior de las vigas como se aprecia en la *Figura 28*. Cabe señalar que la aplicación de este sistema provee una protección catódica aproximada entre 8 y 16 años [4].

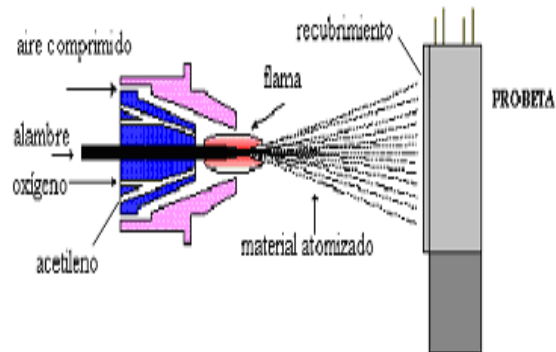


Figura 28. Representación del rociado térmico de zinc.

Se previó usar sales de litio (LiBr) en las vigas con termorociado de zinc con la finalidad de favorecer la retención de humedad aprovechando sus propiedades higroscópicas, los cuales han demostrado dar buenos resultados en otros estudios para reducir la resistividad del concreto [3,17,22].

Las vigas fueron parcialmente inmersas en agua de mar y posteriormente la protección galvánica se puso en funcionamiento conectando el ánodo de zinc con al acero a proteger. La respuesta del sistema se evaluó midiendo el potencial de media celda del acero refuerzo y del zinc respecto al electrodo de plata/cloruro de plata saturado, (*Figura 29*). El consumo de corriente se midió colocando una resistencia de precisión de 10 Ohms entre la varilla de acero y la terminal conectada al ánodo de zinc por termorociado, (*Figura 30*).

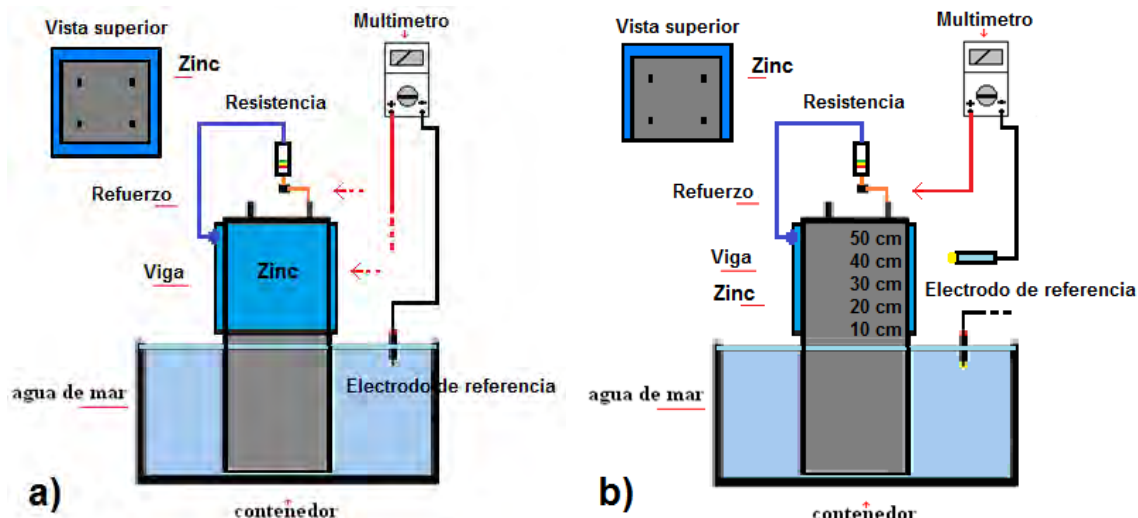


Figura 29. Esquema de medición del potencial de media celda en la varilla y en el zinc. a) Vigas completamente recubiertas con metalizado de zinc y b) con una cara sin metalizado de zinc.

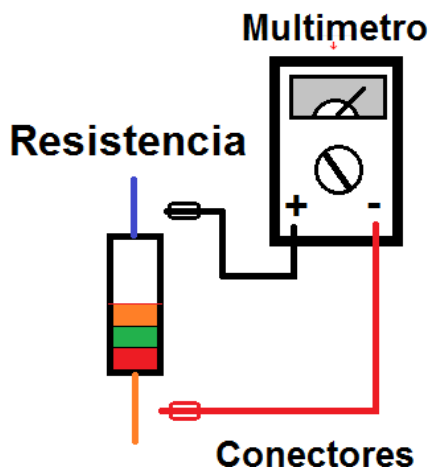


Figura 30. Esquema de la medición del consumo de corriente en vigas de concreto armado sometidas a protección catódica.

2.3.3. Protección catódica por corriente impresa

En este sistema de protección, una fuente de energía continua suministró la corriente necesaria para lograr un potencial de protección en el acero de refuerzo. En este caso particular el sistema necesitó de un seguimiento operacional, especialmente de una inspección periódica del equipo de suministro de corriente. En general, la desventaja principal es que el costo de mantenimiento es mayor que el de un sistema de ánodos galvánicos diseñada para una vida útil larga.

Para evaluar el sistema de protección catódica por corriente impresa (CI) se tomaron 4 vigas de concreto armado de cada serie (Tabla 14). Se elaboraron piscinas que se llenaron con agua de mar y en las vigas se armaron conexiones eléctricas en paralelo. Las vigas fueron inmersas parcialmente en agua de mar y se aplicó corriente hasta alcanzar y mantener un potencial de -950 mV respecto al electrodo de plata/cloruro de plata saturado. El paso de corriente se realizó conectando el polo negativo de la



fuelle de poder al acero a proteger y el polo positivo se conectó a una malla de hierro como electrodo auxiliar. La respuesta del sistema se evaluó midiendo el potencial de media celda del acero de refuerzo respecto al electrodo de plata/cloruro de plata saturado, como se indica en la *Figura 31*. El consumo de corriente se midió colocando una resistencia de 10 Ohm entre la varilla de acero y la terminal negativa conectada a la fuente de poder, (*Figura 30*) [3,4,44].

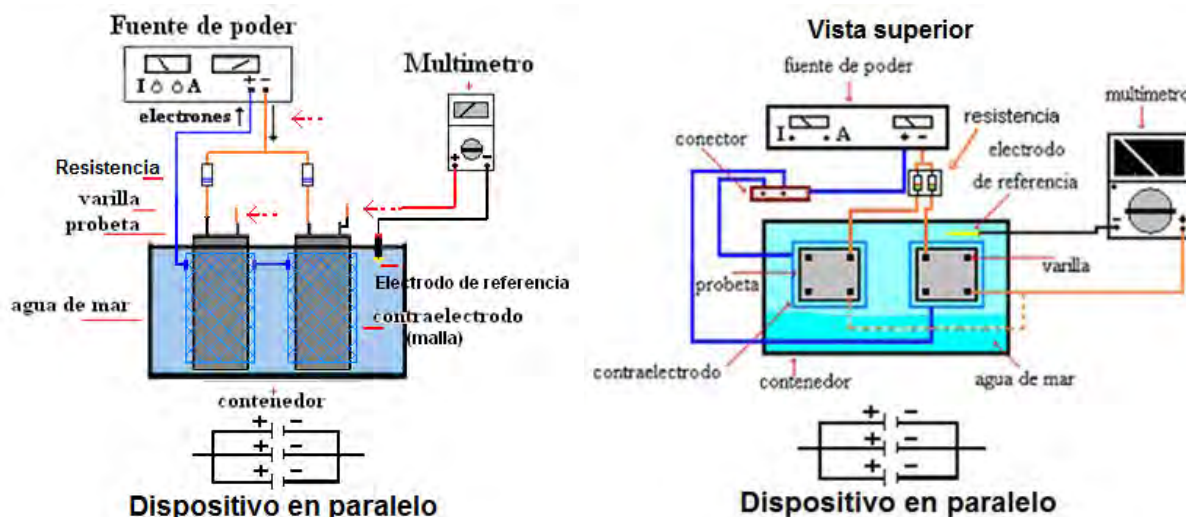


Figura 31. Sistema de protección catódica por corriente impresa.

Desde el punto de vista termodinámico, la protección catódica se basa en la existencia de un potencial particular. En el diagrama E vs. pH diagrama de Pourbaix del hierro, (*Figura 4*), se puede observar perfectamente zonas delimitadas que corresponden a la corrosión, inmunidad y pasividad del acero. Bajo condiciones que propicien la corrosión del acero, teóricamente se puede llevar el acero hacia condiciones donde se mantenga inmune aplicando una corriente hasta que el potencial de electrodo alcance a un valor más negativo de -0.62 V con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno, que equivale a -0.80 V con respecto al $Ag/AgCl_{sat}$ [4].

La corriente consumida para alcanzar el mencionado nivel de potencial de electrodo del acero embebido en concreto se determinó aplicando la ley de Ohm (ecuación 16) donde el potencial se obtuvo de la medición entre la terminal de la resistencia conectada a la fuente de poder y la terminal conectada a la varilla de acero; y el valor de la resistencia se obtuvo de un dispositivo electrónico de precisión con un valor de 10 ohms (*Figura 30*).

$$I = \frac{E}{R} \quad (16)$$

Donde: I = flujo de corriente (A).
E = potencial (V).
R = resistencia (Ohms).

De este modo, se obtuvo la corriente que circula entre la fuente de suministro de electrones y el acero de refuerzo. Para convertir la corriente en la unidad de densidad de corriente del acero de refuerzo se dividió con el área del acero embebido en el concreto de las vigas en estudio ($1,500 \text{ cm}^2$).



2.4. ESTUDIO QUÍMICO DEL CONCRETO

2.4.1. Determinación de la profundidad de carbonatación

El avance o frente de carbonatación se analizó mediante el método de la vía húmeda utilizando como indicadores ácido-base la fenolftaleína y timolftaleína [30,78,79]. 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 incolora a azul.

Para esta prueba se extrajeron 3 núcleos por viga utilizando una extractora de corazones (*Figura 32*). Este procedimiento se realizó en 4 periodos de seis meses (6, 12, 18, 24), durante los 2 años que duro el estudio en vigas sometidas a protección catódica (AS y CI) y vigas testigos sin protección catódica (INM).



Figura 32. Proceso de extracción de corazón del concreto armado.

Una vez obtenido los núcleos de concreto se realizó la medición en un tiempo no mayor a 15 minutos, debido a la rápida reacción de los componentes alcalinos del concreto con el CO_2 del ambiente. Una vez preparada la muestra inmediatamente se aplicó el indicador ácido-base, distribuyéndolo en forma uniforme sobre el corte lateral iniciando del extremo o parte superficial expuesto al ambiente y con una regla se midió el avance de carbonatación (*Figura 33*). Un concreto de buena calidad se observa el color característico del indicador y en caso contrario ausencia de color, relacionado a la degradación del concreto por el CO_2 .



Figura 33. Aplicación de solución indicadora para determinación del avance del frente de carbonatación.



Durante este proceso se realizó un registro fotográfico del estado físico del concreto y de la interfase concreto-acero, para llevar control visual tanto de la carbonatación como el proceso de corrosión de la varilla.

2.5. EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL

2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Rayos por Energía Dispersiva (SEM-EDAX)

En este estudio se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-5600-LV bimodal de alto y bajo vacío, (*Figura 34*). 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 34. Microscopio electrónico de barrido.

El estudio se realizó sobre rodajas cortadas perpendicularmente a la superficie de los núcleos a una profundidad de 2.5 cm después de la varilla. Estas se cortarían en seco con un arco de segueta o cortadora de disco de diamante. Las muestras fueron secadas y guardadas dentro de un desecador hasta ser sometido al análisis de SEM-EDAX (*Figura 35*).



Figura 35. Preparación de muestra para análisis de SEM.

Se obtuvieron micrografías de la interfase concreto-acero con imágenes hasta 500X, para identificar de acuerdo a la literatura microestructuras características de los componentes del concreto armado y también determinar el porcentaje de los principales elementos que componen el concreto armado: carbono, oxígeno, calcio, magnesio, silicio, sodio y potasio.



2.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

En este caso el equipo que se utilizó fue un Difractómetro marca Siemens modelo 5000, el cual se presenta en la *Figura 36*.



Figura 36. Difractómetro.

El estudio se realizó sobre muestras de concreto pulverizadas tomadas de la interfase concreto-acero de refuerzo y de la interfase zinc-concreto. Una vez obtenidos los polvos, estos se colocaron en un desecador donde permanecieron hasta el momento del análisis por DRX. El análisis del concreto consistió en determinar los principales compuestos presentes en el concreto y relacionar su presencia con los tipos de exposición y sistemas de protección catódica en estudio y su influencia en la degradación del concreto.



CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CURADO

En la *Tabla 15* se presentan los símbolos que representa la condición del acero para analizar los resultados obtenidos de potenciales de corrosión de acuerdo criterio propuesto en la *Tabla 11*, tomando como electrodo de referencia al electrodo de plata-cloruro de plata saturado ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$) [4,52,82].

Tabla 15. Criterio para medir el potencial de corrosión del acero de refuerzo en concreto.		
Condición del acero de refuerzo.	Símbolo.	E vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ (mV)
Pasiva	CP	Mayor a -150
Incierta	CI	Entre -150 y -300
Corrosión Alta (Activa)	CA	Entre -300 y -450
Corrosión Severa (Activa)	CA	Entre -450 y -700

En la *Figura 37* se presentan los resultados promedios del potencial de media celda del acero de refuerzo en donde se comparan vigas de concreto elaboradas sin cloruros (0% NaCl) y con cloruros (3.5% NaCl) adicionados al agua de amasado, durante 28 días de curado.

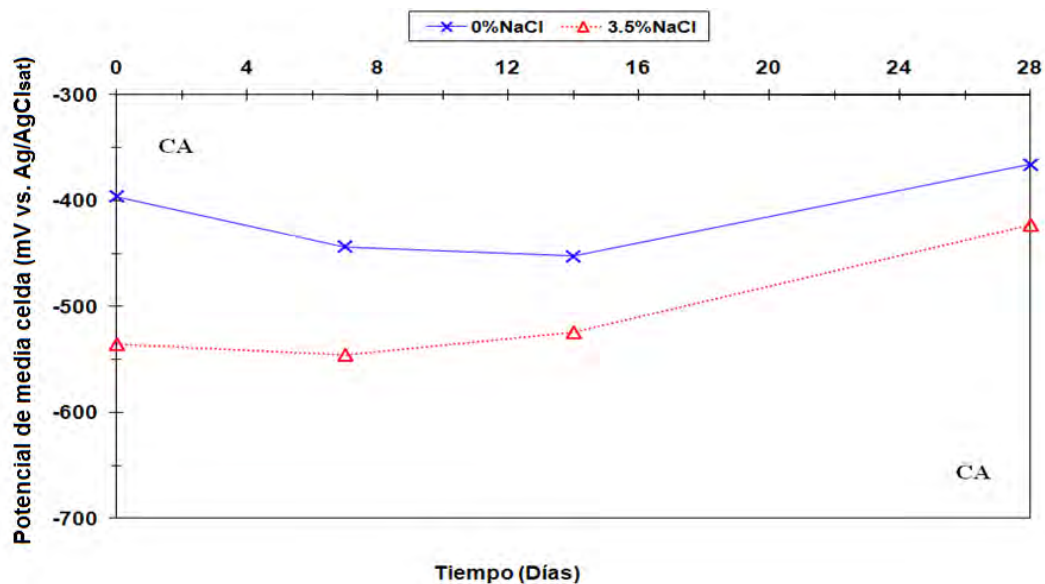


Figura 37. Potencial del acero de refuerzo vs. tiempo, en vigas de concreto durante el proceso de curado.

Durante el proceso de curado se observa al comparar los resultados de los potenciales de media celda de las vigas sin y con adición de NaCl (*Figura 37*), los valores del potencial obtenidos se encuentran dentro del intervalo de -350 mV y -550 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. Estos valores indican que durante los 28 días de curado el potencial del acero de refuerzo en ambas series de probetas se mantuvieron dentro de la zona “CA”, de acuerdo a los símbolos propuestos en la *Tabla 15* corresponde a valores entre -300 mV y -700 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ que corresponden a una condición activa en el refuerzo (corrosión alta y severa).



No obstante, aun cuando los valores de potencial en ambos tipos de probetas bajo estudio presentaron un mismo comportamiento, se observa que para las vigas de concreto con adición de 3.5 % de NaCl en el agua de amasado los valores de potencial obtenidos son más negativos que la de las vigas sin adición, respuesta relacionada a la acción de los iones cloruros ya presentes en la pasta del concreto.

Por otro lado, el proveer un medio alcalino durante el proceso de curado no favoreció llevar los valores de potencial a niveles de pasividad del acero de refuerzo durante los 28 días propuestos, que corresponden a potenciales más positivos de -150 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$; aun así se observó la tendencia a los 28 días de incrementar el potencial del acero de refuerzo a valores menos negativos dentro de los niveles de gran actividad de corrosión, sin lograr alcanzar por lo menos los niveles de actividad incierta. Este comportamiento se relaciona a la acción del medio de inmersión en agua y a la agresividad de los iones cloruros.

3.2. POLARIZACIÓN ANÓDICA

El propósito de aplicar una corriente anódica a las vigas fue para propiciar una corrosión uniforme sobre toda la superficie del acero de refuerzo procedimiento que se ilustra en la *Figura 26*. Por otro lado, la desventaja al estar las vigas de concreto armado inmersas en agua de mar es que la polarización anódica favorece la migración de iones cloruro hacia la interfase concreto-acero de refuerzo.

En la *Figura 38* se presentan los resultados promedio del potencial de media celda del acero de refuerzo en donde se comparan vigas de concreto elaboradas sin (0%) y con (3.5%) adición de NaCl en el agua de amasado, durante 28 días de polarización anódica o pre-dañado esto se realizó después del tiempo de curado.

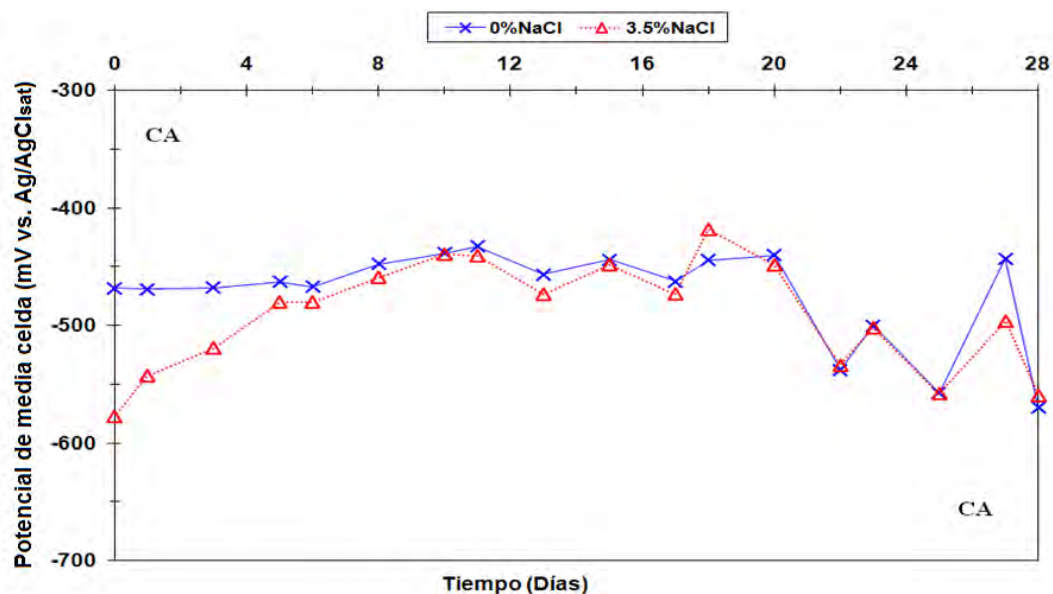


Figura 38. Potencial del acero de refuerzo vs. tiempo, en vigas de concreto durante la polarización anódica.



Durante la polarización anódica se observa al comparar los resultados de las vigas sin y con adición de NaCl los potenciales se encuentran dentro de la zona “CA” que indica que el acero de refuerzo presenta una condición activa (corrosión alta y severa) de acuerdo al criterio mostrado en la *Tabla 15*.

Los resultados obtenidos están relacionados a potenciales del refuerzo en vigas expuestas a inmersión en agua y a la presencia de iones cloruros, sin embargo, se cumplió con el objetivo propuesto de pre-corrosión del acero debido a que el comportamiento electroquímico en ambas variables tendió a igualarse a partir del quinto día y se mantuvo hasta los 28 días. Durante este proceso no se observó efecto sobre el contenido de cloruro de sodio adicionado en el agua de amasado como respuesta a la polarización anódica.

3.3. FRENTE DE CARBONATACIÓN

En las *Figuras 39, 40 y 41* se presentan el registro fotográfico del frente de carbonatación en el concreto a 6, 12, 18 y 24 meses de exposición, en donde se comparan vigas elaboradas con y sin adición de NaCl en el agua de amasado, durante 2 años de exposición y sometidas a protección catódica con ánodos de sacrificio de zinc termorociado (PCAS), con corriente impresa (PCCI) y sin protección catódica expuestas solamente a inmersión en agua de mar (INM), respectivamente.

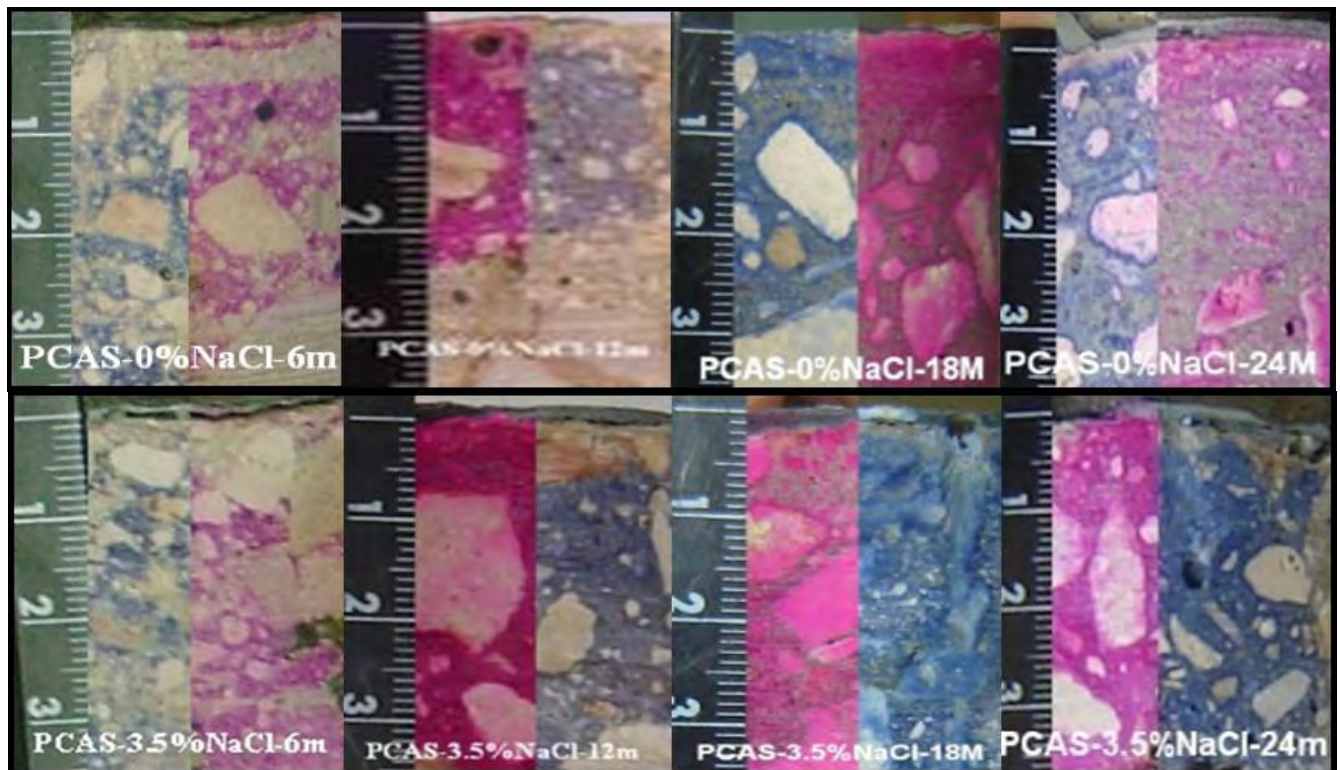


Figura 39. Frente de carbonatación en función del tiempo en vigas de concreto sin y con adición de NaCl sometidas a PCAS.

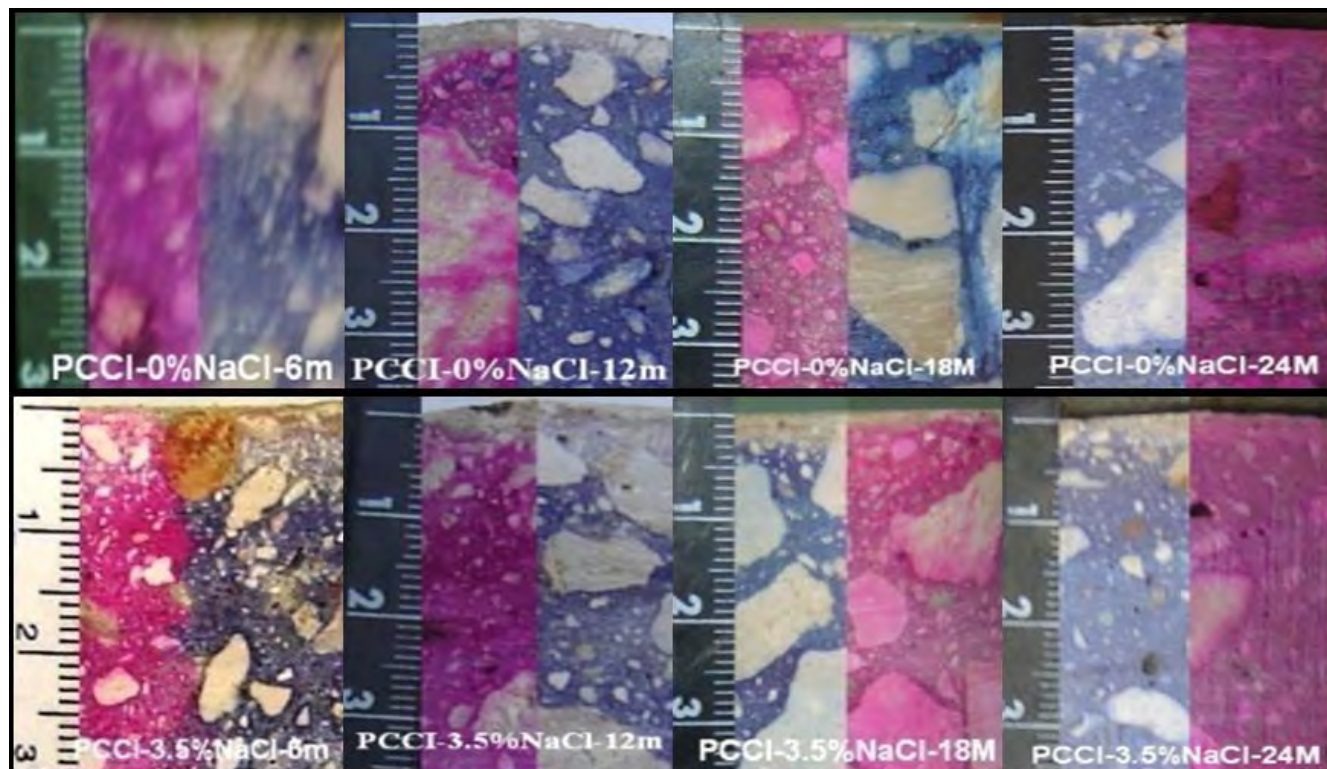


Figura 40. Frente de carbonatación en función del tiempo en vigas de concreto sin y con adición de NaCl sometidas a PCCI.

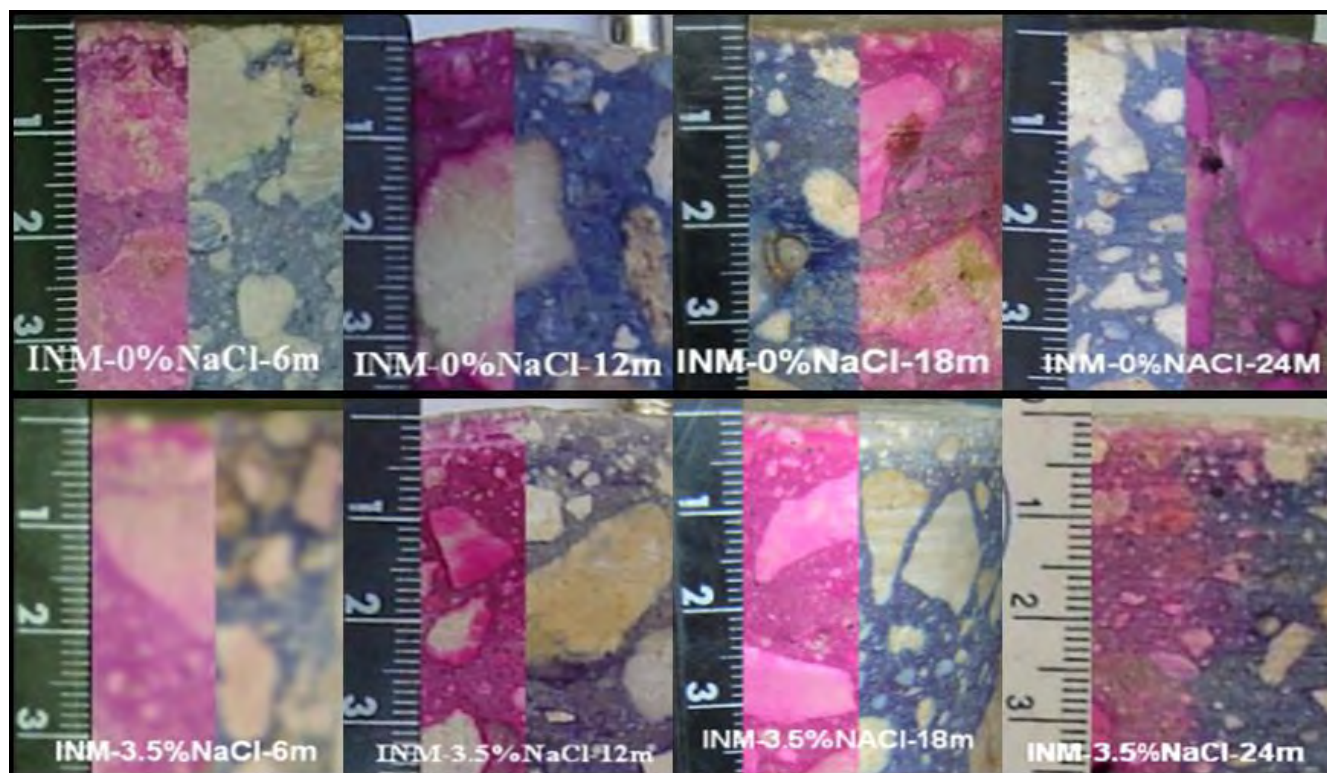


Figura 41. Frente de carbonatación en función del tiempo en vigas de concreto sin y con adición de NaCl expuestas a INM.

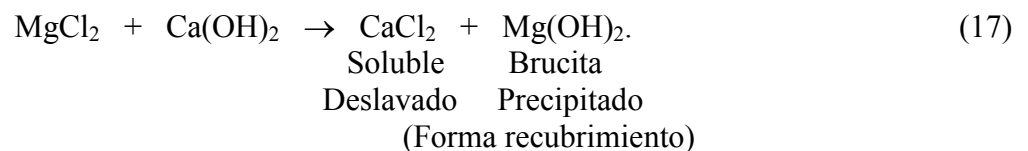


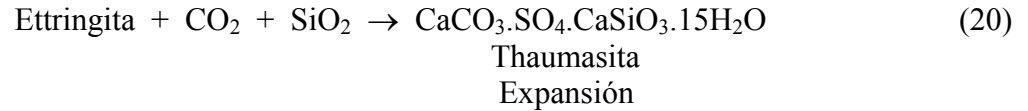
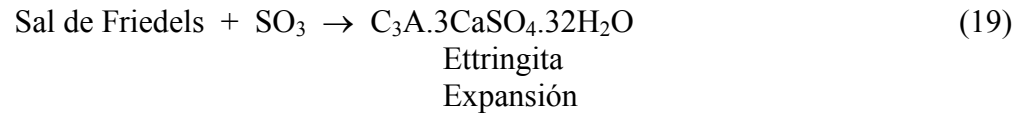
Se observa que a dos años de estudio la determinación del frente de carbonatación en vigas de concreto fabricadas con y sin adición de cloruro de sodio al agua de amasado, bajo las tres condiciones de estudio (PCAS, PCCI e INM) el efecto o ataque por CO₂ es prácticamente insignificante. Los resultados obtenidos fueron predecibles al limitar el acceso del CO₂ presente en la atmósfera con el concreto. Por un lado, la barrera física que implica el ánodo de sacrificio impreso sobre la superficie del concreto mediante el termorociado de Zinc, debido a que esta técnica el ánodo funciona con las delgadas capas de agua condensada del aire húmedo sobre su superficie y no inmerso en agua. En el caso de las vigas de concreto sometidas a PCCI e INM, *Figuras 40 y 41*, la barrera física fue el agua de mar en donde estaban inmersas, las cuales mantuvieron saturando los poros del concreto, aun cuando superficialmente el CO₂ se mezcla con el agua, no fue suficiente para disminuir drásticamente el pH del concreto.

Una vez confirmado que el ataque al refuerzo por carbonatación no es posible, al ser expuestos en agua de mar, entonces los iones cloruros son el principal agente corrosivo. Estos iones penetran el recubrimiento de concreto e inician la corrosión por picadura cuando la concentración próxima a la superficie del acero alcance el contenido crítico. Este umbral no es fácil de ser evaluado, puesto que depende de varios factores relacionados al concreto y el medio ambiente [30,57,62]. En algunos casos está bien establecido que el valor crítico se incrementa si el potencial del acero se hace más negativo. Por esta razón, la corrosión casi nunca comienza en la parte del concreto reforzado que está permanentemente inmerso en agua de mar, ya que la ausencia de oxígeno conduce a valores de potenciales muy negativos [47]. Incluso cuando inicia la corrosión, la velocidad de corrosión es insignificante por la pequeña cantidad de oxígeno que puede alcanzar la superficie del acero.

Las condiciones críticas para el inicio de la corrosión y subsecuente propagación se presenta en la parte expuesta de una estructura que corresponde a la zona de marea y a la zona de salpique “splash”, en donde los ciclos de mojado y secado favorecen la presencia de cloruros y oxígeno. En aguas calmas con bajo nivel de marea, el ataque severo comúnmente se presenta a un par de metros arriba del nivel de marea; contrario, en las de aguas agitadas con alto nivel de marea, donde un serio ataque por corrosión ocurre hasta arriba de 10 metros del nivel de marea. Una vez que la corrosión ha iniciado, la protección catódica puede ser aplicada para controlar la corrosión del acero de refuerzo [70,92].

El grado de agresividad de ion 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 17,18, 19 y 20) muestran la acción del cloro sobre los componentes principales del concreto [40,41].





Schwiete et al. [93], en 1969 investigaron la combinación de los aluminatos en la pasta en presencia de Ca(OH)_2 , CaSO_4 (yeso) y 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.

En este sentido Metha et al. [94], en 1976 mencionaron que un contenido mayor al 6% de C_3A 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 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.

En 1995 Regourd [95], 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 C_3A presente en el cemento. Es ahora conocido que el C_3A 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 C_3A ortorrómbico o tetragonal. Obviamente, tales hallazgos tienen un gran significado en el esfuerzo de relacionar la composición del cemento con la susceptibilidad del acero de refuerzo a sufrir en presencia de cloruros.

3.4. VIGAS TESTIGO SIN PROTECCIÓN CATÓDICA

Las condiciones dentro de una estructura de concreto reforzado, tal como los pilotes de un puente cambian con la posición y el tiempo. Inicialmente, la interfase concreto-acero es muy alcalina (pH mayor a 12.5) conteniendo iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} y OH^- así como un número menor de otros constituyentes. Debido a las condiciones a las cuales los pilotes de un puente están expuestos (por ejemplo inmersión en el mar), pueden ocurrir variaciones en concentraciones de Cl^- , CO_2 y O_2 en función de la posición. Como resultado de esta variación química posicional se acentúa la corrosión en ciertas regiones del pilote. Específicamente un mayor grado de corrosión es observado en las zonas de marea y atmosférica comparado con la zona sumergida. Otra variación en el medio local puede darse por efecto de la corriente de protección catódica. Mientras la reacción catódica sobre el acero inicialmente es la reacción de reducción del oxígeno, con el tiempo, la disponibilidad del oxígeno en la interfase concreto-acero será consumida. El resultado será cambio negativo del potencial aplicado.



Eventualmente, el potencial puede ser reducido hasta alcanzar la reducción del agua y como consecuencia la producción del hidrógeno también puede ocurrir [96].

En la *Figura 42* se presentan los resultados promedios del potencial de media celda del acero de refuerzo en donde se comparan vigas de concreto elaboradas con y sin NaCl adicionado al agua de amasado, expuestas durante 2 años sin protección catódica en inmersión en agua de mar natural (INM).

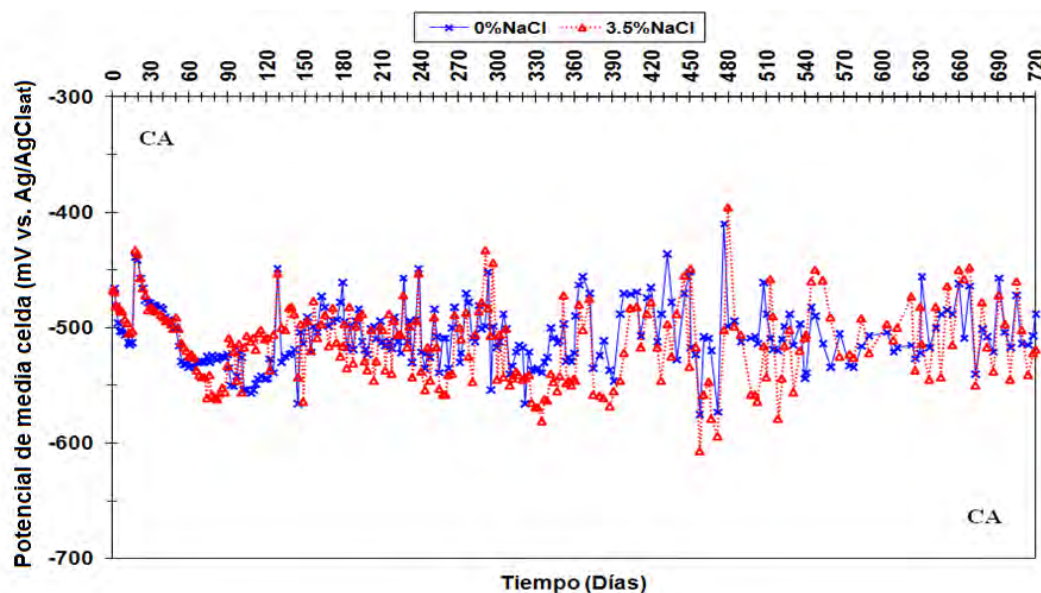


Figura 42 Potencial del acero de refuerzo vs. tiempo, en vigas de concreto sin PC expuestas a INM.

Se observa que los resultados electroquímicos del acero de refuerzo en vigas elaboradas sin y con NaCl adicionado en el agua de amasado presentan un mismo comportamiento con potenciales entre -400 mV y -600 mV vs. Ag/AgCl_{sat}, los cuales se ubican dentro de la zona “CA” indicando que el acero de refuerzo presentó una condición activa de acuerdo al criterio propuesto en la *Tabla 15*.

Estos resultados indican que a dos años de estudio el efecto sobre vigas fabricadas sin y con adición de cloruro de sodio en el agua de amasado es prácticamente insignificante. Por otro lado, aunque los potenciales indican una gran actividad de corrosión este puede atribuirse a la ausencia de oxígeno al estar inmersa en agua y no a la acción de los iones cloruros, principal causante de la corrosión al descartarse el efecto de ataque por carbonación. No obstante este último indica que el concreto le confirió las condiciones propicias de protección química al acero para formar la capa pasiva. Por lo que el inicio del proceso de corrosión va a depender del contenido crítico iones cloruros en la interfase concreto-acero para que logre romper la película pasiva.

3.5. PROTECCIÓN CATÓDICA

3.5.1.1. MEDICIÓN DE POTENCIALES

Una vez definido el mecanismo de corrosión al descartar la acción de CO₂ sobre el concreto, queda claro entonces que es la presencia de cloruros el principal factor que incide en el comportamiento químico y electroquímico del concreto armado en el presente estudio. En este sentido,



la literatura encontrada indica que el acero de refuerzo embebido en un concreto de buena calidad y libre de cloruros se encuentra pasivo. La pasividad se rompe cuando el contenido de cloruros en la superficie del acero excede el límite crítico y por lo tanto el ataque por picadura es muy probable. El contenido de cloruros también afecta el intervalo del potencial en el cual el acero se encuentra pasivo. Valores de potencial por arriba de este intervalo se les llama potencial del picado (Epit), debido a que a estos niveles se favorece la corrosión por picadura. El Epit disminuye típicamente de “+500 a -400 mV vs. SCE” en función del contenido cloruros (Figura 43). El intervalo de valores de potencial en el que se induce la corrosión por picaduras es también afectado por diferentes variables además del contenido de cloruros, tales como el pH próximo a la superficie del acero, temperatura, contenido y tipo de cemento y porosidad del concreto. Un mayor contenido de cloruros compatible con las condiciones pasivas para alcanzar un potencial depende del contenido crítico de cloruros. En correspondencia el potencial común de corrosión observado en una estructura expuesto a la atmósfera (alrededor de 0 V vs SCE) el contenido crítico de cloruros está en el intervalo de 0.4 a 1% en peso de cemento.

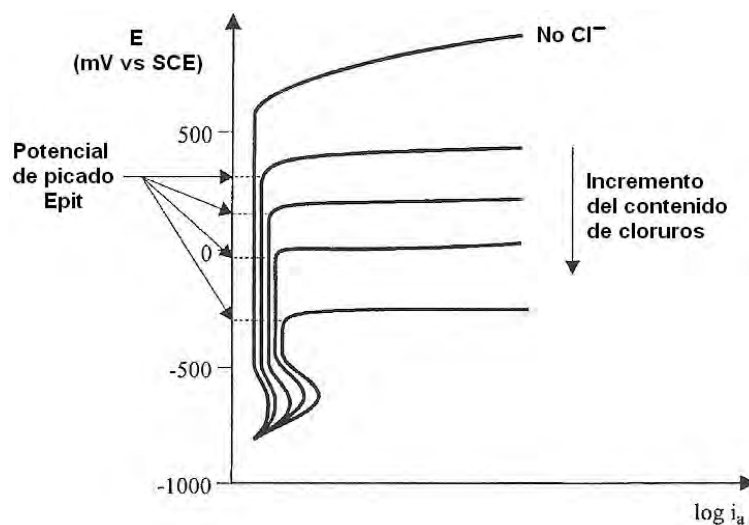


Figura 43. Ilustración esquemática del efecto de la concentración de cloruros en el comportamiento anódico del acero [97].

Las condiciones de iniciación y propagación del picado fueron señaladas por Pourbaix, quien introdujo los conceptos de “pasividad imperfecta” y “pasividad perfecta”. También definió junto al potencial de picado (Epit), el potencial de repasivación o potencial de protección (Epro), por debajo del cual la corrosión por picaduras se detiene (Figura 44). En el intervalo de potenciales comprendido entre el Epit y el Epro la corrosión por picadura no puede ser iniciada, pero puede ser propagada. El Epro permanece cerca de 300 mV vs. SCE más abajo del Epit en todos los casos [97].

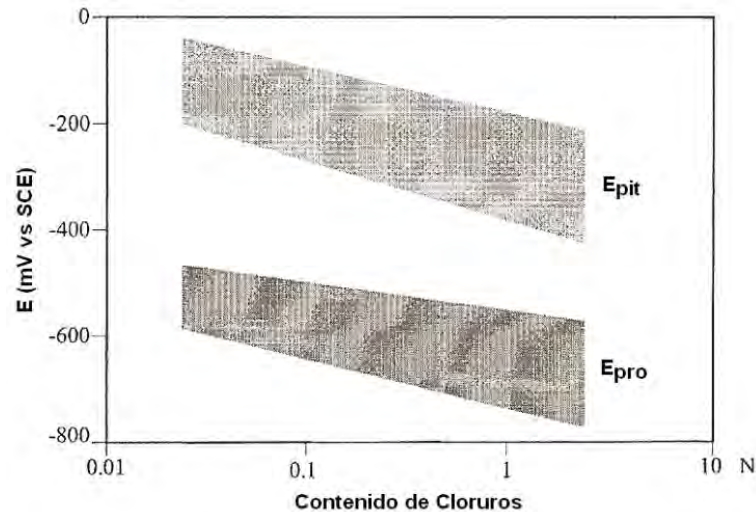


Figura 44. Intervalo de valores del potencial de picado y protección (E_{pit} y E_{pro}) medidos en acero inmerso en una solución saturada de $Ca(OH)_2$ con diferentes contenidos de cloruros o enterrado en arena cubiertos con la misma solución [97-99].

En la *Figura 45* se reportan las diferentes zonas de potencial y contenido de cloruros. La extensión de estas zonas depende del pH, temperatura y otros parámetros mencionados. La zona A (zona de corrosión) indica las condiciones en el cual puede causar iniciación y una propagación estable de picaduras; la zona B (zona de pasividad imperfecta) son las condiciones en la cual no se permite la iniciación de nuevas picaduras, pero la propagación si puede llevar a cabo; la zona C (zona de pasividad perfecta) las condiciones en donde la iniciación y propagación de picaduras no se presenta; zona D (zona de inmunidad y también de formación de hidrógeno) donde la corrosión no puede tener lugar por razones termodinámicas y donde la evolución de hidrógeno y consecuentemente el daño por hidrógeno puede tener lugar en aceros de alta resistencia o pretensados.

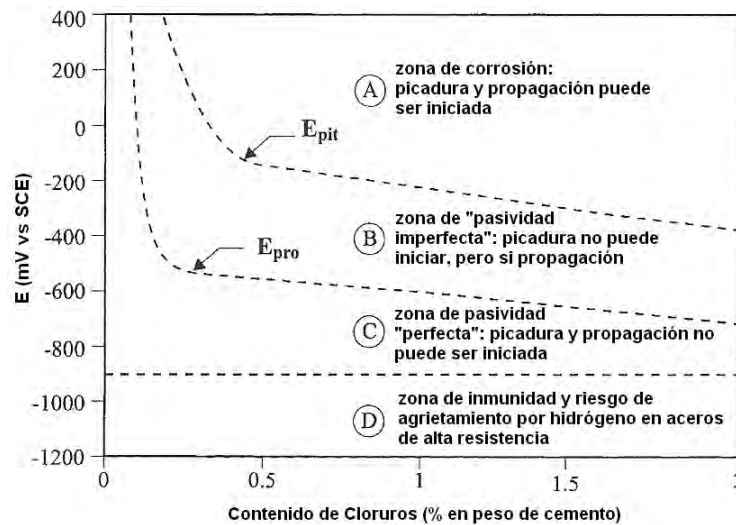


Figura 45. Ilustración esquemática del comportamiento del acero embebido en concreto en función del contenido de cloruros [97,100].



En la *Tabla 16* se presentan los símbolos que se utilizarán para analizar los resultados de potenciales de acuerdo propuesto en la *Tabla 9*, tomando como electrodo de referencia al electrodo de plata-cloruro de plata saturado ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$) [4,46,47,52].

Tabla 16. Criterio para medir el potencial de protección y sobreprotección del acero de refuerzo en concreto.		
Condición del acero de refuerzo.	Símbolo.	E vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ (mV)
Protección parcial	PP	Entre -700 y -800
Protección efectiva	PE	Entre -800 y -950
Sobreprotección parcial	SP	Entre -950 y -1050
Sobreprotección alta	SA	Mayor a -1050

Este criterio concuerda con Gummow et al. [101], que sugirió el criterio para aplicar un potencial límite de $-1.10 \text{ V}_{\text{sc}}$ (electrodo de referencia de Cu/CuSO_4) para minimizar la posibilidad de que se induzca la formación de hidrógeno que provoque agrietamiento y desunión del recubrimiento de concreto con el acero. Con base a este límite sugiere aplicar un potencial de protección en el intervalo de $-0.850 \text{ V}_{\text{sc}}$ y $-1.10 \text{ V}_{\text{sc}}$.

En los estudios de Vrable, et al. [102,], en 1979 concluyeron que una adecuada protección catódica puede ser alcanzada a valores de potencial de -0.77 V vs. Cu/CuSO_4 y la generación de hidrógeno se produce a potenciales por debajo de -1.17 vs. Cu/CuSO_4 y el deterioro de la unión de concreto-acero es posible. Wyatt et al. [103], en 1987 sugirieron un criterio de un cambio de potencial de 400 mV a un límite negativo de -1.1 V vs. Cu/CuSO_4 . También concluyó que la determinación del E -log I parece ser el más apropiado para el uso en el concreto reforzado.

3.5.1.1. Sistema de protección catódica con ánodo de sacrificio por termorociado de zinc

La valoración del funcionamiento de un sistema de protección catódica está relacionada a la polarización que alcance la interfase metal-concreto, determinada mediante el potencial electroquímico. Por esta razón es importante el sitio en que se coloque el electrodo de referencia para tener certeza de la efectividad de la protección. La localización del electrodo de referencia es normalmente seleccionada con base en criterios semiempíricos y generalmente sujetos al resultado de un mapeo de potenciales en el área de protección catódica [104].

Troconis et al. [105], recomiendan que una vez que la corrosión por picadura ha iniciado en una estructura, la protección catódica puede ser utilizada para mitigar ese tipo de daño a las estructuras aplicando zinc termorociado en la superficie del concreto.

3.5.1.1.1. Medición de potenciales en la parte inmersa en agua de mar

En esta sección se reportan las medidas de potencial de media celda llevado a cabo al colocar el electrodo de referencia a un lado de la estructura inmersa parcialmente en agua de mar, (*Figura 46*).

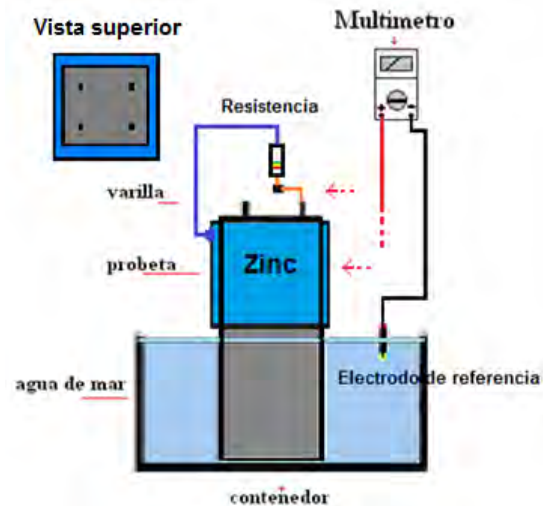


Figura 46. Ilustración esquemática de la medida del potencial media celda en la varilla y en el zinc.

En las Figuras 47 y 48 se presentan los resultados promedios de potencial de media celda del acero de refuerzo (AS) y del ánodo de zinc (EZn), respectivamente, en donde se comparan vigas de concreto elaboradas sin (0%) y con (3.5%) NaCl adicionado al agua de amasado e inmersas parcialmente en agua de mar natural, sometida durante 2 años a protección catódica por ánodo de sacrificio de zinc aplicado por termorociado (PCAS).

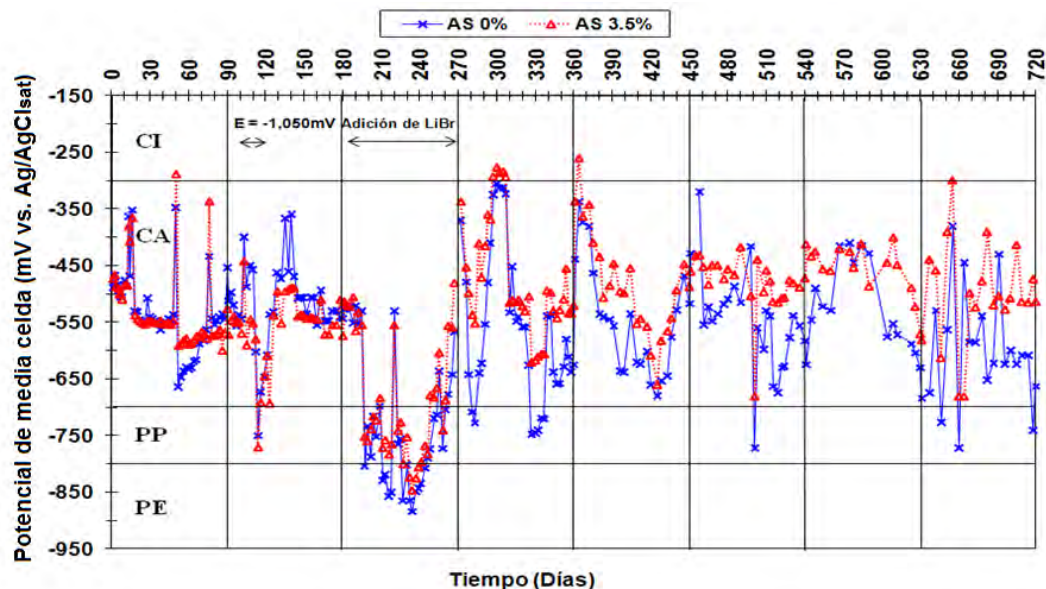


Figura 47. Potencial del acero de refuerzo vs. tiempo, en vigas de concreto sometidas a PCAS.

De los resultados obtenidos de vigas de concreto sometidas a PCAS se observa que en ambas series (AS 0% y AS 3.5%) los potenciales se encuentran predominantemente dentro de la zona “CA” que indica una alta probabilidad de corrosión del acero de refuerzo, debido al limitado funcionamiento del ánodo de zinc, cuya capacidad de drenaje de corriente no fue suficiente para polarizar el acero de refuerzo a valores de protección “PP” y “PE”, que corresponde a una protección parcial y efectiva, respectivamente.



Derivado de la limitada protección al acero, para mejorar el funcionamiento del sistema de PCAS se planteó tratar de activar al zinc y disminuir la resistividad del concreto usando LiBr [22,106]. En primer caso se aplicó un potencial de -1050 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ a partir del día 101, llevado a cabo en el segundo trimestre logrando llevar el potencial de electrodo del acero de refuerzo a las zonas deseadas, sin embargo, cuando se dejó de polarizar con la fuente de poder a partir del día 114 y volver a conectar el par galvánico, el acero se despolarizó en poco tiempo, alcanzando potenciales dentro de la zona de “CA” correspondiente a la condición activa del acero, mostrando un control óhmico relacionado a la resistividad del concreto y una limitada actividad del zinc. Al no lograr resultados positivos se procedió entonces, durante el intervalo de 180 días y 270 días a aplicar una disolución saturada de LiBr con la finalidad de aprovechar su propiedad higroscópica y favorecer disminuir la resistividad del concreto. Sin embargo, los resultados tampoco fueron los esperados porque el efecto fue temporal solo en ese periodo, alcanzando potenciales de protección dentro de la zona de “PP” y “PE”, y posteriormente retornar a potenciales dentro de la zona de “CA” de actividad de corrosión donde se mantuvo este comportamiento hasta la conclusión del estudio.

Con base a estos resultados se puede decir que el sistema de protección catódica de ánodos de sacrificio por termorociado de zinc no proporcionó la protección requerida para contrarrestar la corrosión del acero de refuerzo. Por otro lado, indicó un efecto insignificante en cuanto a la ausencia o presencia de cloruros adicionado durante la fabricación de concreto armado (0% y 3.5% de NaCl).

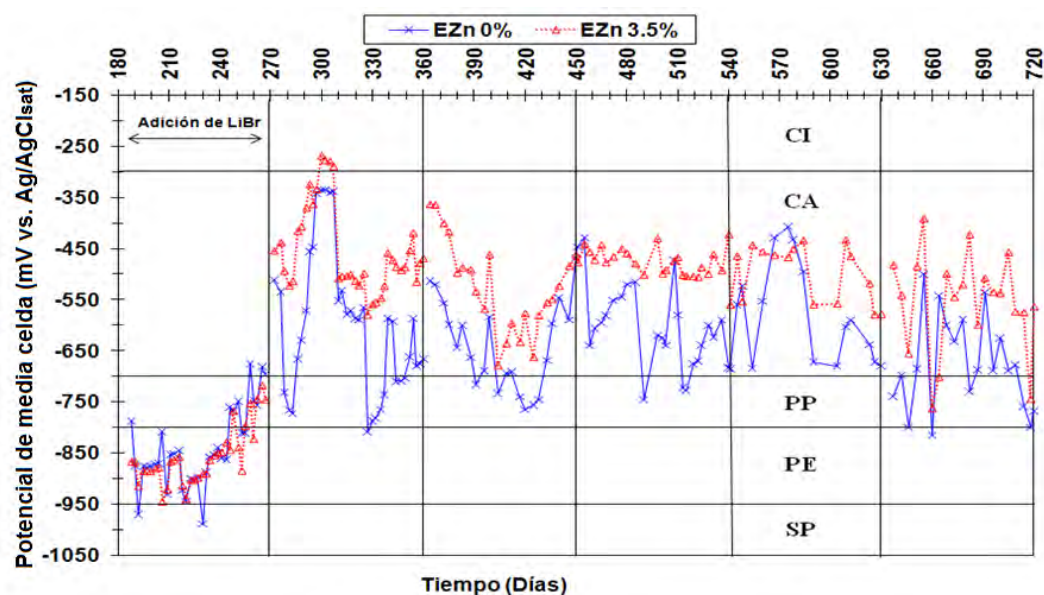


Figura 48. Potencial del zinc vs. tiempo, en vigas de concreto armado sometidas PCAS.

El registro de la medida de potenciales del ánodo de zinc se llevó a cabo a partir del día 180 cuando se aplicó LiBr, con la finalidad de determinar la capacidad de polarización en la varilla embebida en el concreto. Se observa que los potenciales del zinc en ambas series durante el periodo que se adicionó LiBr (del día 180 al día 270) se mantuvieron principalmente dentro de la zona deseada “PE”, como respuesta a la adición de LiBr que propicio un incremento en la actividad del ánodo requerida para frenar la corrosión del acero, aunque después el potencial del zinc cambio a valores más positivos dentro del zona de “PP”, que también es una respuesta favorable de actividad del ánodo, sin



embargo, estos valores solo se observaron durante el periodo en que se adicionó de esta sal, para después disminuir la actividad de protección y mantenerse hasta la conclusión del estudio dentro de la zona de “CA” que para el caso del zinc indica una menor actividad de oxidación. Estos resultados proporcionan la certidumbre del nulo funcionamiento del sistema de PCAS, ya que al disminuir la actividad de corrosión del zinc limitó el suministro de corriente o en este caso sobre el potencial del acero que se desea proteger.

La limitada protección obtenida durante la adición de LiBr se atribuye posiblemente a que esta sal promovió la activación del ánodo de zinc al retener agua en los poros lo cual redujo la resistividad del concreto y/o productos presentes en la interfase concreto-zinc. Por otro lado, durante el resto del estudio se observó que aunque el valor del potencial electroquímico del zinc en ambos escenarios, (probetas de concreto con y sin adición de NaCl en el agua de amasado) se encontraron dentro del intervalo de -300 y -700 mV vs. Ag/AgCl_{sat} (CA), las vigas sin adición de cloruro de sodio presentaron un mayor incremento en la actividad del zinc, relacionado posiblemente a productos formados en la interfase concreto-zinc que favorece la protección o más simple una mayor actividad del zinc, es decir de la parte expuesta a la intemperie.

Ahora, si bien es cierto que al realizar un par galvánico se obtiene una diferencia de potencial entre el electrodo que actúa como ánodo y el que actúa como cátodo. Al utilizar un tercer electrodo (referencia), se puede determinar el potencial predominante de cada electrodo, considerando la resistencia de cada celda o sistema (IR) [4,44]. Es por ello que el sistema galvánico se obtiene una diferencia tanto del potencial del acero, como el potencial del zinc, con la certeza que el potencial del zinc debe ser más negativo de acuerdo a la literatura con base a la serie electromotriz (-1050 mV-vs. Ag/AgCl_{sat}), aun cuando estén conectados o cortocircuitados.

3.5.1.1.2. Medición de potenciales con respecto a la altura de la viga

Para medir el potencial de media celda respecto a la altura, este se realizó en la parte lateral no inmersa en vigas con una cara descubierta sin el metalizado de zinc a aproximadamente 10, 20, 30, 40 y 50 cm arriba del nivel del agua de mar, comparadas con la medida de potencial tomada con el electrodo de referencia en la parte inmersa en el agua de mar junto a la misma viga (Inmersa), como se ilustra en la *Figura 49* [96,104,107]. Los resultados son reportados para su análisis de acuerdo al electrodo de referencia de Ag/AgCl_{sat}.

El mapeo de potenciales de media celda se realizó a partir del periodo en que se aplicó una solución de LiBr saturado, tercer trimestres que corresponde al intervalo entre el día 180 al día 270, con la finalidad de reducir la resistividad del concreto y favorecer el cambio del potencial a valores más negativos para alcanzar los intervalos de protección y se concluyó hasta el día 630 que corresponde al séptimo trimestre.

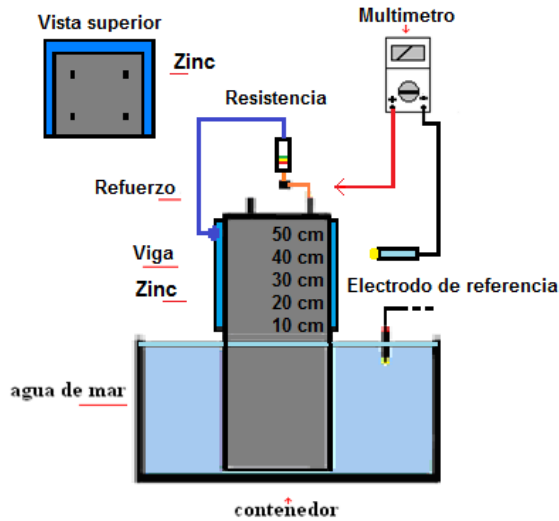


Figura 49. Ilustración esquemática de la medida del potencial de media celda en vigas sometidas a PC por temorociado de zinc.

En las Figuras 50 y 51 se presentan los resultados promedios del mapeo de potencial de media celda del acero de refuerzo en vigas de concreto elaboradas con y sin adición de NaCl al agua de amasado, respectivamente, sometidas a protección catódica con ánodos de sacrificio por temorociado de zinc (PCAS).

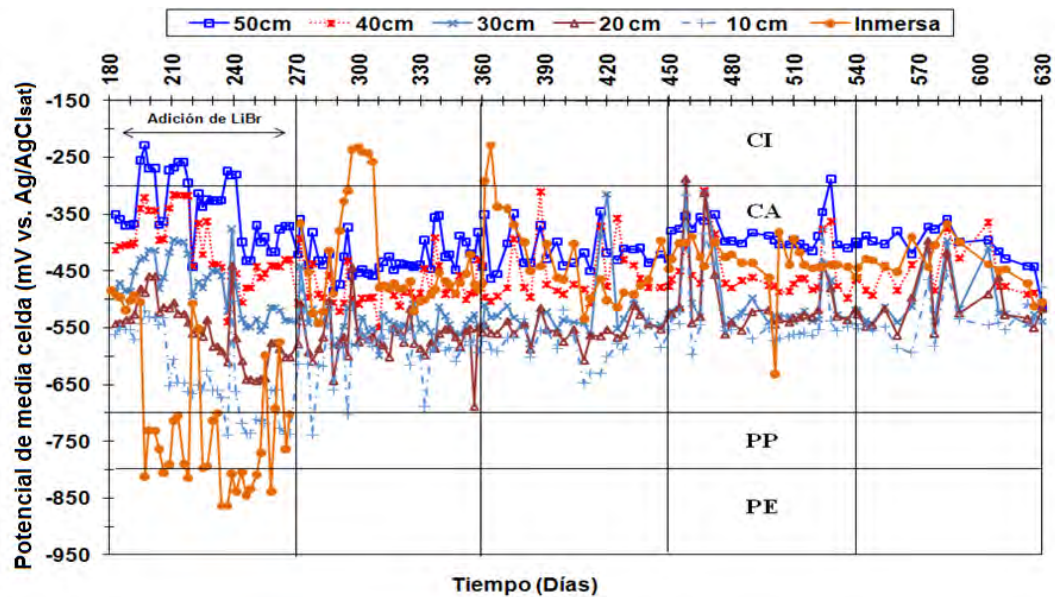


Figura 50. Mapeo de potencial del acero vs. tiempo, en vigas de concreto sometidas PCAS elaboradas sin adición de NaCl en al agua de amasado.

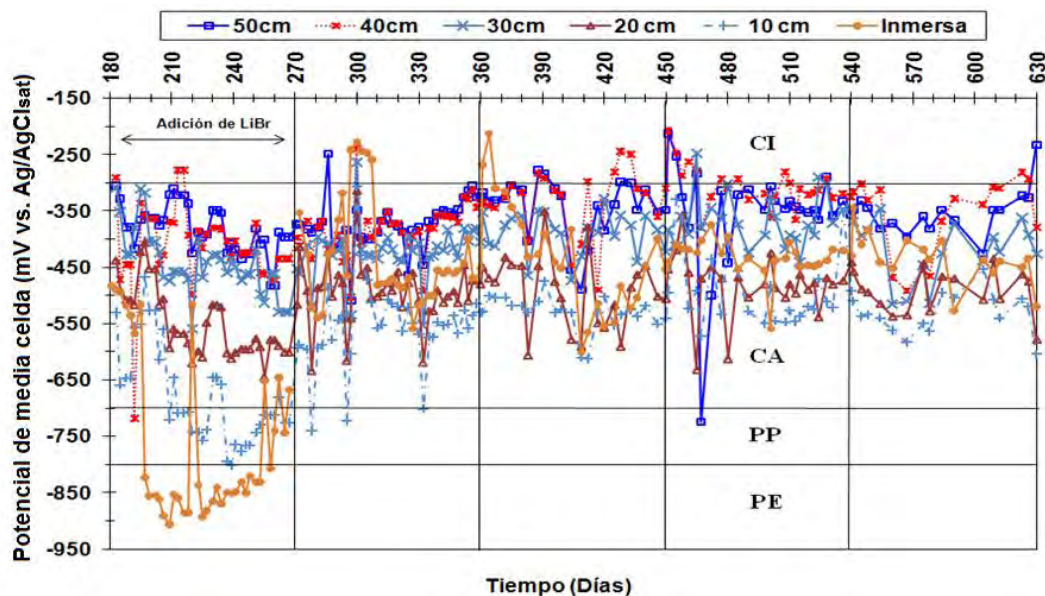


Figura 51. Mapeo de potencial del acero vs. tiempo, en vigas de concreto sometidas PCAS elaboradas con 3.5 de NaCl adicionado en el agua de amasado.

Al comparar la actividad electroquímica del acero de refuerzo de las vigas elaboradas sin y con adición de cloruro de sodio, *Figura 50 y 51* respectivamente, se observa que ambas series presentan un comportamiento electroquímico similar, descartando esta variable de fabricación. Los valores se ubicaron principalmente dentro de la zona “CA” que indica una alta y severa actividad de corrosión del acero, también presentan un efecto del par galvánico relacionado a la adición de LiBr y una variación en función de la altura de medición la cual está relacionado con la resistividad del concreto

Durante el periodo en que se adicionó una solución saturada de LiBr se alcanzó los potenciales de protección respecto a la medición del electrodo en la parte “inmersa” a diferencia con la medición del mapeo realizado en la parte ubicada arriba de la línea del agua de mar en el cual los potenciales fueron menos negativos relacionado a la resistividad del concreto que no fue completamente favorecido por el LiBr. En las mediciones posteriores hasta el termino del estudio sin la perturbación de la adición del LiBr se observa que la medición realizada con un electrodo de referencia embebido en el agua de mar a un lado del espécimen de trabajo los valores son un promedio del realizado en la parte tomada en la parte superior arriba del nivel del agua. El mapeo realizado en la parte superior confirmó la correcta medición del electrodo de referencia embebido colocado a un lado del espécimen en el agua de mar. Por otro lado, al hacerse menos negativos los potenciales respecto a la altura después de la línea de agua de mar los valores confirman que está relacionado con la resistividad del concreto. También se determina que la limitada protección se atribuyó a una pobre actividad del zinc y probable formación de productos de zinc en la interfase zinc-concreto.

Asegurar la evaluación confiable del comportamiento electroquímico real del acero de refuerzo en base a la forma de hacer la medición fue propuesto en este trabajo para dar una certeza de los resultados que se presentan. Es por ello se planteó comparar el valor del potencial de media celda medidos con un electrodo de referencia inmerso en agua de mar respecto al mapeo de potenciales arriba del nivel del agua de mar. La primera medida se sugiere que abarca en promedio del comportamiento general de vigas parcialmente inmersas a excepción cuando está sujeta a una polarización como la



protección catódica, como se observa en el periodo que se aplicó LiBr y posteriormente cuando dejó de funcionar el par galvánico. El comparar el potencial medido en la parte inmersa en el agua de mar respecto al mapeo de potencial en la parte expuesta a la atmosfera se observó que es el promedio del comportamiento obtenido fuera del nivel de agua por efecto de la resistividad del concreto. Este resultado confirma la certidumbre de la correcta medida del potencial realizado con el electrodo de referencia embebido en el agua de mar colocado a un lado del espécimen de trabajo.

Teóricamente el mapeo de potenciales sugiere una relación proporcional con la resistencia del material de acuerdo a la ley de Ohm, al hacerse menos negativo, entonces este indica también un incremento en la resistividad del concreto respecto a la altura al alejarse del nivel del agua de mar, bajo la consideración de que la corriente es la misma. Este resultado coincide al reportado por Presuel-Moreno et al. [108], quienes observaron que la resistividad del concreto con respecto a la altura se incrementa en la parte superior al nivel del agua de mar, puesto que la capacidad de retención de agua por ascenso capilar se ve disminuida con el aumento de altura de la viga, generando un perfil de resistividad. Por otro lado SC Kranc et al. [109], emplearon ánodos inmersos para proporcionar una PC al acero corroído en la parte inmersa de pilas marinas, suponiendo que la resistividad del concreto sea baja, sin embargo, obtuvo una limitada protección arriba de la línea de agua.

En la Figura 52 se presentan los resultados promedios de potencial de media celda del zinc, en donde se comparan vigas de concreto con una cara descubierta sin el metalizado de zinc elaboradas sin (E3cZn 0%) y con (E3cZn 3.5%) de NaCl adicionado al agua de amasado, sometidas durante 2 años a PCAS por termorociado de zinc.

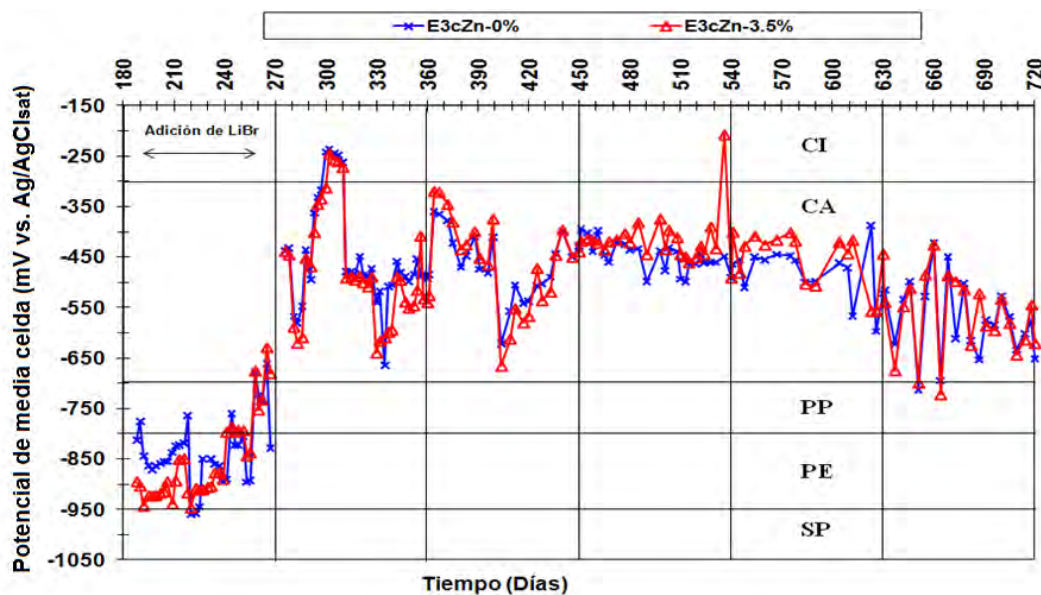


Figura 52. Potencial del zinc vs. tiempo, en vigas de concreto armado sometidas PCAS.

Se observa que los valores del potencial del ánodo de zinc en ambas series presentan un mismo comportamiento durante el tiempo de estudio. Específicamente al inicio los potenciales se mantuvieron en la zona “PE” como respuesta de la aplicación del LiBr que propicio incrementar los potenciales del ánodo y se mantuvieran en la zona recomendada para la protección catódica del acero de refuerzo. Sin embargo, la actividad del ánodo fue temporal, solo en el periodo en el que se aplicó LiBr, del día 180 al



día 270, ya que después los potenciales disminuyeron a valores menos negativo dentro de la zona “CA” que son valores no deseados que indican una alta probabilidad del acero de refuerzo y en el caso del potencial del zinc indica una limitada actividad de oxidación respuesta del mal funcionamiento del sistema de PCAS en cuestión

3.5.1.1.3. Medición de potenciales con respecto al área de zinc aplicado

Con la finalidad de comparar el nivel de protección del refuerzo y el efecto del medio, por un lado, al tener una menor área de metalizado anódico sobre el concreto se elaboraron vigas de concreto recubiertas con solamente en tres caras de la viga (3c) y respecto otra serie ya analizada en la que fue recubierta completamente con el termorociado de zinc (4c), (Figura 53). Por otro, las vigas con una cara descubierta permitirá un libre acceso al oxígeno necesario para que se pueda llevar el proceso de corrosión.

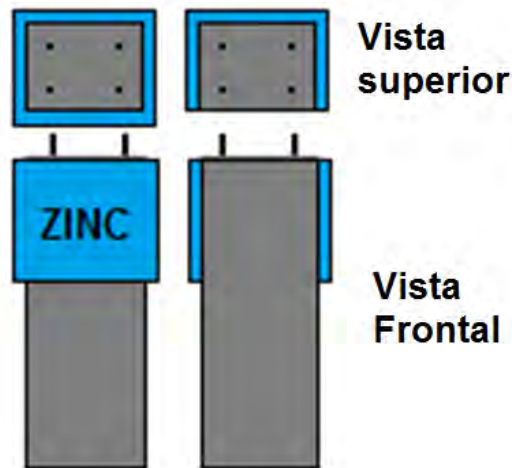


Figura 53. Esquema de vigas parcialmente y completamente recubiertas con el termorociado de zinc.

En las Figuras 54 y 55 se presentan los resultados promedios del potencial de media celda del acero de refuerzo y del ánodo de zinc en donde se comparan vigas metalizadas en las cuatro caras (P-4c) respecto a vigas parcialmente impresas en tres caras (P-3c) con el termorociado de zinc. Estos resultados se obtuvieron del promedio de vigas elaboradas sin (0%) y con (3.5%) de NaCl adicionado al agua de amasado, descartando esta variable, durante dos años en que se aplicó el sistema de PCAS en vigas parcialmente inmersas en agua de mar natural.

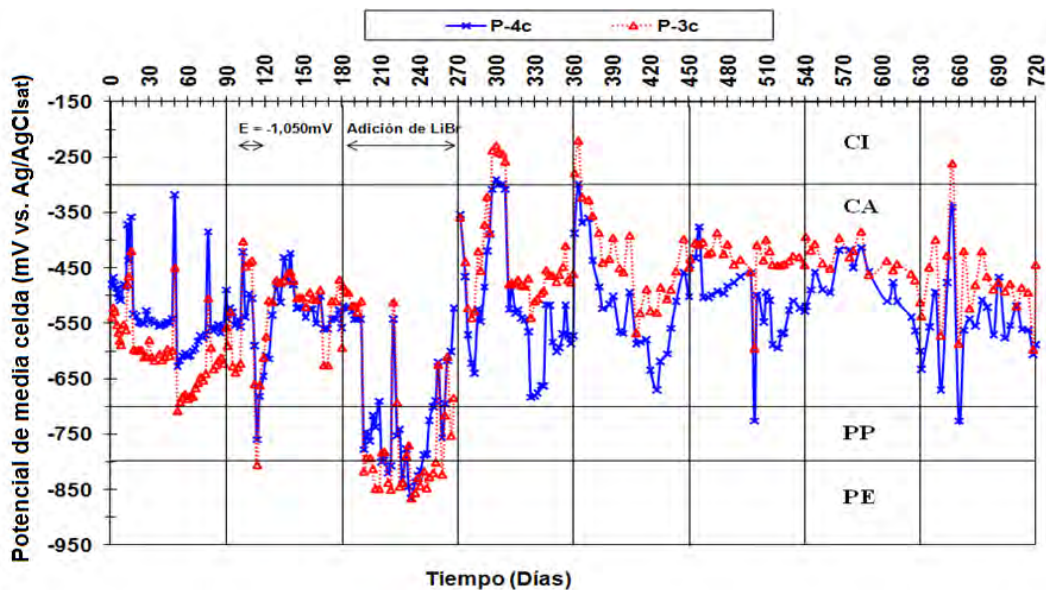


Figura 54. Potenciales del acero de refuerzo vs. tiempo en vigas parcial y completamente recubiertas con el termorociado de zinc.

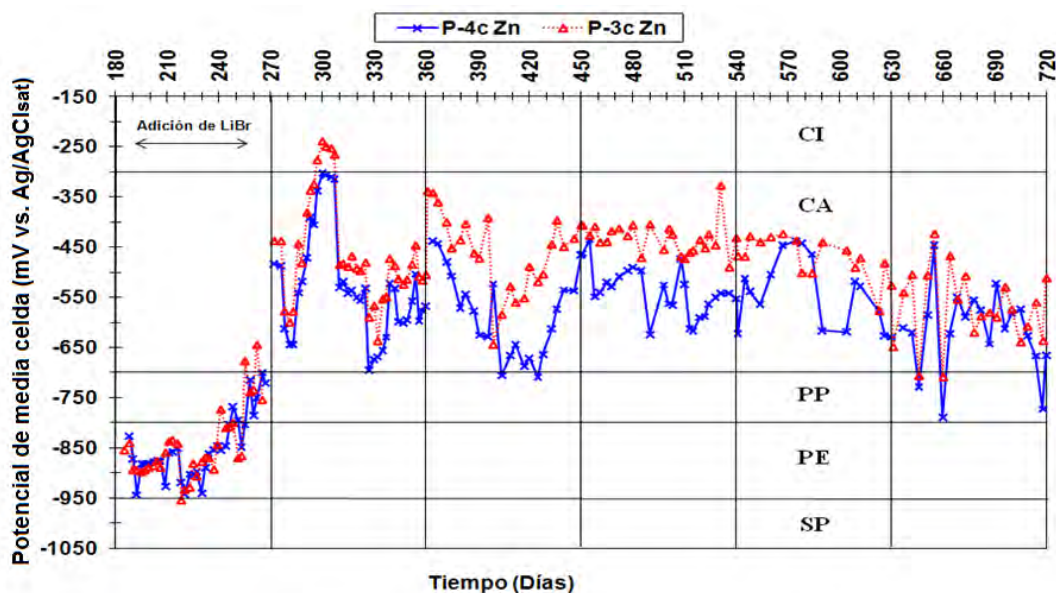


Figura 55. Potenciales del zinc vs. tiempo en vigas parcial y completamente recubiertas con el termorociado de zinc.

Cabe recalcar que estos resultados son el promedio de la suma de las variables de fabricación (vigas de concreto armado sin y con 3.5% de adición de NaCl al agua de amasado), debido a que no se observó efecto significativo en comportamiento electroquímico bajo las condiciones de exposición propuestas.

Al comparar el potencial de las vigas con cuatro y tres caras impresas (P-4c y P-3c) con el termorociado de zinc tanto en vigas elaboradas sin y con adición de cloruros, estos resultados indican



un comportamiento similar descartando el efecto de la adición de cloruro de sodio. Los valores se presentan principalmente dentro del intervalo de alta y severa actividad de corrosión indicando que la protección no cumplió con el objetivo de proteger al acero contra la corrosión aun cuando se aplicó un potencial de -1050 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ ni cuando se adicionó una solución de LiBr el cual si se alcanzó los niveles deseado, pero fue solo temporal.

En la Figura 55 se presenta los resultados de los potenciales de zinc al igual que el acero de refuerzo no se observa una diferencia significativa por la variable de fabricación. La medición se inició cuando se aplicó la solución saturada de LiBr para determinar su actividad y tener una certidumbre de su funcionamiento, por lo que se observa que su actividad no fue la esperada confirmando que fue debido a su limitada actividad siendo esta una de las principales causas del mal funcionamiento de la protección contra la corrosión del acero.

Específicamente se observa que las vigas con una cara no recubierta con zinc (P-3c) no presentaron un efecto significativo sobre en el comportamiento electroquímico como se esperaba por efecto del medio ambiente, particularmente por la acción del oxígeno, y por otro lado el efecto por la relación área del zinc-acero de refuerzo, aunque en este sentido se aprecia una diferencia del potencial debido a esta relación, sin embargo, no cambia el comportamiento electroquímico ya reportado por la posible acción del sistema de PCAS.

3.5.1.2. Sistema de protección catódica con corriente impresa

La medida del potencial de media celda en vigas de concreto armado inmersas en agua de mar natural y sometidas a protección catódica por corriente impresa, se llevó a cabo con el electrodo de referencia de plata-cloruro de plata saturado, el cual fue inmerso en el agua de mar a un lado de la estructura a medir (*Figura 56*). Con la finalidad de mantener al acero dentro de la zona de inmunidad se recomendó mantener los niveles de protección del acero en potenciales entre -800 mV y -950 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. Considerando la caída óhmica del sistema, se recomendó aplicar el potencial protección máximo de -950 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. Durante las mediciones se registró el potencial natural del acero de refuerzo y el potencial aplicado por la fuente de poder respecto al electrodo de referencia para cada sistema como respuesta al medio y a la protección catódica. Una vez concluido cada registro el potencial se volvía ajustar al potencial máximo recomendado de protección catódica. Cabe mencionar que el potencial suministrado por la fuente (E_{aplic}) es la respuesta natural del sistema a proteger, después de fijar el potencial de protección recomendado.

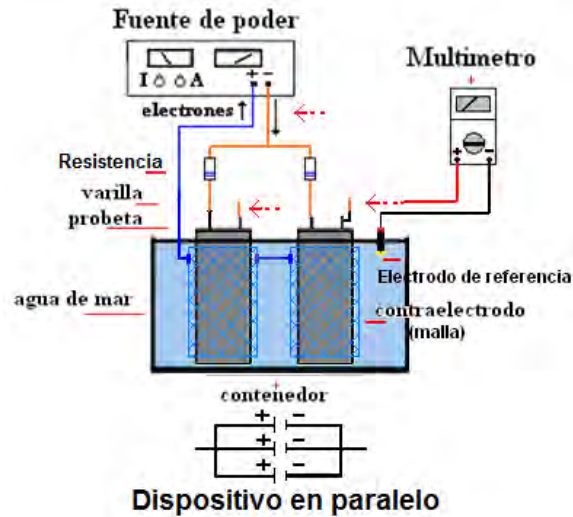


Figura 56. Ilustración esquemática de la medida del potencial de media celda del acero y el suministrado por la fuente de poder en las vigas sometidas a PC por corriente impresa.

En la *Figura 57* se presentan los resultados promedios del potencial de media celda del acero de refuerzo en donde se comparan vigas de concreto elaboradas sin (0%) y con (3.5%) de NaCl adicionado al agua de amasado, sometidas durante 2 años a protección catódica con corriente impresa (PCCI). También se presenta el potencial aplicado con la fuente de poder respecto al electrodo de referencia de plata-cloruro de plata saturado (Eaplic).

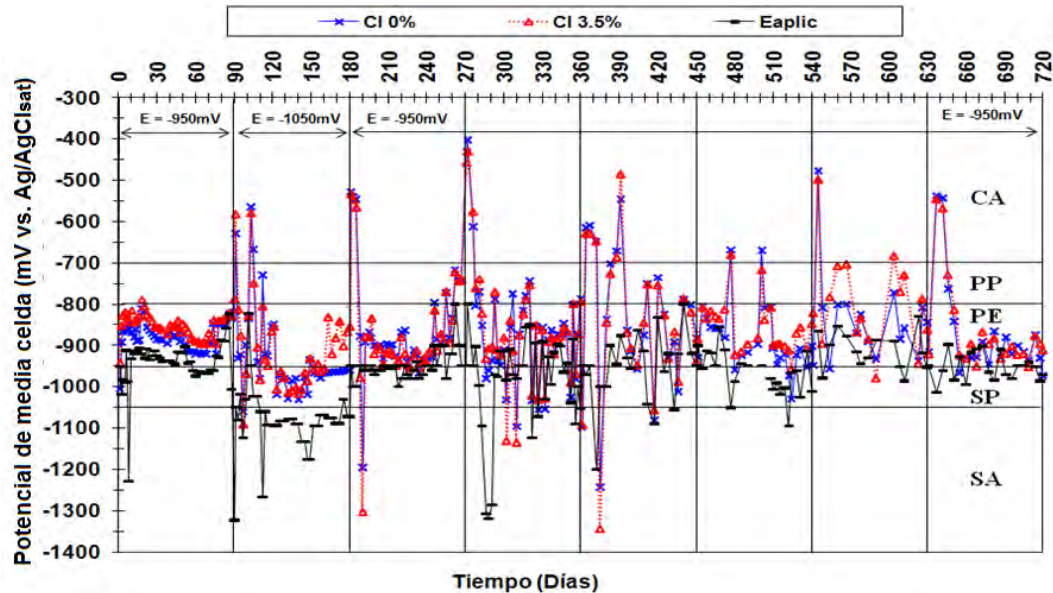


Figura 57. Potenciales del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto sometidas a PCCI.

Los potenciales obtenidos en vigas de concreto sometidas a protección catódica con corriente impresa (CI 0% y CI 3.5%), se observó un comportamiento similar en ambas series de concreto armado con potenciales ubicados principalmente dentro de la zona “PE” que corresponden a valores propuestos para frenar la corrosión del acero (entre -800 mV y -950 mV vs. Ag/AgCl_{sat}). Estos resultados dependieron directamente del potencial aplicado con la fuente de poder de -950 mV vs. Ag/AgCl_{sat}. Se



observa el Eaplic obtenido de la fuente de poder son ligeramente mayores a los potenciales medido en el acero de refuerzo, este se debe a que el proceso electroquímico se ajusta en relación al proceso de corrosión y la perturbación contraria para frenarlo, es por ello que se registró el potencial de la respuesta natural del sistema de PCCI y después se volvía a fijar el potencial propuesto de -950 mV, para después volver a iniciar. Solamente en el periodo de los días 90 al día 180 se modificaron las condiciones de la polarización catódica fijando un potencial de -1050 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$, con el propósito de tener como referencia respecto al sistema de PCAS con el objetivo de mejorar su funcionamiento, así se confirma que las vigas con protegidas catódicamente con el termorociado de zinc obtuvieron la misma respuesta llevado a cabo en el mismo periodo.

Estos resultados indican que el sistema de protección catódica por corriente impresa (PCCI) presentó buen funcionamiento para estructuras de concreto armado inmersas en agua de mar sin y con adición de cloruro de sodio. El registro del Eaplic se considera no necesario para demostrar el funcionamiento del sistema de PCCI, sin embargo, sirve de soporte para demostrar el registro del potencial del Zinc como ánodo de sacrificio cuando se lleva a cabo en cortocircuito, es decir, cuando el par galvánico se lleva a cabo y no se hacen la mediciones en apagado, por un lado, el potencial del acero y por otro la del ánodo. La diferencia que se observa entre el potencial de la fuente y la del acero se le atribuye a la caída óhmica de las conexiones y la resistividad natural del concreto y también al medio de exposición, sin embargo, se sugiere que es el efecto de contrarrestar la acción de la corrosión.

3.5.1.3. Comparación de los sistemas de protección

En la *Figura 58* se presentan los resultados promedios del potencial de media celda del acero de refuerzo en donde se comparan vigas de concreto principalmente las protegidas catódicamente con el termorociado de zinc (P-AS), respecto a la protección catódica convencional de corriente impresa (P-CI) y vigas sin protección catódica como testigo del efecto del mismo medio de exposición al agua de mar natural, todas registradas en un periodo de 2 años de estudio. Cabe mencionar que la variable de fabricación de sin y con 3.5% de NaCl se descartó por no tener influencia significativa bajo condiciones de inmersión en agua de mar. Entonces los valores que se presentan son el promedio de los dos sistemas de protección y del efecto del medio de exposición.

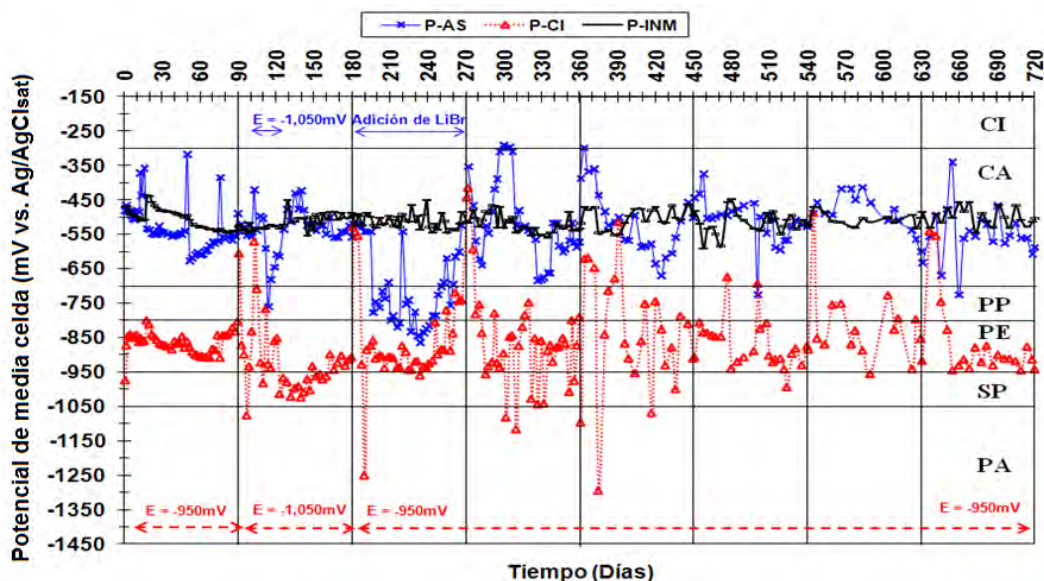


Figura 58. Potenciales del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto expuestas a inmersión en agua de mar (P-INM) y sometidas a protección catódica con termorociado de zinc (P-AS) y corriente impresa (P-CI).

Al simplificar los resultados estos indican que el sistema de protección catódica por termorociado de zinc (P-AS) realmente no se obtuvo el funcionamiento deseado para contrarrestar la corrosión del acero de refuerzo a diferencia del sistema de corriente impresa (P-CI). Al compararlos con las vigas sin protección catódica (P-INM) se confirma cualquier certidumbre sobre el nulo funcionamiento del termorociado de zinc, aun cuando para tratar de mejorarlo se polarizo la interfase electrificada concreto-acero a un potencial de $-1050\text{ mV vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ y posteriormente se adicionó una solución de LiBr al concreto lo cual solo propicio un incremento temporal de la actividad de ánodo de zinc que favoreció llevar los potenciales a los niveles de la protección catódica efectiva requerida solo durante el periodo en el que se aplicó.

La limitada polarización catódica obtenida se atribuye sin duda alguna principalmente a la pobre actividad del zinc junto con la alta resistividad del concreto, lo que puede ser explicado teóricamente aplicando la ley de Ohm y el diagrama de Pourbaix.

3.5.2. MEDICIÓN DEL CONSUMO DE DENSIDAD DE CORRIENTE

En un medio marino la corrosión del acero inicia cuando los cloruros se difunden a través del concreto y rompen la película pasiva del acero. Este proceso de corrosión es el tipo más peligroso debido a su naturaleza localizada (una zona anódica muy pequeña separada físicamente de una zona catódica muy grande). Este tipo de ataque es llamado corrosión por picadura. Con el objetivo de prevenir la corrosión en la *Tabla 17* se presentan los símbolos del criterio de protección contra la corrosión del acero que se utilizaran para analizar los resultados de consumo de densidad de corriente requerida para la protección catódica efectiva del acero de refuerzo bajo varias condiciones, también propuesto en la *Tabla 9* [52].



Tabla 17. Criterio de densidad de corriente requerida para la protección del acero de refuerzo en concreto.

Condición de exposición del acero de refuerzo.	Agresividad del medio de exposición.	Símbolo	i_p en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
Bajo suministro de oxígeno, alcalinidad alta, no corrosión.	Nula	AN	0.01
Estructura expuesta, alcalinidad alta, no corrosión,	Baja	AB	0.1 y 0.3
Baja corrosión, alto recubrimiento, buena calidad del concreto, alcalinidad alta, cloruros presente, humedad.	Moderada	AM	0.3 y 0.7
Corrosión por picadura y generalizada, pobre recubrimiento, pobre calidad del concreto, humedad y cloruros presentes.	Alta	AA	0.8 y 2.0
Corrosión severa, pobre recubrimiento, alto contenido de oxígeno, humedad fluctuante, alto niveles de cloruros.	Severa	AS	3.0 y 5.0

El principal requerimiento de la protección catódica en concreto armado es que el flujo de corriente del sistema de protección sea suficiente para parar la corrosión. El diseño para alcanzar este objetivo es relativamente simple, aunque los detalles de ingeniería y los requerimientos específicos son extensos y su determinación debe ser rigurosa.

La densidad de corriente requerida es independiente del tipo de sistema de protección catódica a ser usada, determinado por la distribución de una corriente adecuada. En sistemas de ánodos las densidades de corriente indicadas no están relacionadas con la superficie de acero en el concreto, sino a la superficie externa del concreto al que se aplica. Muchos arreglos de refuerzo pueden, por casualidad, tienen relación con el área superficial del acero al área superficial del concreto alrededor de la unidad, pero esto claramente variará con los detalles del diseño. Una vez encendida el sistema de protección, la densidad de corriente inicial son en promedio entre el 10 a 20 mA/m². Este promedio permitirá quizás una polarización de 90 mA/m² en áreas con alto contenido de cloruros y de 4 mA/m² en áreas con bajo contenido de cloruros.

El tiempo dependiente de la polarización, casi siempre está asociado con la migración de iones cloruros en las áreas catódicas del acero, resultando en una reducción y un grado similar a la demanda de densidad de corriente catódica. En un polarizado típico la densidad de corriente catódica en estructuras contaminadas por cloruros son del rango de 2 a 8 mA/m², siendo posibles valores extremos de 0.5 a 10 mA/m². [103,112].

Como resultado de las reacciones anódicas que se presenta en la interfase ánodo-concreto, condiciones ácidas son generadas durante el suministro de la corriente de protección catódica. Los productos de las reacciones ácidas afectan al concreto y al sistema anódico, lo que conduce a aplicar otros criterios de diseño. Para evitar el ataque ácido del concreto en la interfase, se acepta generalmente la densidad corriente en la interfase ánodo-concreto debe limitarse a 108 mA/m² (10.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) [103].



Apostolos et al. [111], en 1987 aplicaron el metalizado de zinc en concretos reforzados obteniendo buenos resultados basándose en una densidad de corriente requerida para la protección del acero indicando que durante cuatro años de protección continua una densidad corriente máxima de 2 mA/ft^2 ($0.32 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$) fue suficiente. Estos autores encontraron que para aceros expuestos en agua de mar se requiere de una densidad de corriente entre 5 y 15 mA/ft^2 (0.8 a $2.4 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$), dependiendo de la situación geográfica y para suelos valores entre 1 y 3 mA/ft^2 (0.1 y $0.4 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$).

Bartholomew, et al. [113], en 1993 sugieren una DC de 17 mA/m^2 requerida para proteger al acero de refuerzo en presencia de cloruros; mientras que Whiting et al. [114], en 1995 reportaron DC en ánodos de zinc de 10 a 20 mA/m^2 . En 1995 Sagùes et al. [17], reportaron para PCAS con rociado de zinc una DC de $1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ y un excedente de 100 mV en las pruebas de depolarización aun después de 5 años de servicio en puentes de Florida Keys y Tampa Bay.

G. Bikul'chus [110], en el 2005 propuso una densidad de corriente de 0.01 a $0.2 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ necesaria para proteger catódicamente al acero de refuerzo y una densidad de corriente de 8 a $20 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ para los métodos de recuperación de la alcalinidad del concreto y remoción de cloruros del concreto, la diferencia de estos métodos es que el primero se recomienda para tiempos de aplicación prolongados y las dos últimas para tiempos de no mayor a 10 semanas.

3.5.2.1. Sistema de protección catódica con ánodo de sacrificio por termorociado de zinc

En la *Figura 59* se presentan los resultados promedios de la densidad de corriente circulante suministrada por el sistema de protección catódica con ánodo de sacrificio por termorociado de zinc (PCAS), en donde se comparan vigas de concreto elaboradas sin (AS 0%) y con NaCl (AS 3.5%) adicionado al agua de amasado, parcialmente inmersas en agua de mar natural, durante un periodo de 2 años.

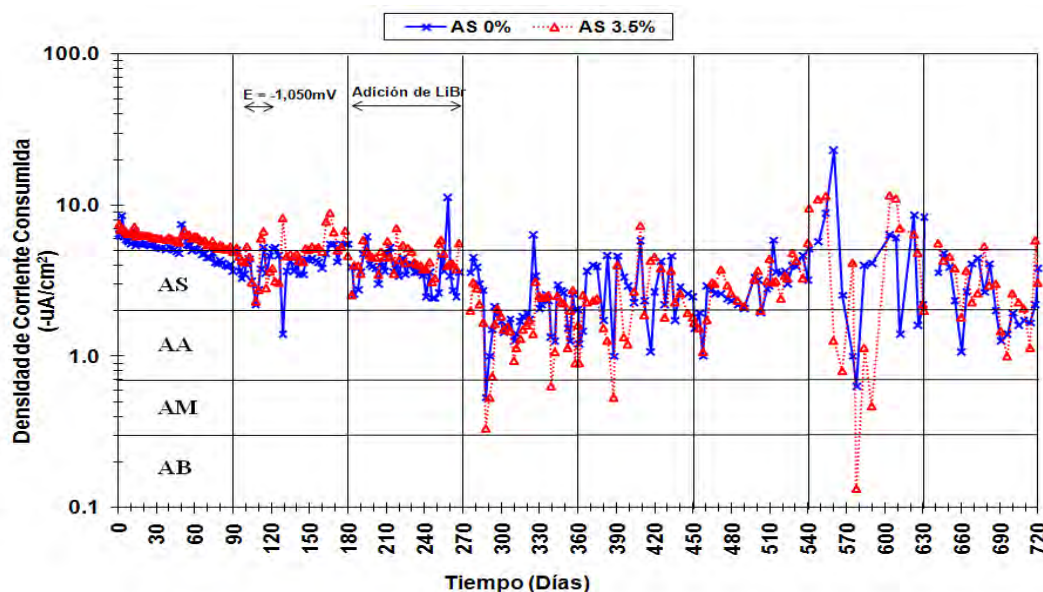


Figura 59. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto sometidas a PCAS.



Al comparar los resultados del consumo de densidad de corriente requerida (i_p) para la protección contra la corrosión del acero de refuerzo en las vigas de concreto elaboradas sin y con adición de NaCl en el agua de amasado (AS 0% y AS 3.5%), se observa que los valores de i_p se encuentran principalmente en los intervalos que corresponden a las zonas “AA” y “AS” las cuales de acuerdo al criterio establecido en la *Tabla 17*, corresponde a valores de $0.8-2.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y de $3.0-5.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, relacionadas a las condiciones de exposición del acero de refuerzo y a la calidad del concreto. De acuerdo al criterio planteado estos valores de i_p obtenidos son los recomendables para estructuras expuestas a condiciones ambientales como la del presentes trabajo de investigación que es un medio marino tropical, un medio de alta agresividad como la exposición directa al agua de mar natural y a concretos de mala calidad tal como se fabricaron con una relación a/c 0.65, este con la finalidad de obtener una respuestas en menor tiempo como en la serie adición de 3.5% de NaCl en agua de amasado en donde los cloruros estuvieran presente ya desde el inicio del estudio.

Estos resultados indican un comportamiento similar para ambas series (AS 0% y AS 3.5%) en cuanto al suministro de i_p requerido para controlar la corrosión del acero de refuerzo. Entonces, de acuerdo al criterio tomado como referencia las densidades de corriente obtenidas cumplen con las necesidades de protección recomendadas contra la corrosión del acero de refuerzo que concuerda con las características con la que se fabricaron las vigas de concreto en discusión y el medio predominante en las que estas se expusieron, la cual es considerada altamente agresiva. Con base a lo anterior, a dos años de estudio, se logró alcanzar los valores recomendables de i_p necesaria para frenar la corrosión del acero de refuerzo proponiendo para este análisis las zonas “AA” y “AS”.

Por otro lado, se observa que el primer periodo de estudios que corresponde de los días 0 al 90 el suministro de i_p fue mayor al criterio propuesto, relacionado a que la actividad del zinc estaba al 100% por estar recién puesta y por lo tanto la el suministro de densidad de corriente fueron mayores a $5.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Después se aprecia en los periodos de los día 90 al 180 y de los días 180 al 270 cuando se intentó mejorar el mal funcionamiento termodinámico del sistema de protección del ánodo de zinc el suministro de i_p disminuyó ligeramente pasando principalmente a la zona “AS” cuando se aplicó una polarización con una fuente de poder; y cuando se adicionó LiBr en general se mantuvo en la misma zona lo que indico un insignificante cambio o respuesta a la perturbación impuesta, dentro de los valores recomendables de protección del acero contra la corrosión. Por último los valores se mantienen dentro de las zonas “AS” y “AA” los cuales ambas son aceptables indicando un buen suministro para por el consumo del acero de refuerzo para contrarrestar la corrosión, cumpliendo con el objetivo propuesto para este criterio.

3.5.2.1.1. Medición del consumo de corriente con respecto al área de zinc aplicado

En la *Figura 60* se presentan los resultados promedios de la densidad de corriente circulante suministrada por el sistema de protección catódica con ánodo de sacrificio por termorociado de zinc (PCAS), durante un periodo de 2 años, en donde se comparan vigas de concreto con una cara descubierta sin el metalizado de zinc elaboradas sin (AS 0%-3c) y con (AS 3.5%-3c) de NaCl adicionado al agua de amasado, parcialmente inmersas en agua de mar natural.

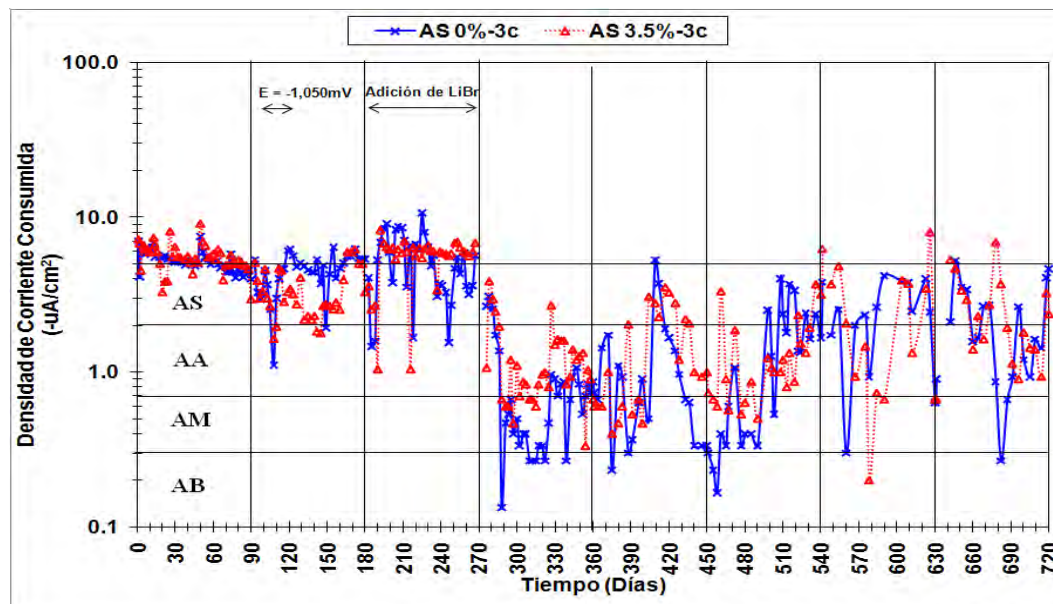


Figura 60. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto parcialmente recubierta con zinc como base del sistema de PCAS.

Al comparar los resultados de densidad de corriente de protección o consumida (i_p) en las vigas elaboradas sin y con adición de NaCl (AS 0%-3c y AS 3.5%-3c) adicionado al agua de amasado, se observa que la i_p obtenidos presentan variaciones en cada periodo con valores superior e inferior al propuesto que corresponden a la zona “AA” y “AS”.

Estos resultados indican un comportamiento similar para ambas series (AS 0%-3c y AS 3.5%-3c) en cuanto al suministro de i_p requerido para frenar la corrosión del acero de refuerzo. Se observa que el primer periodo de estudio que corresponde a los días 0 al 90 el suministro de i_p fue mayor al criterio propuesto, localizados entre 5.0 y 9.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, relacionados a que el ánodo de zinc recién puesta la superficie presenta la máxima actividad de corrosión tal y como se observa con el suministro de corriente obtenido. En el segundo periodo de los día 90 al 180 los valores de las vigas sin cloruros mantiene el suministro de corriente a diferencia de la que contiene cloruros que disminuye aunque ambas se mantienen principalmente dentro de la zona “AS”, por lo que indica que la imposición de una polarización externa con una fuente de poder no influyo en la actividad del zinc. En el tercer periodo de los días 180 al 270 cuando se adicionó LiBr para disminuir la resistividad del concreto se observa como respuesta un incremento de la corriente arriba de los valores recomendable en ambas series de vigas, relacionado a una mayor actividad del zinc. Sin embargo, en el intervalo de tiempo de 270 a 720 días el suministro de i_p disminuye para ambas series manteniéndose dentro de las zonas “AS” recomendable y “AM” aceptable para luego incrementar y mantenerse en las zonas “AA” y “AS”, relacionado a una disminución de la actividad del zinc a una actividad más estable favorable para el suministro de corriente de protección contra la corrosión del acero de refuerzo.

En general se puede decir que los valores de i_p obtenidas durante 2 años para vigas de concreto armado parcialmente recubiertas por el termorociado de zinc del sistema de PCAS son aceptables para las condiciones de exposición y calidad del concreto que se estudiaron para proteger al acero de refuerzo contra la corrosión.



3.5.2.1.2. Comparación de la medida del consumo de corriente con respecto al área de zinc aplicado

En la *Figura 61* se presentan los resultados promedios de la densidad de corriente circulante suministrada por el sistema de protección catódica con ánodo de sacrificio por termorociado de zinc (PCAS), en donde se comparan vigas de concreto parcialmente impresas, tres caras (3c), con el termorociado de zinc respecto a vigas impresas en las cuatro caras (4c). Estos resultados se obtuvieron durante dos años del promedio de dos series de vigas, vigas elaboradas sin (0%) y con (3.5%) de NaCl adicionado al agua de amasado, parcialmente inmersas en agua de mar natural, debido a se descartó esta variable por no tener influencia significativa en inmersión en agua de mar.

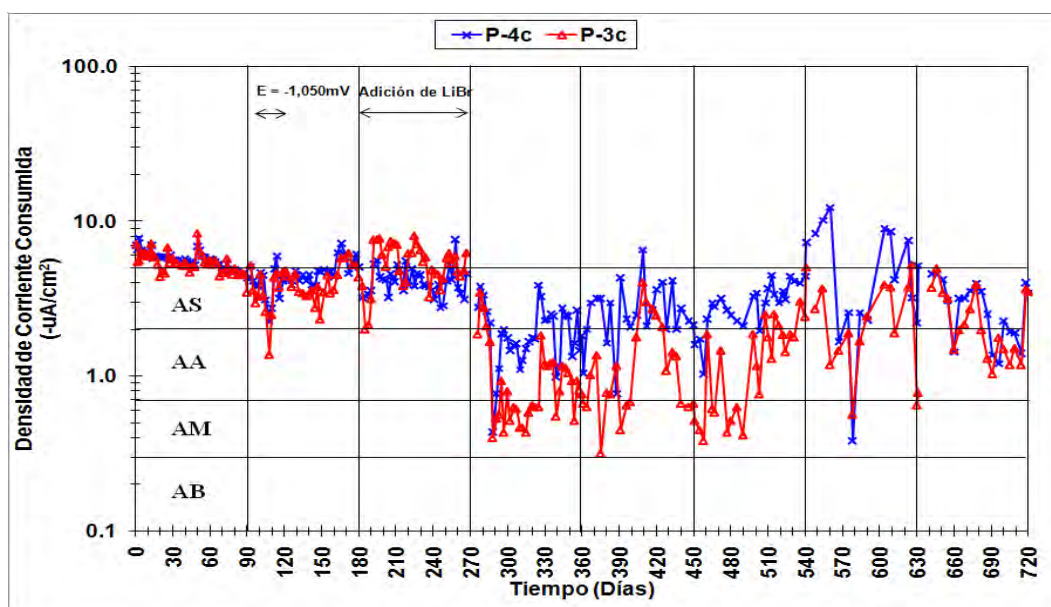


Figura 61. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto recubiertas parcialmente con el termorociado de zinc.

Al comparar el efecto del consumo de corriente (i_p) en vigas de concreto armado en relación con la aplicación del termorociado de zinc, la primera serie con una aplicación completa del recubrimiento de zinc en las cuatro caras (P-4c), respecto a otra parcialmente recubierta en tres caras (P-3c); en ambas se observa un mismo comportamiento a los resultados ya reportado durante el primer periodo del día 0 al 180 donde se obtuvo valores superior al recomendado entre 5.0 y $9.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la cual se relacionada a la buena actividad anódica del zinc recién aplicado.

En el segundo periodo de los días 90 al 180, ambas series disminuyeron los valores de i_p pasando al uno de los intervalos recomendados, entre 2.0 y $5.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (zona AS), indicando un mismo comportamiento y una nula respuesta por aplicación de un potencial de $1050 \text{ mV vs. Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ con una fuente de poder. La disminución de la i_p se relacionó a una disminución anódica del zinc por efecto del medio, el cual debería ser beneficioso para este sistema de protección, sin embargo, al oxidarse el zinc sus óxidos no se desprenden fácilmente lo que posiblemente pasivó al metal.

En el tercer periodo (días 180 al día 270) cuando se aplicó una solución de LiBr se observa que los resultados obtenidos en las vigas con el recubrimiento de zinc en sus cuatro caras no presentó



cambio alguno manteniendo la misma actividad a periodo anterior, sin embargo, se observa que en las vigas con tres cara impresas con zinc los valores de la ip se incrementan al reportado en el primer periodo que corresponden a ip mayores al propuesto. Esta respuesta se atribuyó a la acción del LiBr sobre el ánodo de zinc que propicio incrementar su actividad, aunque este fue temporal una vez se dejó de aplicar la solución de esta sal.

A partir del cuarto periodo que inició el día 270 y hasta el antepenúltimo que terminó el día 630 se observa una disminución del suministro de ip para ambas series de vigas (P-4c y P-3c) relacionado a una pobre activación del ánodo, que posiblemente pudiera estar relacionados con el LiBr una vez que se dejó de aplicar o por las propias propiedades del zinc y las condiciones del medio. La disminución de la actividad fue mayor para las vigas con tres caras impresas del ánodo de zinc (P-3c), resultado que posiblemente se debe a la relación del área de zinc/acero, es decir, al tener solo 3 caras impresas de zinc menor área anódica tendrá contrario a los que se aprecia para las vigas con las 4 cara impresas. Los resultados obtenidos en el último periodo que corresponde al día 630 al día 720 pudieran sustentar la discusión anterior en cuanto al efecto del LiBr sobre zinc ya que los ip obtenido no presentan una marcada diferencia en la variable de la relación área zinc/acero (P-4c y P-3c).

Con base a los resultados presentados se considera desde el punto de vista de protección del acero contra la corrosión que las cantidades de ip obtenidas son aceptables.

3.5.2.2. Sistema de protección catódica con corriente impresa

En la *Figura 62* se presentan los resultados promedios de la densidad de corriente circulante suministrada por el sistema de protección catódica con corriente impresa (PCCI), en donde se comparan vigas de concreto elaboradas sin y con 3.5% de NaCl adicionado al agua de amasado, durante un periodo de 2 años.

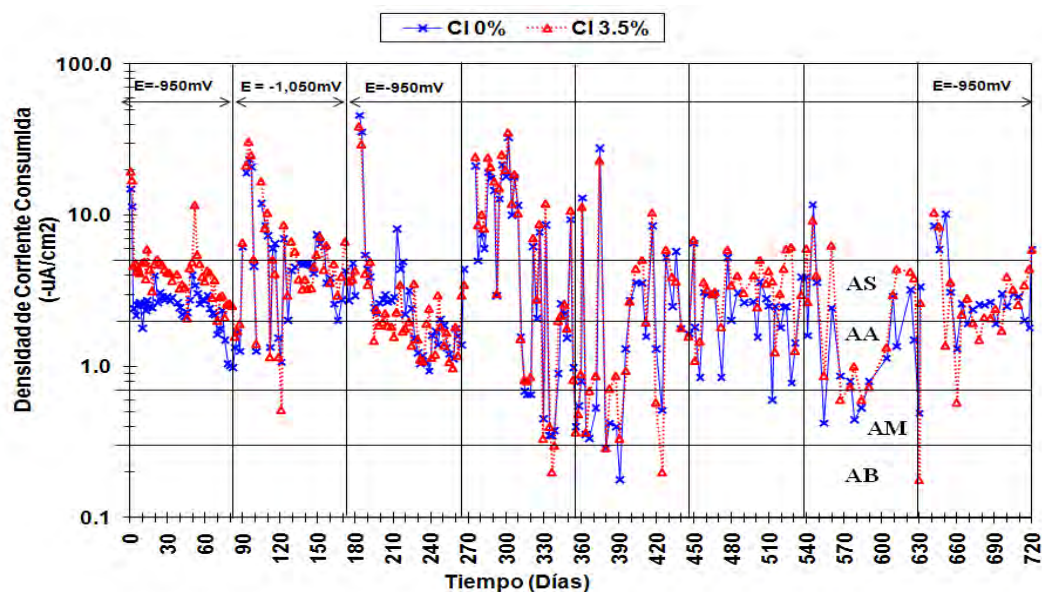


Figura 62. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto sometidas a PCCI.



Los resultados obtenidos en vigas de concreto armado bajo el sistema de PCCI, se observa en general que el consumo de densidad de corriente proporcionado por el sistema de protección sobre el acero de refuerzo es similar para las dos series de concreto una sin adición y otra con adición de 3.5% de NaCl en agua de amasado (CI 0% y CI 3.5%). Las i_p obtenidas se encontraron principalmente dentro de las zonas propuestas de “AA” y “AS” suficiente para proteger catódicamente al acero de refuerzo contra la corrosión que corresponden al intervalo de $0.8-2.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y de $3.0-5.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente.

El comportamiento previsto es que el consumo de i_p cuando es impuesta con una fuente de poder al inicio es mayor para posteriormente disminuir y ajustarse a las condiciones corrosivas del medio. Las variaciones observadas fueron situaciones no previstas como corte de luz y pérdida de continuidad en las conexiones que fueron subsanadas durante proceso de registro y mantenimiento, sin embargo, se puede decir que el sistema de PCCI si cumplió con el objetivo propuesto de i_p necesaria para proteger al acero de refuerzo contra la corrosión.

3.5.2.3. Comparación de los sistemas de protección

En la *Figura 63* se comparan los resultados promedios de densidad de corriente circulante suministrada durante 2 años por el sistema de PCAS y PCCI. Estos resultados se obtuvieron del promedio de dos series de vigas, elaboradas sin (0%) y con (3.5%) de NaCl adicionado al agua de amasado, debido a se descartó esta variable por no tener influencia significativa en inmersión en agua de mar (P-AS y P-CI).

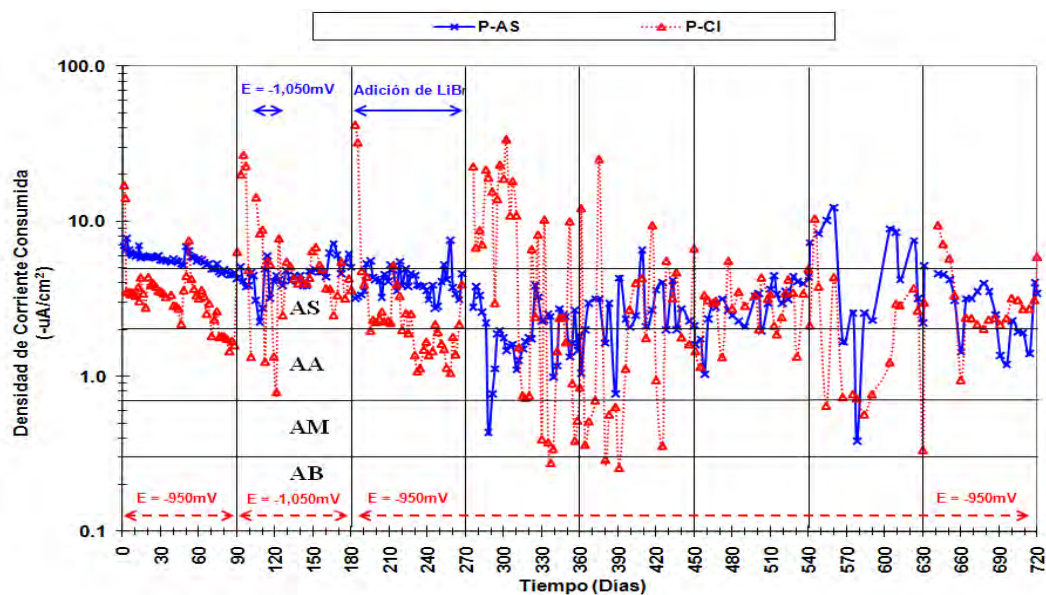


Figura 63. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto protegidas catódicamente con ánodo de sacrificio por termorociado de zinc y corriente impresa.

Los resultados del consumo de densidad de corriente de protección (i_p) obtenidos del acero de refuerzo en las vigas de concreto sometidas a PCAS y PCCI indican un mismo comportamiento electroquímico. Estos valores se ubicaron principalmente en la zona planteada “AA” y “AS” que corresponden al intervalo de $0.8-2.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y de $3.0-5.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. De acuerdo al



criterio tomado como referencia indica que ambos sistemas de protección cumplen con los requerimientos necesarios de corriente catódica para frenar la corrosión del acero de refuerzo, para estructuras expuestas a un medio de alto grado de agresividad y con una pobre calidad del concreto como el desarrollado en este estudio.

3.5.3. COMPARACIÓN DE LOS CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA

En la *Figura 64* se comparan los resultados promedios de densidad de corriente circulante respecto al potencial suministrados durante 2 años por los sistemas de PCAS y PCCI. Estos resultados se obtuvieron del promedio de dos series de vigas, elaboradas sin y con 3.5% de NaCl adicionado al agua de amasado, debido a se descartó esta variable por no tener influencia significativa en inmersión en agua de mar.

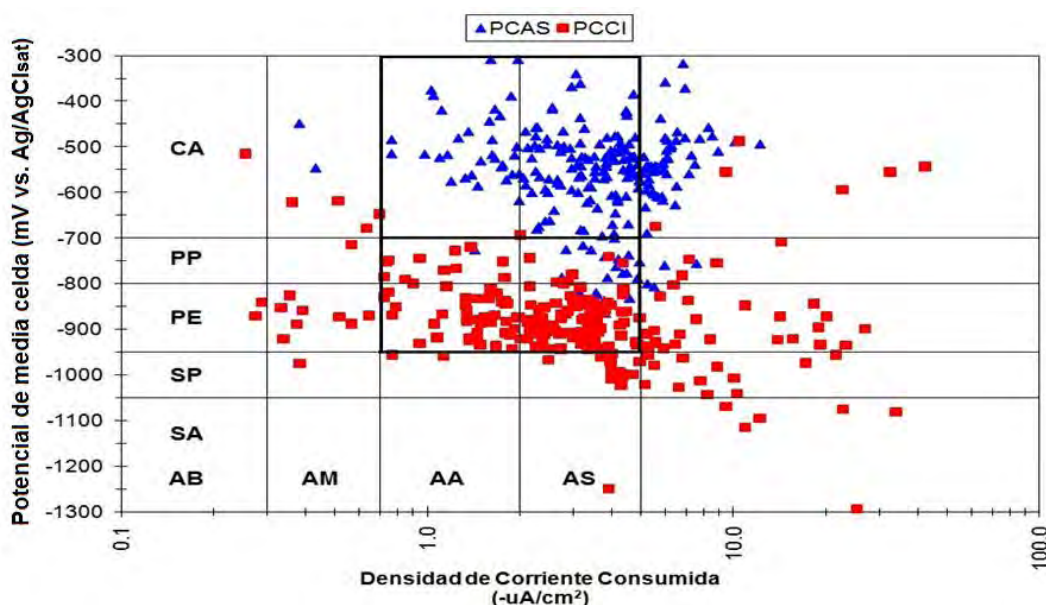


Figura 64. Densidad de corriente consumida vs potencial del acero de refuerzo embebido en concreto sometidas a PCAS y PCCI.

Al comparar los resultados de los potenciales y de densidad de corriente consumida en el acero de refuerzo proporcionada por el sistema de PCCI se observó que ambos criterios cumplieron con los requerimientos de protección para frenar la corrosión del acero de refuerzo bajo las condiciones ambientales y calidad de concreto planteadas en el presente estudio. Estos resultados corresponden al intervalo de -700 a -800 mV y -800 a -950 mV vs. Ag/AgCl indicadas por las zonas “PP” y “PE” para el criterio de potencial de protección, y para la ip los resultados corresponden al intervalo de 0.8 a 2.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y de 3.0 a 5.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicadas por las zonas “AA” y “AS”, respectivamente para ambos criterios.

Sin embargo, el estudio central fue el sistema de PCAS y los resultados obtenidos no fueron los esperados, ya que aunque se obtuvo una densidad de corriente (i_p) dentro de los valores aceptables de acuerdo al criterio tomado como referencia, los potenciales no alcanzaron los valores necesarios para llevar al acero de refuerzo hasta la protección contra la corrosión. Se indica con ello, una limitación en la protección del acero contra la corrosión, relacionada la desactivación o pasivación del zinc.



Por otro lado, también en los resultados de mapeo de potenciales se sugirió el efecto de la resistencia del concreto. Teóricamente se explicó que la resistencia se incrementa conforme se aleja del nivel del agua, ya que los potenciales se hacen menos negativos conforme se alejan del nivel del agua, entonces concuerda con el principio de la Ley de Ohm bajo la consideración de que la corriente sea la misma.

Referente a la corriente necesaria para frenar la corrosión, Bertolini et al. [70,92], con base en pruebas desarrolladas en laboratorio y en campo sugieren que densidades de corriente impresa inferiores a $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ son suficientes para mantener el acero en potenciales donde la corrosión por picadura no puede iniciar cuando el contenido de cloruros excede el 3% en peso de cemento. Por otro lado también reporta que la PCAS puede ser más efectiva como prevención de la corrosión que como protección.

Posteriormente en estudios similares experimentaron con concretos libres de cloruros y concreto contaminado para comparar el efecto de ánodo de sacrificio en acero pasivo y acero corroído concluyendo que los ánodos de sacrificio pueden ser más efectivos en prevenir la iniciación de la corrosión que en controlar la corrosión. Una vez que la corrosión ha iniciado en una estructura, sugieren que la protección catódica puede ser utilizada para controlar corrosión aplicando termorociado zinc en la superficie del concreto.

Aunque referente al consumo de corriente se difiere con otros investigadores también recomiendan en usarlo como método de prevención catódica antes de iniciar la corrosión y mantenerlo durante toda la vida en servicio de la estructura, y no recomendable como protección catódica cuando ya está presente la corrosión del acero, donde se requiere densidades de corriente del orden en el orden de 1 a $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [115]. En este sentido el consumo de densidad de corriente suministrado por el termorociado de zinc fue superior antes mencionado recomendado para un sistema de protección catódica y no como prevención lo cual puede ser recomendable para condiciones especiales como se dice cuando la corrosión todavía no se presente siempre y con la condición de que la calidad del concreto se mantenga dentro de su pH característico.

3.6. INSPECCIÓN VISUAL DE LA INTERFASE ACERO DE REFUERZO-CONCRETO

En las *figuras 65, 66 y 67* se presentan el registro fotográfico a 6, 12, 18 y 24 meses de la inspección visual de la interfase acero de refuerzo-concreto en vigas elaboradas sin y con 3.5% de NaCl adicionado al agua de amasado, sometidas a protección catódica con ánodos de sacrificio con termorociado de zinc (PCAS), con corriente impresa (PCCI) y vigas sin protección catódica expuestas solamente a inmersión en agua de mar (INM), respectivamente.

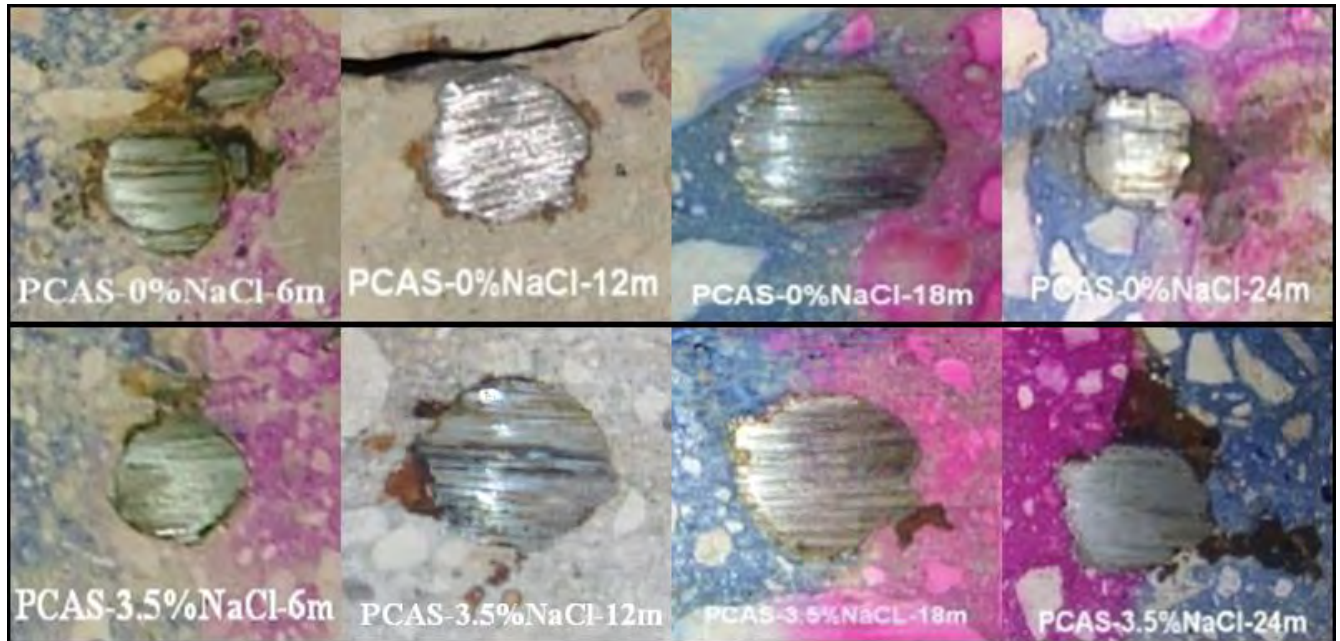


Figura 65. Registro fotográfico a 6, 12, 18 y 24 meses de la interfase acero de refuerzo-concreto en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl sometidas a PCAS.

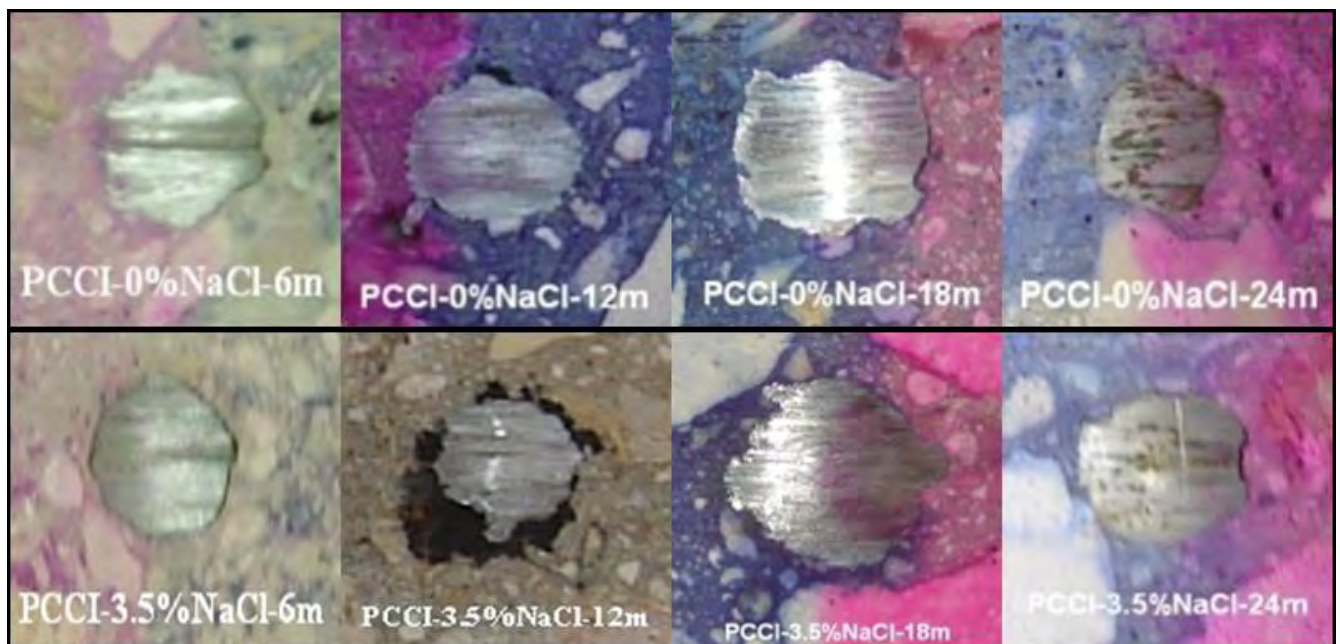


Figura 66. Registro fotográfico a 6, 12, 18 y 24 meses de la interfase acero de refuerzo-concreto en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl sometidas a PCCI.

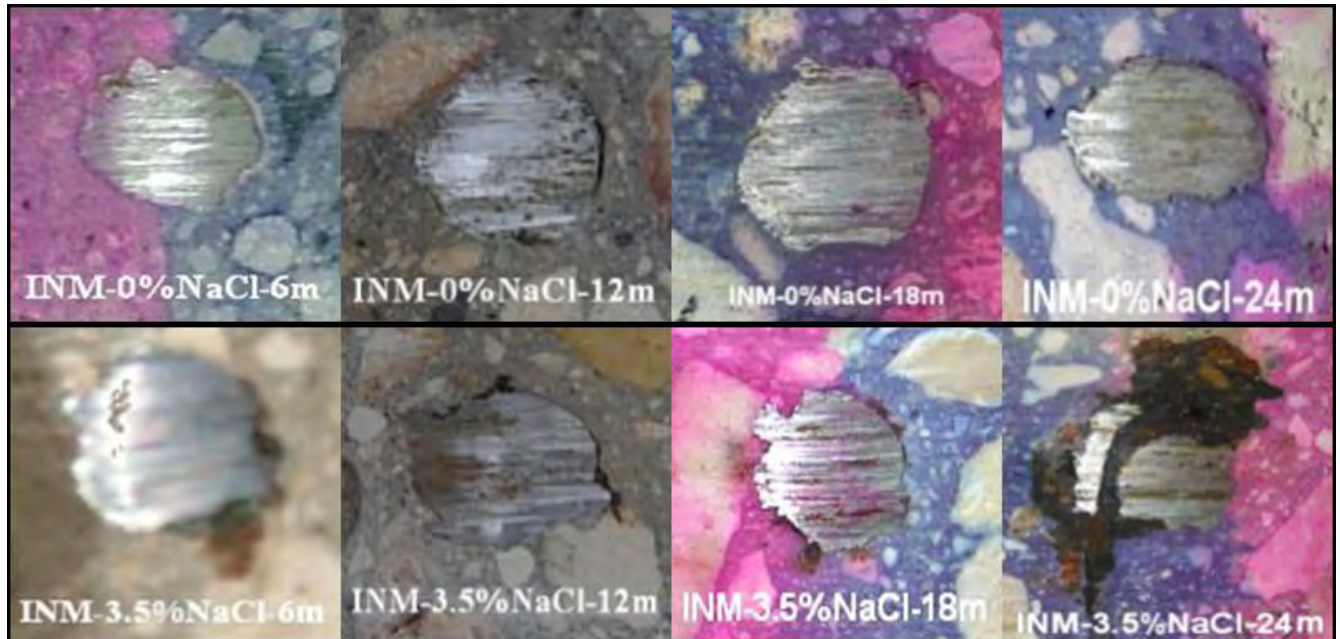


Figura 67. Registro fotográfico a 6, 12, 18 y 24 meses de la interfase acero de refuerzo-concreto en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl expuestas a INM sin protección catódica.

El registro fotográfico de la interfase acero de refuerzo-concreto de vigas sometidas a PCAS (Figura 65) indica una generación de productos de corrosión en los cuatro periodos propuesto para ambas series de vigas. En las vigas sometidas a PCCI (Figura 66) se observa una mínima presencia de óxidos en la serie sin adición de NaCl en comparación con las vigas con 3.5% de NaCl en la que se presentó productos de corrosión significativa solo en el segundo periodo que corresponde a 12 meses de protección catódica. En el caso de las vigas expuestas en agua de mar (INM) sin protección catódica (Figura 67) se observa que las vigas sin adición de NaCl presentaron un insignificante ataque por corrosión a diferencia de las vigas con adición de 3.5% de NaCl en se presentó productos de corrosión en los cuatro periodos en que se llevó el registro fotográfico.

Al comparar el sistema de PCAS con la de PCCI y las de INM sin protección, la inspección visual indica que el termorociado de zinc realmente no es recomendable como sistema de protección catódica para vigas de concreto armado expuestas en agua de mar, aun cuando se alcanzó un nivel de corriente recomendado. El sistema de PCCI proporcionó una mejor protección que las de PCAS, sin embargo, al compararlo con las vigas sin protección catódica expuestas a INM, solo se recomienda para vigas con concretos contaminados con cloruros (3.5% de NaCl), ya que solo en las vigas expuestas a INM presentaron un ataque por corrosión. En el caso de las vigas sin adición de NaCl la buena calidad del concreto fue suficiente para que a dos años la degradación por corrosión influenciada por iones cloruros no iniciara, debido a la protección química natural que el concreto le proveyó al acero de refuerzo para que se mantenga pasivo, sin que requiera una protección externa.

La inspección visual de las vigas expuestas a INM indica una controversia sobre el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo embebido en concreto bajo condiciones de inmersión en agua de mar. Por un lado termodinámicamente indica una alta probabilidad de corrosión para ambas series de vigas fabricadas y por otro visualmente indica que las vigas sin adición de NaCl a



dos años no presentan un significativo ataque por corrosión a diferencia de las vigas contaminadas desde su fabricación con NaCl la cuales presentan un ataque desde el primer registro fotográfico (6 meses). Esta respuesta cambia completamente la percepción del comportamiento electroquímico reportado sobre el efecto del contenido de cloruros presente en el amasado del concreto (0% y 3.5% de NaCl). He aquí la importancia de estudiar la competencia del ataque de cloruros en concreto de buena calidad. Como se presenta en este estudio el cual a menos de 6 meses la adición de cloruros adicionado al agua de amasado (3.5%) fue suficiente para iniciar la corrosión del acero.

Con respecto a esta observación, Page et al. [129], sugirió que la capa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandita) puede actuar como una barrera a la migración de cloruros al acero. Sin embargo, aun a baja relación Cl^-/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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la interfase acero/concreto también ha sido mencionada por Yonezawa [116] y Patel [117], 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.

La composición de la película pasiva formada sobre el hierro sigue siendo objeto de discusión. Nagayama [118] y Kruger [119] han sugerido que la película pasiva está compuesta de un óxido de hierro (Fe_3O_4 o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Smialowska, et al. [120], usando elipsometría, concluyeron que la película pasiva formada en una solución de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) o hidróxido de sodio (NaOH) corresponde aproximadamente a un oxihidróxido de hierro (FeOOH) en vez de Fe_3O_4 o Fe_2O_3 . También observaron que la presencia de cloruros en disolución parece cambiar la composición, espesor y densidad de la película pasiva.

Pou, et al. [121], 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, porque el agua facilita la penetración de cloruros y como consecuencia, la ruptura de la película pasiva.

3.6.1. Formación de Green Rust

Un dato importante registrado fotográficamente y relacionado a la acción de la protección catódica del ánodo de sacrificio por termorociado de zinc sobre el acero de refuerzo fue la presencia de Green Rust (GR) en vigas de concreto con adición de 3.5% de NaCl, (Figura 68).

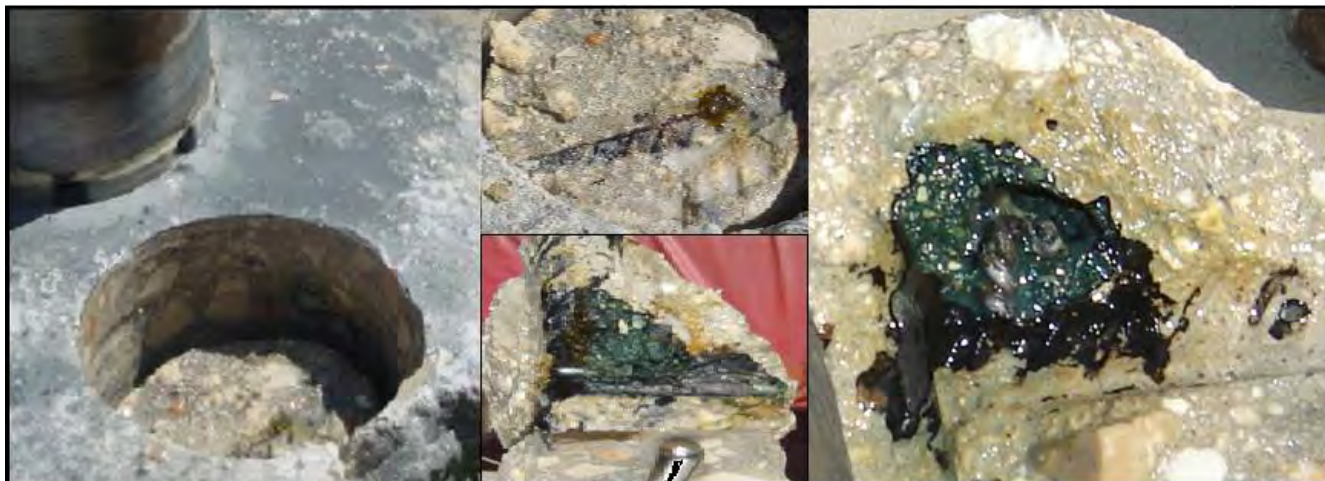


Figura 68. Formación del Green Rust al estar en contacto con la atmósfera.

El Green Rust, hidroxisal de hierro (II-III), son compuestos intermedios entre el hidróxido Fe^{II} y oxihidróxido Fe^{III} y que a menudo han sido sintetizados por oxidación controlada en suspensiones acuosas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en presencia de aniones tales como Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} o por coprecipitación de iones Fe^{II} y Fe^{III} en adecuada proporción. La presencia de GR como compuesto intermediario en el curso de la corrosión del hierro y el acero bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas ha sido a menudo reportada. Una composición variable fue encontrada para el $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ aun cuando la composición $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ tiene más tiempo que fue propuesto. Otro ejemplo, el $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ ha sido observado primero como producto de corrosión en tuberías de agua urbana. Los GR fueron observados como el principal producto de corrosión en las primeras etapas del proceso de corrosión en varios medios neutros y alcalinos, pero también como resultado de corrosión influenciado microbiológicamente o en corrosión por picadura. Por tanto, el conocimiento de varios mecanismos de formación de los GRs son importantes para entender el proceso de corrosión del hierro y el acero. También juegan un papel importante en la ciencia no solo de la corrosión, sino de suelos donde son productos intermediarios de corrosión acuosa durante la oxidación del hierro y son encontrados abundantemente en suelos saturados con reductomorfos [122-125].

En la literatura se distingue entre GRI ($\text{A}^n = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), GRII ($\text{A}^n = \text{SO}_4^{2-}$) y GRCO_3 ($\text{A}^n = \text{CO}_3^{2-}$). Esta división se debe a la clasificación cristalográfica de la estructura del mineral por el cual el GRI es descrito como rómbica obtenido con aniones planares tales como los cloruros, carbonatos, etc., mientras que GRII y GRCO_3 son hexagonales obtenidos con tres dimensiones tetrahedrales de aniones tal como el sulfato y selenito [126].

Elaborar el diagrama de Pourbaix fue el primer paso importante hacia el completo entendimiento del proceso de corrosión de los GR. En el primer caso, la competición de $\text{GR1}(\text{Cl}^-)$ y $\text{GR2}(\text{SO}_4^{2-})$ fue estudiado llevando a cabo en una serie de experimentos en medios acuosos de cloro-sulfato representado por el agua de mar, (Figura 69) [127]. En el segundo caso (Figura 70) [128], los experimentos se realizaron en un medio carbonatado relacionado con el agua dulce para favorecer la formación del $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$.



principal producto de corrosión fue el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ o $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, tal y como corresponde al diagrama de Pourbaix. La polarización galvanostática aplicada a un electrodo de hierro inmerso en varios concretos simulando el electrolito también produjo GR. Y finalmente, $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ fue identificado en problemas de corrosión en agua de mar. Este debido al hecho de que incluso si en el agua de mar la relación molar $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ es cerca de 19, la afinidad de la estructura cristalina del GR para aniones divalente como el $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ es más fuerte que para aniones monovalentes como $\text{GR}(\text{Cl}^-)$.

La oxidación de GR puede conducir a muchos constituyentes comunes, tal como la goetita, lepidocrocita, akaganeita y magnetita, dependiendo del pH, temperatura, y flujo de oxígeno, concentraciones de iones Fe^{2+} disueltos y más generalmente la composición del electrolito. Pero los cationes Fe^{2+} pueden ser completamente oxidados in situ, por restos esencialmente inalterados de las capas de la estructura inicial y conduciendo al llamado “óxido verde férrico”, obtenido de la misma manera por deprotonización del ion OH^- de los cationes Fe^+ . Este nuevo compuesto fue descubierto como resultado de la acción del peróxido de hidrógeno sobre los GR, pero también fue obtenido por oxidación de capas de GR seco o por polarización anódica del acero.

Conociendo las propiedades químicas de los GR, es factible analizar los mecanismos de corrosión en los especímenes del presente estudio sometidos a protección catódica por termorociado de zinc comparándolo con el sistema de corriente impresa y vigas testigos sin protección catódica.

El análisis solo se centrará en el diagrama de Pourbaix de $\text{GR}1(\text{Cl}^-)$, debido a que el $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ y el $\text{GR}2(\text{SO}_4^{2-})$ son poco probable que se formen. El primero debido a las condiciones alcalinas del concreto ya reportado y por el insignificante ataque por carbonatación. En el segundo caso, aun cuando el acero inmerso en agua de mar es probable que se forme $\text{GR}2(\text{SO}_4^{2-})$, este se vería limitado por el recubrimiento y las propiedades del concreto.

Con base en lo anterior, en el diagrama de Pourbaix de $\text{GR}1(\text{Cl}^-)$ se delimitaron los valores mínimo y máximo de los potenciales predominantes obtenidos del acero de refuerzo para cada uno de los sistemas de protección catódica (PCAS y PCCI) y para los especímenes sin protección (INM), señalando los resultados obtenidos del frente de carbonatación (*Figura 71*). Sin embargo, al delimitar los intervalos de pH se consideró que el umbral del cambio de color de los indicadores usados presenta un problema, ya que el valor del cambio de pH que se da es inferior al pH característico de un concreto de buena calidad que corresponde a 12.5 y 13.5. Es por ello se toma también el valor límite de pH de 10.5 que corresponde al cambio de color del indicador de fenolftaleína para analizar los resultados de los potenciales obtenidos respecto a lo reportado en el frente de carbonatación que indicó un insignificante ataque por el CO_2 .

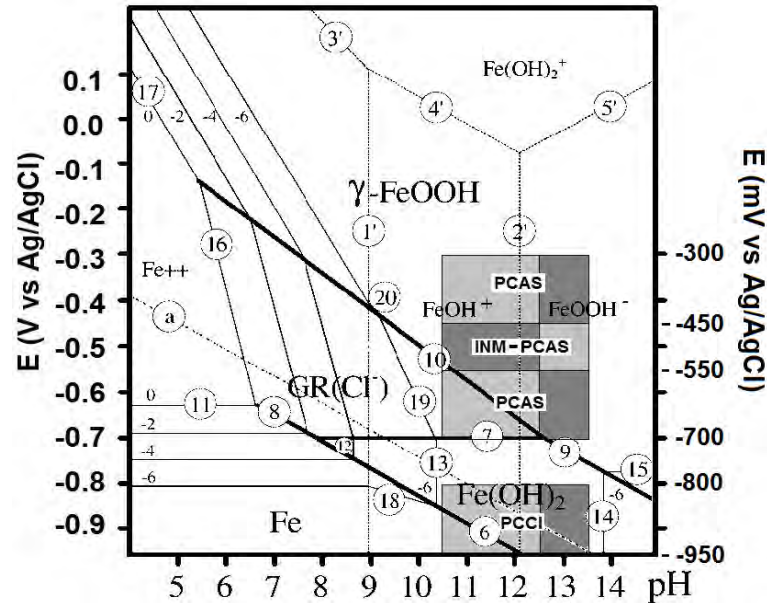


Figura 71. Ilustración del área de E_{corr} y pH obtenidos en vigas sin y con adición de NaCl sometidos a dos sistemas de protección catódica (PCAS y PCCI) y uno sin protección catódica (INM) dibujado en el diagrama de Pourbaix GR1(Cl).

Al comparar las tres condiciones de estudio presente en la *Figura 71*, se observa que en las vigas sometidas a PCCI los resultados termodinámicos demuestran GR1(Cl) no se forma aun cuando el pH hubiera disminuido en su interfase entre 10.5 y 12.5. En el caso de las vigas sin protección catódica expuestas a la condición de INM, se considera que solo en las vigas con adición de 3.5% de NaCl, pudiera darse las condiciones favorables para la formación de GR1(Cl), debido al ataque por corrosión que presentó de acuerdo a la inspección visual, *Figura 67*, a diferencia de las de sin adición (0% de adición de NaCl) en que en la inspección demostró ser insignificante el ataque por corrosión. En cuanto a las vigas sometidas a PCAS, solo en las vigas con adición de 3.5% de NaCl se confirma la presencia de GR1(Cl) la cual concuerda con los datos planteados en la *Figura 71*, sin embargo, en este sentido en las vigas sin adición de NaCl se puede decir que existe la misma probabilidad de que si se favorezca la formación de GR1(Cl), debido a lo reportado en la inspección visual, *Figura 65*, donde se observa el mismo ataque por corrosión que su similar con adición de cloruros. La peligrosidad de este proceso es que el compuesto oxidado no provoca presión para agrietar al concreto, debido a que se lleva a cabo en forma iónica en solución migrando de esta forma a través de los poros del concreto.

Al comparar las vigas sometidas a PCAS con las vigas con PCCI los resultados indican que el grado de polarización es el factor controlante en la formación del GR1, en el caso del primero debido a la limitada polarización impuesta por el ánodo de sacrificio que no cumplió con el funcionamiento esperado y por otro lado, la disminución del pH debido al contenido de cloruros es el segundo factor importante no deseado el cual no puede ser detectado por los indicadores propuesto cuando se saca de su propiedad química protectora al concreto (menor a 12.5). Con base a lo anterior el seguimiento fotográfico, *Figura 66*, permite sugerir que en las dos series de vigas sin y con adición de NaCl, las condiciones que se presente el GR1 son favorables como se presentó en las vigas con adición de NaCl en el agua de amasado.



Ahora al comparar las vigas sin protección expuestas a INM, con las vigas sometidas a PCAS se puede decir que estos resultados indican que el factor controlante que pudiera favorecer la formación de GR1 es el contenido de cloruros, con base al registro fotográfico de las vigas sin protección, Figura 68, solo en las vigas con 3.5% el comportamiento termodinámico concuerda con la presencia de productos de corrosión relacionadas particularmente al ataque de cloruros, lo cual indica una disminución puntual del pH por debajo de pH natural del concreto. Ahora si el pH disminuyera por debajo al umbral del indicador de fenolftaleína de 10.5 se observa en la *Figura 71*, pudiera formarse GR1. En el caso de la serie elaborada sin adición de NaCl expuestas sin protección, los resultados de Ecorr no corresponden con la inspección visual al no observarse productos de corrosión significativa, por lo que la propiedad química natural del concreto favoreció a 2 años que el acero todavía se mantenga casi completamente pasivo de acuerdo a los resultados del registro fotográfico.

Contrario a lo planteado estudios realizado por Sagoe-Crentsil et al. [124,131], quienes mencionan que también es factible que se forme GR1 ($\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}(\text{Cl},\text{OH})_2$) a pH mayor que 12 en el intervalo de concentración de cloruro de 0.1% y 1.0% en peso de cemento, (*Figura 72*).

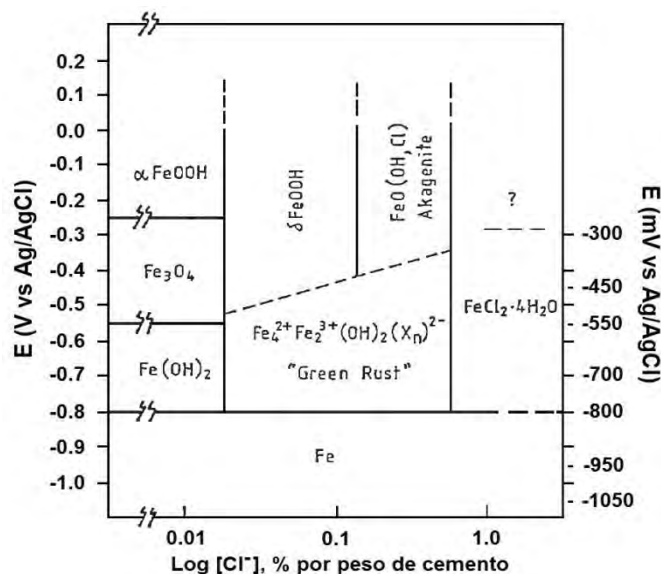


Figura 72. Diagrama de estabilidad termodinámica para el hierro vs $[\text{Cl}^-]$ a pH=12 y a 20 °C.

En este diagrama iso-pH las líneas continuas horizontales fueron obtenidas del diagrama de Pourbaix estándar, mientras que las líneas cortadas representan los límites cuya posición exacta permanece incierta. Los límites verticales fueron generados directamente de resultados experimentales. La importancia del pH ~12 fue la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en cemento Portland y de gel silicato mezclado en un sistema de cemento amortiguando la fase acuosa aproximadamente a este pH.

Esto indica que si el contenido de iones cloruro se encuentra aproximadamente entre 0.01% y 1% en peso de cemento hay mucha probabilidad que se favorezca la formación de GR1 aun en potenciales entre -700 y -800 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. Sin embargo, esta información no se aplica al presente estudio debido a que las vigas de las series bajo estudio fueron inmersas en agua de mar natural, por otro lado, fueron elaboradas con agua corriente de la llave y otras con adición de NaCl al agua de amasado por lo que se supone que el límite supera el 1.0% desde antes de los dos años de estudio tanto en el concreto como en la interfase concreto-acero de refuerzo, sin descartar el periodo de



predañado en que se supone la polarización anódica impuesta propició la migración de iones cloruros a la interfase concreto-refuerzo.

3.6.2. Principio de la teoría del complejo activado

Otra forma de interpretar la presencia de GR se plasma en la relación de los potenciales con la energía libre de Gibbs en donde el avance de una reacción está regido por estados energéticos. De acuerdo a la “teoría del complejo activado”, una reacción se lleva a cabo si se logra vencer una barrera de energía tal que asegure el paso de reactivos a productos. A este nivel de energía se le conoce como el “estado activado”, que es un intermedio entre los productos y los reactivos, (*Figura 73*). Es una condición que requiere una cantidad de energía que puede ser mayor que la misma energía de la reacción.

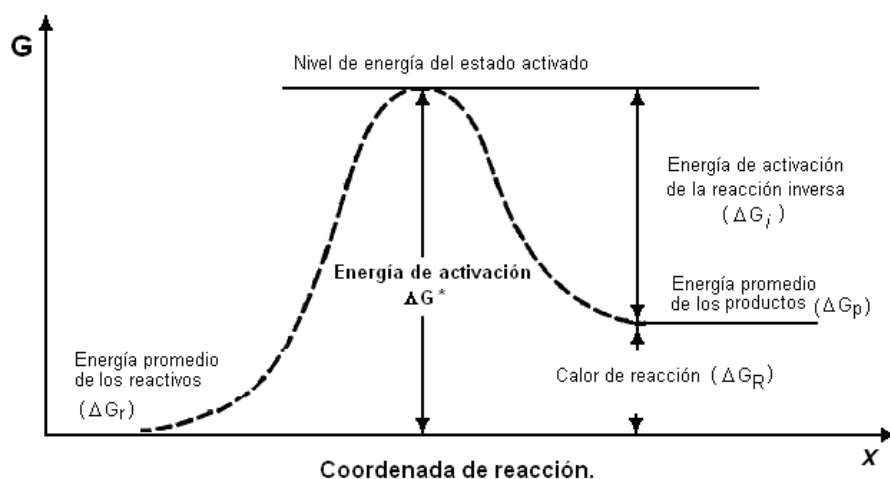


Figura 73. Niveles de energía de los estados inicial, activado y final para una reacción endotérmica.

En el caso de la protección catódica incompleta de las vigas sometidas al termorociado de zinc, se observa que la energía de activación requerida para que se anule la reacción de oxidación del hierro no se alcanza, de tal manera que la especie “estable” es el complejo conocido como green rust (GR). De acuerdo con los valores de potencial de media celda de las vigas estudiadas, se aprecia que no se alcanzó el valor de protección, que correspondería al del estado activado. Solo por un periodo corto se llegó al nivel de protección, en el cual se podría haber superado la barrera energética necesaria para obtener al hierro en su estado de oxidación nulo, como Fe^0 .

Con la información presentada se aprecia que, aun cuando se cumple con el criterio de flujo de corriente, no se alcanza a polarizar la estructura para evitar que ésta se siga oxidando. Se hace patente entonces que el sistema de ánodo de sacrificio por termorociado estudiado no llevó al acero hasta las condiciones de protección requeridas al no aportar la energía necesaria para superar el estado activado y garantizar la inmunidad de la armadura.

3.6.3. Análisis del funcionamiento del termorociado como protección catódica

En la *Figura 74* se presentan los resultados promedios del potencial de media celda del acero de refuerzo y del ánodo de zinc (P-AS y P-EZn) donde se indica las etapas controlantes del



funcionamiento del sistema de PCAS. Estos resultados se obtuvieron del promedio de vigas elaboradas sin y con 3.5% de NaCl adicionado al agua de amasado una vez descartado esta variable, durante dos años sometidas a PCAS parcialmente inmersas en agua de mar natural.

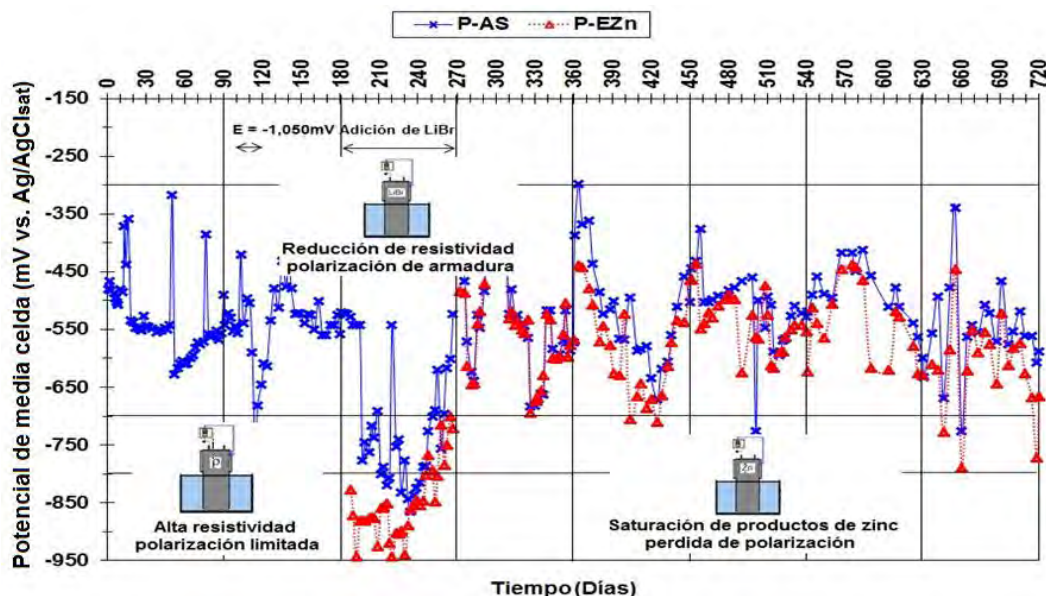


Figura 74. Etapas controlantes del funcionamiento de la PCAS por termorociado de zinc.

Durante los dos años de estudios se observaron cambios en la condición de la superficie del acero, manifestadas en el potencial con el transcurso del tiempo. La *Figura 74*, muestra diferentes etapas controlantes en el funcionamiento de la PCAS. Al inicio, la diferencia de potencial no era suficiente para polarizar la armadura hasta niveles de protección. La segunda etapa consistió en utilizar una disolución saturada de LiBr, con propiedades higroscópicas, para reducir la resistividad del concreto. En este caso se logró polarizar al acero embebido hasta valores de protección, pero solo fue efectivo durante un periodo de 60 días. La tercera etapa consistió en la depolarización del acero, atribuida a la formación de productos de corrosión en la interfase concreto-zinc que reducen la conductividad iónica y por lo tanto flujo de corriente hacia el acero.

De acuerdo a estos resultados, la limitada polarización catódica se atribuye principalmente a la pobre actividad del zinc, como se puede apreciar, donde se observó que los potenciales para el acero y el ánodo de zinc (P-AS y P-EZn), mostraron variaciones en un intervalo de -800 a -400 mV vs Ag/AgCl, que no fue suficiente para alcanzar la polarización del acero hasta niveles de protección.

Estos resultados indicaron que el ánodo de zinc, después de dos años de experimentación solo mantiene potenciales dentro de los niveles de protección contra la corrosión del acero, durante periodos en los que la actividad en la película formada en la interfase zinc-concreto permite paso de carga eléctrica suficiente para polarizar a la armadura.



3.7. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE RAYOS POR ENERGÍA DISPERSIVA (EDAX)

En las Figuras 75, 76 y 77 se presentan las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) tomadas en la pasta del concreto en la interfase concreto-acero de refuerzo, a 12 y 24 meses, en vigas de concreto armado sometidas a protección catódica con ánodo de sacrificio (PCAS) por termorociado de zinc y corriente impresa (PCCI), y en vigas sin protección inmersas en agua de mar (INM), respectivamente.

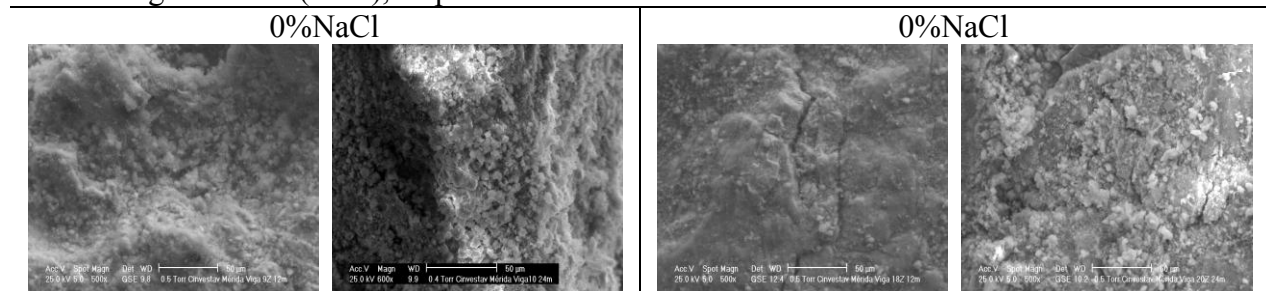


Figura 75. Micrografías a 12 y 24 meses de la interfase concreto-acero de refuerzo en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl sometidas a PCAS.

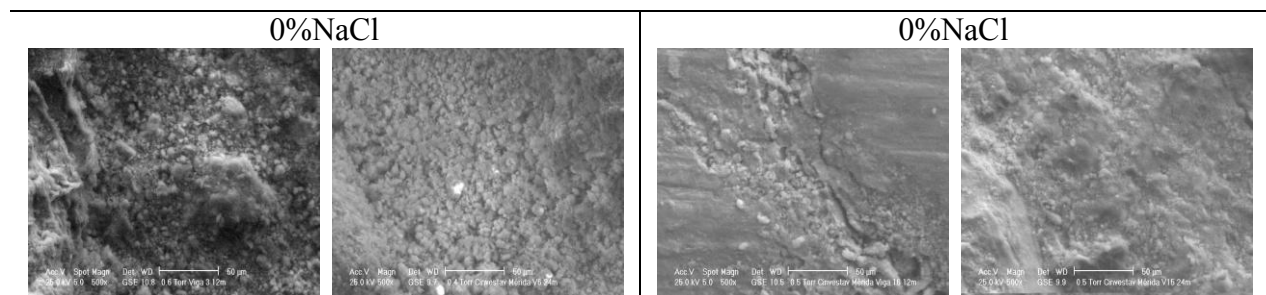


Figura 76. Micrografías a 12 y 24 meses de la interfase concreto-acero de refuerzo en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl sometidas a PCCI.

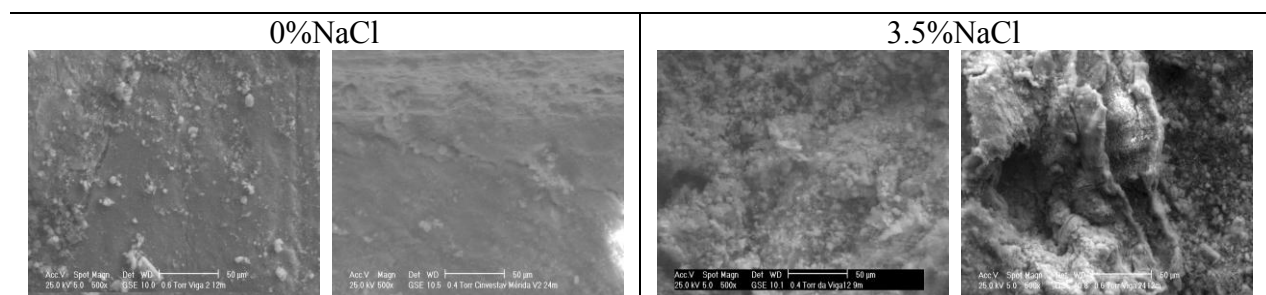


Figura 77. Micrografías a 12 y 24 meses de la interfase concreto-acero de refuerzo en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl expuestas a INM.

La finalidad de análisis microestructural mediante el uso del microscopio electrónico de barrido es determinar el posible efecto de la protección catódica en propiciar la formación de compuestos como por la reacción álcali-sílice y/o reacción álcali-carbonato (Figura 78).

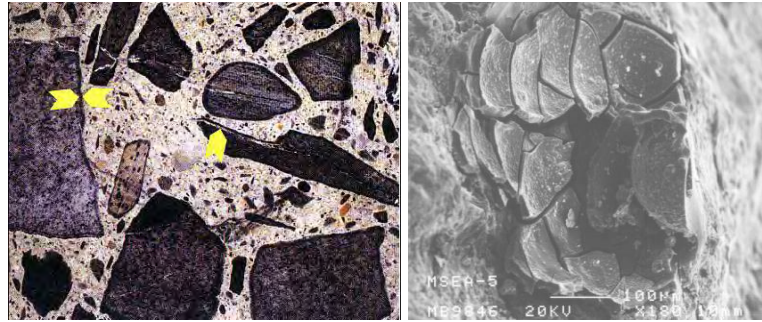


Figura 78. Morfología característica de la reacción álcali-sílice y reacción álcali-carbonato.

Como antecedente, se considera que la reacción álcali-sílice presenta muy poca probabilidad de que se presente, debido a las características de los agregados utilizados son principalmente calcáreos; a diferencia de la reacción álcali-carbonatos donde las condiciones de formación son más favorables.

El presente trabajo de investigación se centró en el estudio del sistema de protección anódica por ánodos de sacrificio con termorociado de zinc (PCAS), en este sentido, al no haber obtenido un adecuado funcionamiento de este sistema se considera la polarización no favoreció la migración de iones Na^+ y K^+ hacia la interfase concreto-acero condición que propiciaría el incremento de la alcalinidad del concreto y en consecuencia la posible reacción álcali-sílice y/o reacción álcali-carbonatos.

Un segundo indicativo de la nula probabilidad de que se hubiera presentado la reacción álcali-sílice y/o reacción álcali-carbonato fue la presencia de productos de corrosión desde antes de los dos años como se reportó en el registro fotográfico (*Figura 65*), atribuida al ataque de los iones cloruros, por lo tanto, tuvo que haber disminuido el pH en la interfase concreto-acero para iniciar la corrosión. Por otro lado, la adición de una solución de LiBr de acuerdo a la literatura inhibe la formación en particular de la reacción álcali-sílice.

El registro micrográfico presente en la *Figura 75* sobre vigas sometidas a PCAS no se observó ninguna microestructura característica del gel de la reacción álcali-sílice y/o álcali-carbonato, resultado que concuerda con lo antes planteado como consecuencia del insignificante efecto de la protección catódica por termorociado de zinc. El registro micrográfico de las vigas sometidas al sistema de PCCI (*Figura 76*) tampoco se observó la microestructura característica del gel de la reacción álcali-sílice y/o álcali-carbonato, aun cuando en este sistema si cumplió con los criterios de protección catódica. En el caso de las vigas expuestas sin protección catódica INM (*Figura 77*) tampoco se observó la presencia del gel producida por la reacción álcali-sílice y/o álcali-carbonato, siendo en este caso predecible la ausencia de estos compuestos.

En este sentido la reacción álcali-sílice y/o álcali-carbonato no pudo llevarse a cabo el sistema de PCCI debido a rango de potenciales de protección propuestos (entre -800 y -950 mV vs. Ag/AgCl/sat) aun cuando se llevó a cabo durante 2 años. A este respecto Ali et al. [132], en 1993 reportaron que la sobreprotección con corriente impresa en concreto reforzado aceleró la reacción álcali-sílice. Por otro lado, también suavizó el gel CSH debido al ataque de iones Na^+ y K^+ atraídos a la interfase concreto-acero, provocando la disminución de la resistencia a la compresión y por lo tanto la reducción de la durabilidad del concreto.



Con base a lo anterior, en el registro micrográfico se observó la formación de grietas principalmente en las vigas sometidas a PCAS, sin embargo, se descarta alguna relación debido a efecto de la protección catódica y se relaciona al producto de corrosión formado, ya sea por propiciada por el mal funcionamiento del termorociado de zinc y principalmente por la acciones de los iones cloruros presentes desde la elaboración y/u obtención de los especímenes de concreto. Por otro lado, en algunos casos no se presentaron productos de corrosión y se vieron grietas, este se relacionó a la acción mecánica impuesta durante la preparación y/u obtención de las muestras.

Por otro lado, el potencial de protección (Epro) y la densidad de corriente requerida (ip) no fueron lo suficiente para provocar la desunión del concreto y el acero a 2 años de estudio. Este concuerda con Batic et al. [133], quienes en 2001 aplicaron tres potenciales -850, -1000 y -1250 mV (SCE) en morteros elaborado con agua de la llave y con y con 3% de NaCl y encontró que la resistencia de unión entre el acero y el mortero disminuyó un 10% cuando fue polarizado a -1,250 mV, pudiendo estar relacionado con la formación de hidrógeno y cambios en la microestructura de la pasta de cemento. También concordó con Jiang-Jhy Chang et al. [134], quienes en 1999 reportaron que las reacciones químicas antes mencionadas por efecto de la protección catódica pueden causar una reducción en la resistencia de adherencia entre el concreto y el acero, cuando la densidad de corriente (0, 3, 200, 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y tiempo de polarización se incrementa (0, 4, 8, 12 meses).

Otros investigadores [135-137] también encontraron que la adherencia entre el acero y el concreto disminuye debido a la corriente catódica, debido a que induce la migración de iones Na^+ y K^+ a la interfase. La acumulación de estos iones propiciaría el ataque del gel CSH dando como resultado la degradación de la resistencia de unión con el acero de refuerzo. Tampoco hay que descartar el posible efecto de la generación de gas hidrógeno en el proceso.

En las Figuras 79, 80 y 81 se presenta el porcentaje de carbono, oxígeno, calcio, magnesio y silicio (C-O-Ca-Mg-Si) obtenidas con espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDAX) llevada a cabo en la pasta de concreto en la interfase concreto-acero de refuerzo, a 12 y 24 meses, en vigas de concreto armado sometidas a protección catódica con ánodo de sacrificio (PCAS) por termorociado de zinc y corriente impresa (PCCI), y en vigas sin protección inmersas en agua de mar (INM), respectivamente.

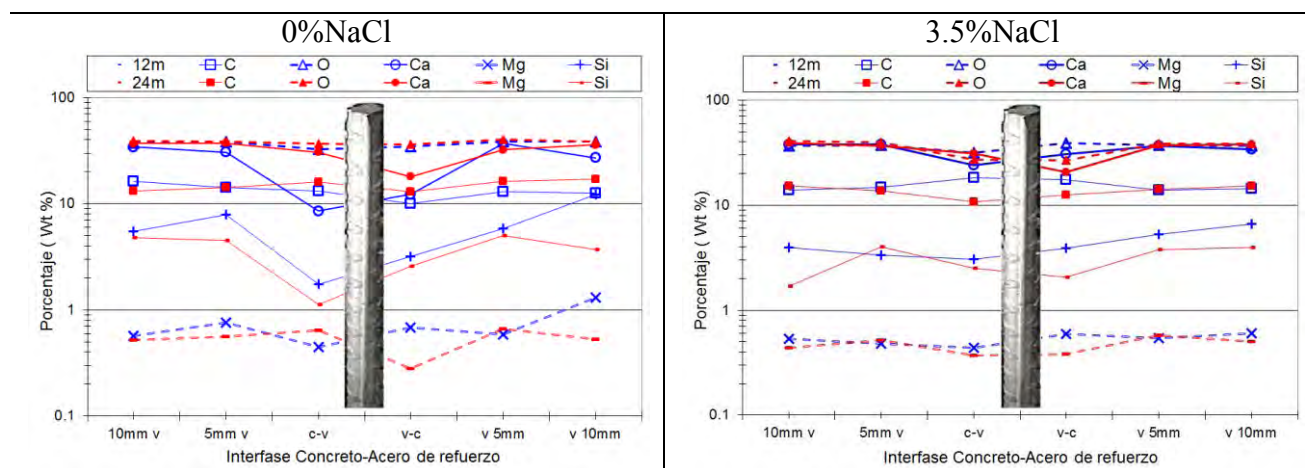


Figura 79. Elementos de C-O-Ca-Mg-Si obtenido por EDAX en vigas sometidas a PCAS.

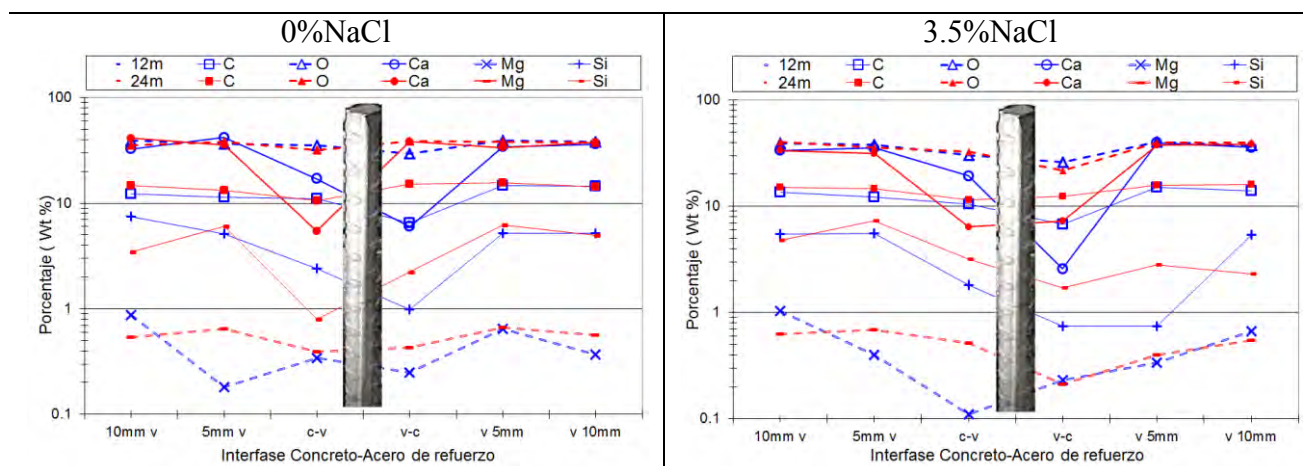


Figura 80. Elementos de C-O-Ca-Mg-Si obtenido por EDAX en vigas sometidas a PCCI.

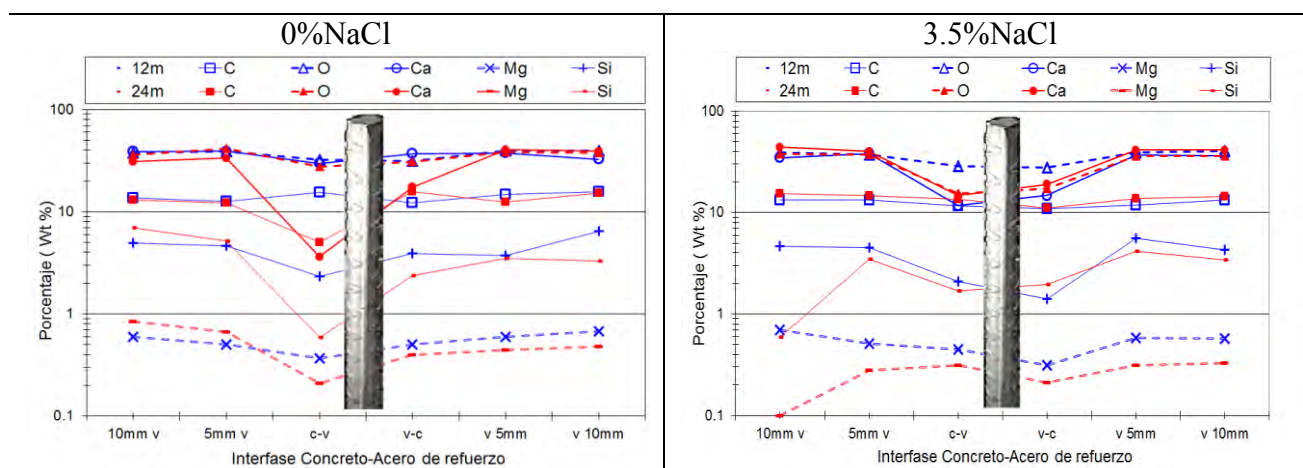


Figura 81. Elementos de C-O-Ca-Mg-Si obtenido por EDAX en vigas expuestas a INM.

La distribución del contenido de carbono, oxígeno y calcio (C-O-Ca) para cada condición impuesta a vigas de concreto armado (Figuras 79, 80 y 81) se relacionan a los compuestos calcáreos característicos de los agregados utilizados. Observándose un porcentaje similar a 5 y 10 mm de la varilla en los dos puntos que se analizaron. En los dos puntos de la interfase concreto-acero (c-v y v-c) se observa variaciones o disminución del contenido calcio atribuido a la formación de otros compuestos como el producto de corrosión.

Se observa que el contenido de silicio (Si) obtenido de vigas de concreto armado sometidas a PCAS, PCCI e INM todas se encuentran por debajo del 10% en la pasta del concreto y su presencia está principalmente relacionada al cemento en el cual está presente en un 21,30 % como SiO_2 [83,84]. En cuanto al agregado fino utilizado siendo este polvo de piedra se considera un contenido menor al del cemento, dada las características calcáreas. Por tanto, aun cuando la protección catódica en este caso la de corriente impresa haya propiciado el incremento de la alcalinidad en la interfase concreto-acero se considera que el contenido de sílice no es suficiente para que se lleve a cabo la reacción álcali-sílice.



Por otro lado se observa que el contenido de magnesio (Mg) también bajo las tres condiciones de estudio, esta se encuentra por debajo del 1% en la pasta del concreto, el cual se considera casi despreciable y prácticamente nulo su efecto o formación de la reacción álcali-carbonatos. El magnesio se relaciona con la magnesia (MgO) presente en un 0,83 (5 % máx.) en el cemento. El efecto expansivo de MgO en el cemento, fue el primero en ser reconocido. En la actualidad, el contenido máximo de MgO permisible por la Especificación Estándar para el Cemento Portland del ASTM C 150-95 [138], es menos del 6%. Arriba del 5% de este óxido es incorporado a varios minerales del clinker especialmente la fase C_4AF [51]. La literatura también menciona a la presencia de dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) como escoria del cemento y que el MgO cristalino reacciona con el agua para producir brucita ($Mg(OH)_2$).

Una vez elaborado el concreto parte de la magnesia se convierte en dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), ambos son considerados como escoria en el concreto. El magnesio también puede provenir del agua de mar absorbido por capilaridad, siendo en este caso el principal suministro los agregados utilizados en forma de dolomita. Aunque la fuente principal es los agregados utilizados en forma de dolomita. Siendo este último el responsable de la reacción álcali-carbonato que al reaccionar produce carbonato de calcio y brucita ($Mg(OH)_2$) el cual una vez formado este último es insoluble ($pH > 11.5$) y presenta cambios de volumen, a este proceso no deseado se le conoce como desdolomitación [139].

Teóricamente, en una solución alcalina ($pH > 11.5$), el $Mg(OH)_2$ es termodinámicamente más estable que el 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 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 Mg^{++} es mayor y es lento cuando la concentración es menor. En el agua de mar la presencia de la aragonita o brucita está directamente relacionada con el pH.

Por otra parte Buenfeld et al. [140] y Newton et al. [141], 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^{++} 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.

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 1960. Sin embargo, la precipitación de brucita del agua de mar no es un fenómeno natural que podría encontrarse información fácilmente en la literatura [140].

Como se mencionó en los resultados obtenidos por MEB, Buenfeld y Newton [140,141], demostraron que el concreto expuesto al agua de mar desarrolla una “piel” superficial, debido a la



existencia de iones Mg^{2+} y Ca^{2+} en el agua de mar que precipitan en los poros del concreto, 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. La formación de estos depósitos en la superficie del acero ha sido reportada frecuentemente asociado con la protección catódica marina. Aunque la formación de depósitos en la superficie del concreto debido a la corriente aplicada puede ser factible.

Hassanein et al. [142], en 1999, encontraron también depósitos similares en la superficie del concreto expuestos al agua de mar y sometidos a protección catódica intermitente. Los depósitos encontrados consistieron en cristales ricos en Mg y Ca relacionados a la brucita y la aragonita. Sin embargo, los resultados obtenidos principalmente en las vigas sometidas a PCCI indican también una mínima probabilidad de que lleve a cabo la reacción álcali-carbonatos, debido al pobre contenido de compuestos base magnesio. Por otro lado, la formación de estos compuestos en la superficie del concreto puede ser perjudicial en el suministro de la corriente al incrementar l

En las Figuras 82, 83 y 84 se presenta el porcentaje de sodio y potasio (Na y K) obtenidas con espectroscopia de rayos por energía dispersiva (EDAX) llevada a cabo en la interfase concreto-acero de refuerzo, a 12 y 24 meses, en vigas de concreto armado sometidas a protección catódica con ánodo de sacrificio (PCAS) por termorociado de zinc y corriente impresa (PCCI), y en vigas sin protección inmersas en agua de mar (INM), respectivamente.

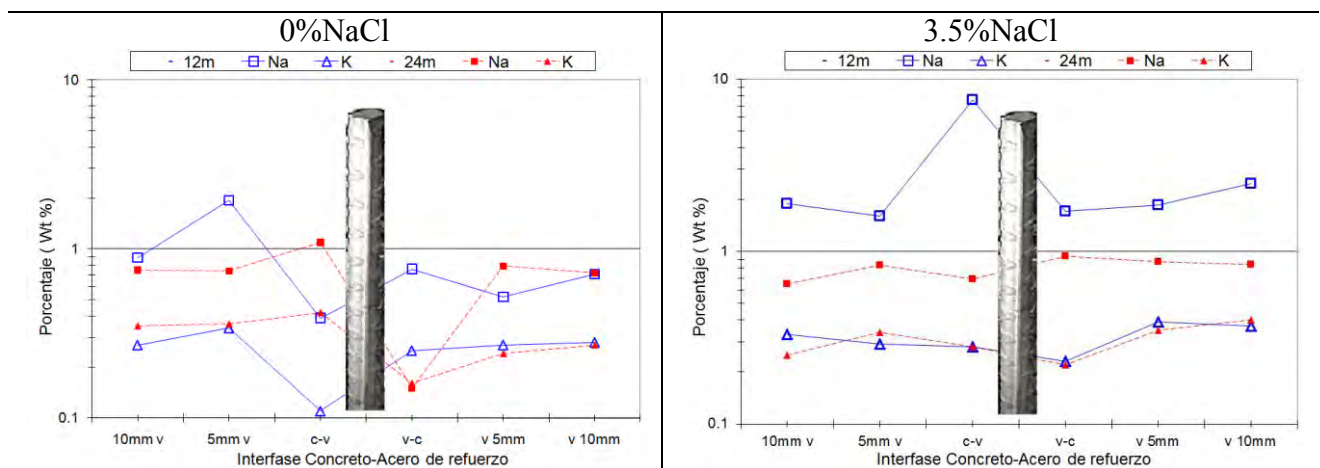


Figura 82. Elementos de Na-K obtenido por EDAX en vigas sometidas a PCAS.

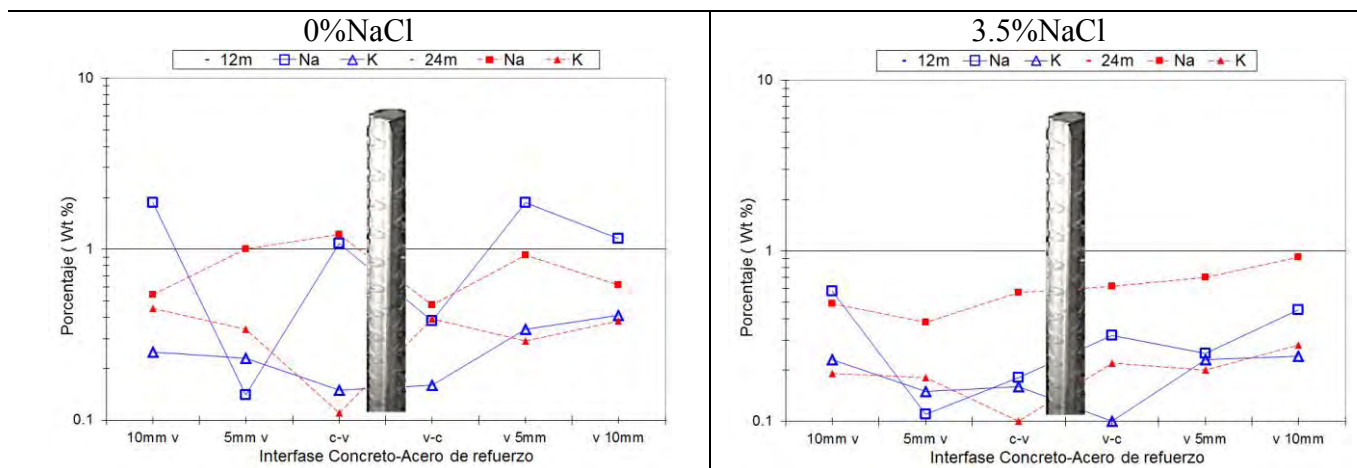


Figura 83. Elementos de Na-K obtenido por EDAX en vigas sometidas a PCCI.

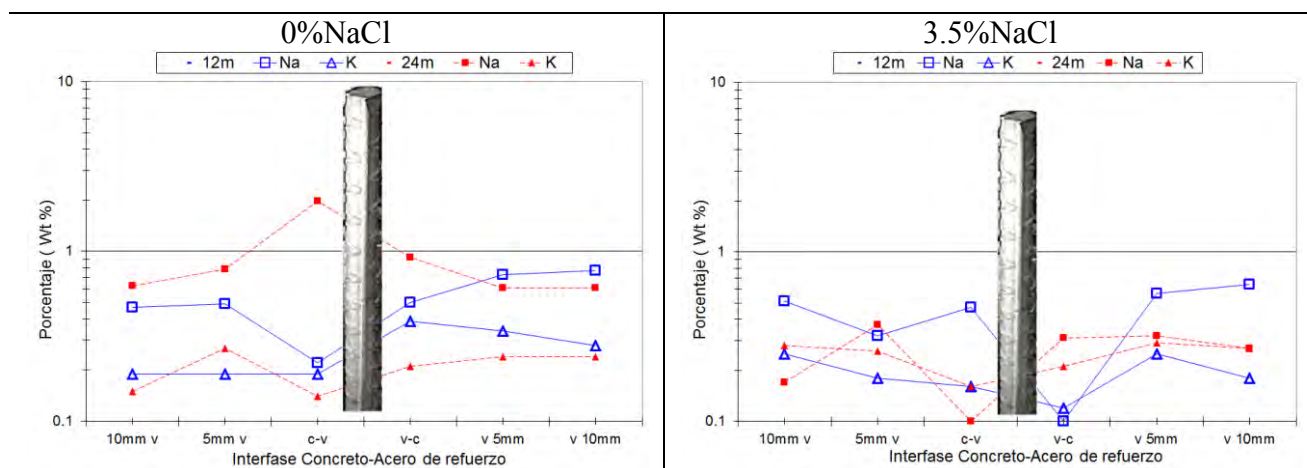


Figura 84. Elementos de Na-K obtenido por EDAX en vigas expuestas a INM.

Al comparar el contenido de sodio y potasio (Na-K) en las tres condiciones de estudio (Figuras 82, 83 y 84) no se observó un incremento significativo o tendencia de estos elementos a 5, 10 mm y en la interfase concreto-acero. Por lo tanto, el posible efecto del incremento de estos elementos por la protección catódica en particular en este caso en el sistema por corriente impresa que cumplió las expectativas de protección contra la corrosión del acero es prácticamente nulo.

3.8. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

3.8.1. Agregados del concreto: polvo de piedra y grava

En la *Figura 85* se presenta las fases mayoritarias obtenidas en muestras de grava y polvo de piedra por DRX, agregados utilizados en la fabricación de las vigas de concreto.

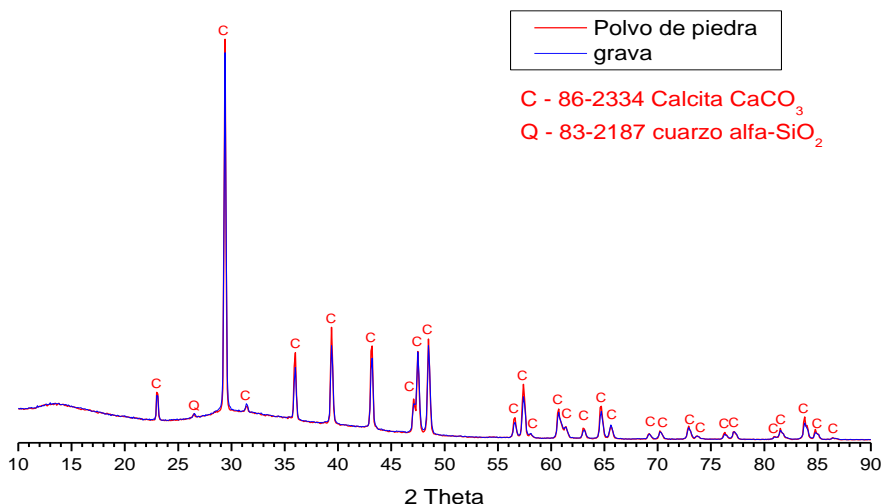


Figura 85. Difractograma de los compuestos observados en el polvo de piedra y grava.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) llevados a cabo en los agregados utilizados de grava y polvo de piedra no logró determinar compuestos relacionados con materiales silicios y magnesio responsables de la reacción álcali-sílice y álcali-carbonatos, reportando un alto contenido de material calcáreo (CaCO_3).

El CaCO_3 puede existir en tres formas de cristal en el cemento hidratado. La transformación del Ca(OH)_2 a 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 ha sido reportada [27,89-91]. Termodinámicamente, la calcita pura es la forma más estable de carbonato de calcio y la capa puede precipitar como aragonita en condiciones especiales [90].

Estos resultados confirman a la calcita como la fase predominante de los agregados utilizados. Estos concuerdan con los resultados presentados en el registro fotográfico del estudio del frente de carbonatación en las tres condiciones estudiadas (Figuras 39, 40 y 41) donde se aprecia que el indicador no da color en el carbonato de calcio debido a su característica química, ya que está por debajo del umbral de pH de la fenolftaleína y la timolftaleína. Sin embargo, el agregado fino (polvo de piedra) no afectó la propiedad química del concreto conferida por el cemento, ya que en la pasta no se modificó el pH como se reportó, sobre la buena calidad del concreto en las vigas sin y con protección catódica. Por otro lado, los resultados de DRX soportan lo reportado por SEM-EDAX revelando que la reacción álcali-sílice y/o álcali-carbonato no pudo llevar a cabo debido al bajo contenido de cuarzo (trazas) y la ausencia del compuesto de dolomita, relacionados al silicio y al magnesio principales precursores de la reacción álcali-sílice y álcali-carbonato, respectivamente.

3.8.2. Interfase concreto-acero

En las Figuras 86, 87 y 88 se presentan las fases mayoritarias obtenidas por DRX en la interfase concreto-acero en vigas de concreto armado sometidas a protección catódica (PCAS y PCCI) y sin protección catódica (INM).

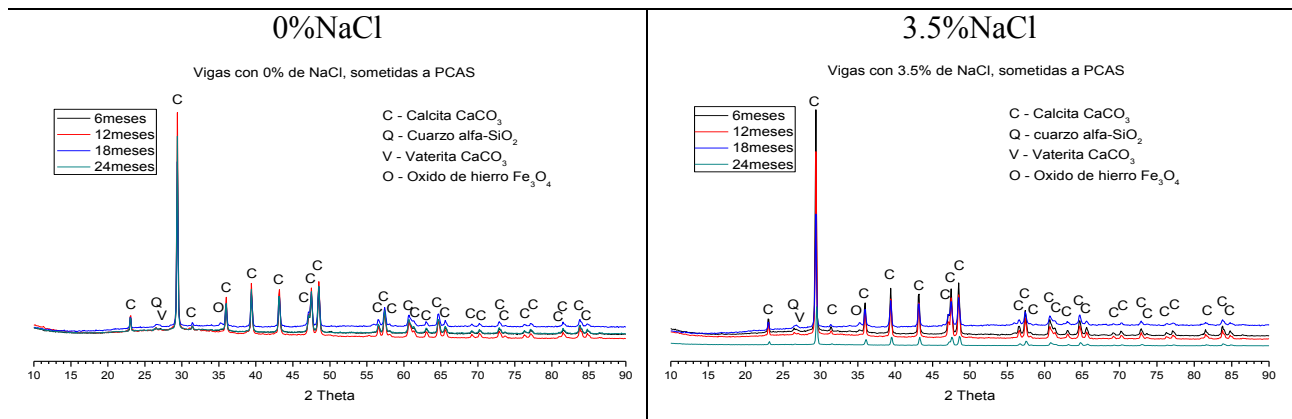


Figura 86. Difractograma de los compuestos observados en la interfase concreto-acero en vigas sometidas PCAS.

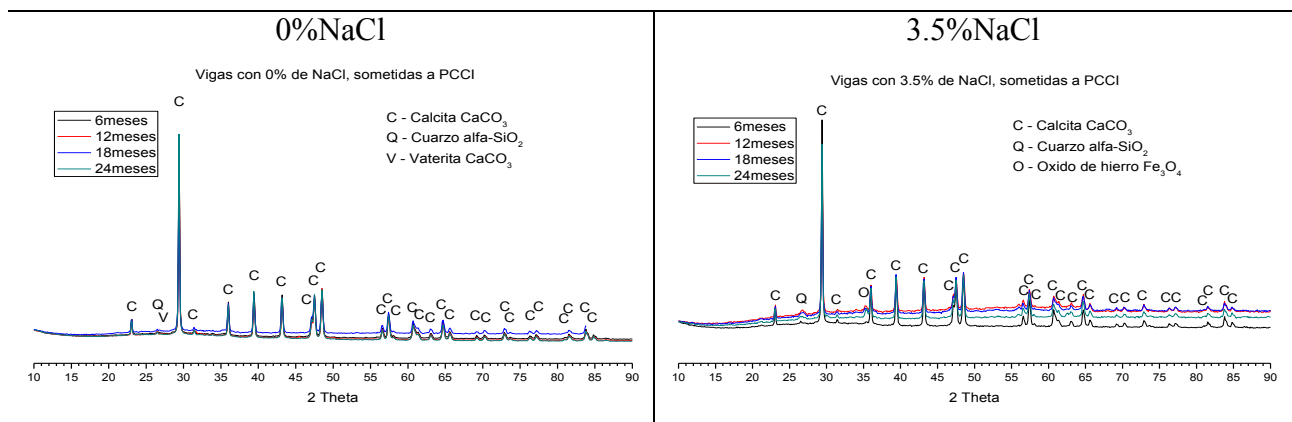


Figura 87. Difractograma de los compuestos observados en la interfase concreto-acero en vigas sometidas PCCI.

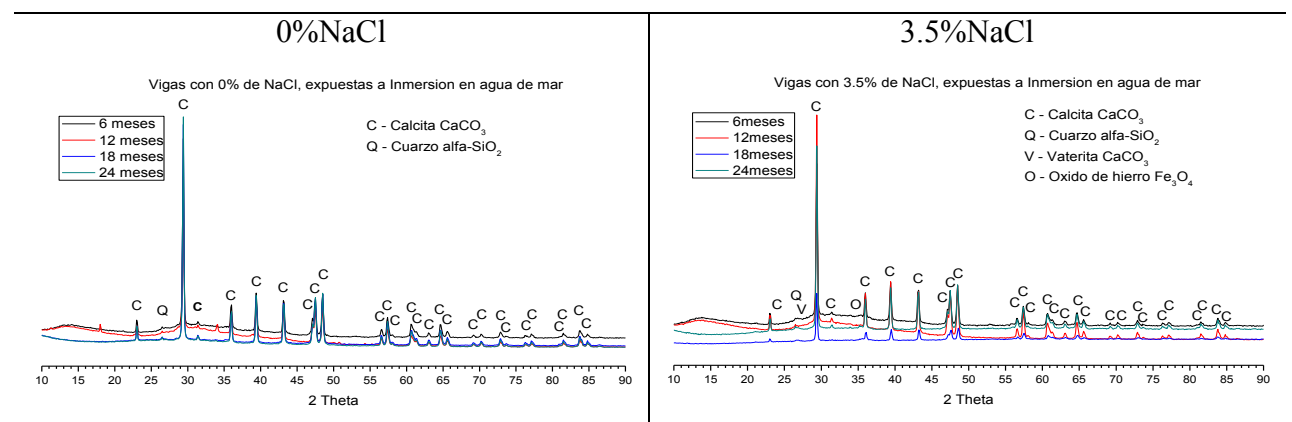


Figura 88. Difractograma de los compuestos observados en la interfase concreto-acero en vigas expuestas a INM.

Los resultados confirman la composición predominante en los cuatro periodos en que se analizaron muestras pulverizadas de concreto obtenido de la interfase concreto-acero el compuesto



mayoritario fue el CaCO_3 en su fase predominante que es la calcita. Aunque también se observó la presencia de vaterita otra forma de carbonato en menor cantidad, la cual se puede considerar realmente como trazas. De forma similar también se observó la presencia de cuarzo componente del cemento y posiblemente en menor cantidad también en los agregados. Esto concuerda con los resultados del registro fotográfico de la interfase concreto-acero (*Figuras 65, 66 y 67*) donde se aprecia el efecto de los indicadores sobre el pH del concreto, apreciándose la ausencia de coloración la reacción característica del agregado utilizado (CaCO_3); de igual manera concuerda con lo reportado en SEM-EDAX, concluyendo que una nula probabilidad que pudiera haberse dado la reacción álcali-sílice y/o álcali-carbonato, debido al pobre contenido de cuarzo y ausencia de dolomita, respectivamente para cada reacción.

3.8.3. Interfase zinc-concreto

En la *Figura 89* se presenta el difractograma obtenido en la interfase zinc-concreto de vigas sometidas a protección catódica por ánodo de sacrificio con termorociado de zinc y en la Tabla 18 se presenta los compuestos mayoritarios identificados en la interfase zinc-concreto.

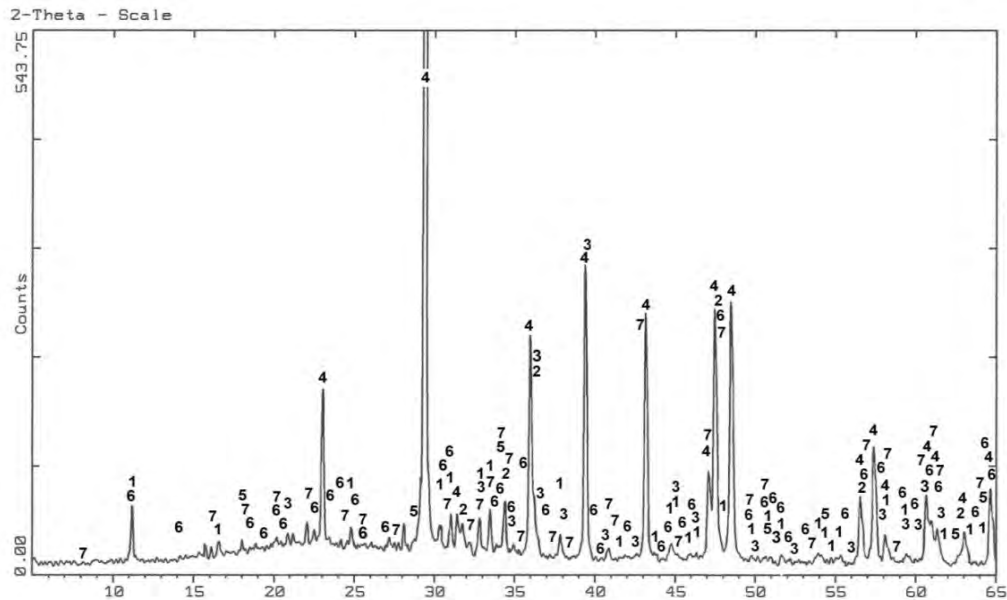


Figura 89. Difractograma de los compuestos observados en la interfase zinc-concreto.

<i>Tabla 18. Compuestos formados en la interfase zinc-concreto.</i>
1- Simoncoleita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
2- Zincita (ZnO)
3- Wulfingita ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)
4- Calcita (CaCO_3)
5- Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
6- Óxido de calcio y aluminio ($\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$)
7- Óxido de calcio y aluminio ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$)



Calon et al. [143], demostraron que en el intervalo de variación inicial del pH del concreto fresco, la velocidad de disolución del zinc disminuye significativamente. El registro fotográfico realizado durante este trabajo, confirma que la alcalinidad de las vigas no disminuyó a valores menores de 10.6 (*Figura 39*) lo permite afirmar baja actividad del zinc.

Se sabe que en la interfase concreto-zinc se forman diversos compuestos, que, dado el ambiente alcalino y presencia de iones cloruro y oxígeno, generan un ambiente resistivo que reduce el flujo de corriente [144]. Hime et al. [145], reportan la formación de simoncoleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$). Por su parte, Yeomans [146], encontró zincita (ZnO). Estos mismos productos de corrosión fueron encontrados por Belaïd et al. [147], en barras de acero galvanizadas embebidas en hormigón expuesto a medio marino, quienes propusieron que la formación de estos compuestos incrementa el volumen de la barra y son causa de agrietamiento.

El diagrama de Pourbaix del zinc [148], muestra que a los valores de potencial y pH medidos, la especie estable es el ión bicincato ($HZnO_2^-$), compuesto soluble, que correspondería a una interfase activa. Sin embargo, en la zona adyacente se formaron los productos que se muestran en la *Figura 89* y *Tabla 18*: Simoncoleita $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, Zincita ZnO , wulfingita ($Zn(OH)_2$), calcita ($CaCO_3$), portlandita ($Ca(OH)_2$) y óxidos de calcio y aluminio ($Ca_5Al_6O_{14}$ y $Ca_{12}Al_{12}O_{19}$); todos ellos especies que reducen la conductividad e interfieren en el paso de corriente iónica, disminuyendo la eficiencia de la protección.

Weale [149] observó que en aceros galvanizados, la disolución del zinc generaba acumulación de productos de corrosión blancos en la interfase concreto-acero que reducía la adherencia del metal a la pasta de concreto. El análisis de DRX que realizó reveló la presencia de los productos cristalinos: hidroxiclорuro de zinc ($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$) y simoncoleita, este último también identificado en este trabajo.

El análisis mediante DRX (*Figura 89*, *Tabla 18*), indica la presencia de compuestos derivados de la disolución del zinc y su posterior combinación con iones presentes en la disolución poro que afectan su cinética de corrosión y por lo tanto el suministro de carga al circuito de PCAS debido al incremento de la resistividad en esta zona.



CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Después de 2 años de exposición de estructuras de concreto armado en agua de mar, el sistema de protección catódica por corriente impresa es más eficiente y versátil que la ensayada con ánodos galvánicos por rociado térmico de zinc. Se alcanzaron potenciales de media celda que ubican a la armadura en zona de protección, mientras que para el rociado térmico el potencial se ubica en valores que no favorecen la protección del metal.

Con el sistema de protección por termorociado de zinc después de 2 años de estudio no se logró el funcionamiento esperado a diferencia del método convencional de corriente impresa que si cumplió los criterios de protección de potencial y corriente de protección. El limitado funcionamiento del termorociado de zinc se atribuye a la insuficiente actividad del zinc, aunada al incremento de resistividad relacionado al concreto y productos del zinc en la interfase zinc-concreto. No se logró el funcionamiento aun después de activarlo suministrando una polarización externa con una fuente de poder y la adición de LiBr para disminuir la resistividad del concreto. Sin embargo, aunque no se alcanzó la polarización del acero que pudiera llevarlo a la zona termodinámica de inmunidad, el termorociado de zinc si alcanzó niveles de densidad de corriente requerida para mitigar la corrosión lo que pudiera ser utilizado más como método de prevención contra la corrosión, siempre y cuando las características naturales del concreto se mantengan (pH mayor a 12.5).

El seguimiento a 2 años de estudio del proceso de carbonatación del concreto permite afirmar que no es un mecanismo de deterioro significativo en las condiciones de protección catódica en medio marino. El avance es del orden de 1 mm, por lo cual no es factor determinante en el proceso de formación de oxhidrilos en la interfase acero-concreto inducida por la corriente catódica que se aplica al refuerzo.

El contenido de iones cloruro adicionado al agua de amasado favoreció la corrosión del acero en todas las series a excepción de las vigas sometidas a protección por corriente impresa que presento un menor ataque debido a la protección conferida por este sistema. En las vigas sin adición de cloruros, la actividad termodinámica del acero en las vigas testigo no necesariamente está relacionada a la corrosión, como se demostró con la ausencia de óxidos en la interfase concreto-acero después de 2 años de estudio; contrario al observado en las sometidas al sistema de protección por termorociado la cual propicio la corrosión del acero; siendo en este caso la que proporciono un mejor beneficio contra la corrosión, fue el sistema de protección por corriente impresa donde la acción de los cloruros fue poco significativa, relacionado por otro lado a la protección natural del concreto.

La presencia de la herrumbre verde 1, conocida en inglés como green rust 1 (GR1), es evidencia de que la corrosión del acero embebido con protección catódica incompleta en un sistema de protección catódica con rociado térmico de zinc, genera un intermediario en el proceso de oxidación del refuerzo de acero. El producto de corrosión es nocivo para la durabilidad de estructuras de concreto reforzado expuestas en un medio marino.

Se descartó la posible reacción álcali-sílice y/o álcali-carbonato que pudiera haber sido favorecido por el efecto de la protección catódica. La ausencia de estos mecanismos de degradación del concreto fue atribuido principalmente a las características de los agregados utilizados los cuales son pobres en contenido de silicio y magnesio, elementos precursores de estas reacciones.



BIBLIOGRAFÍA

- 1.- 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.
- 2.- William F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Tercera edición, Editorial McGraw-Hill, 1998.
- 3.- K.G. Berkeley, S. Pathmanaban, cathodic protection of reinforcement steel in concrete. Ed. Butterworths, ISBN 0-408-03270-1, (1990).
- 4.- Javier Ávila y Juan Genescá. Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión, 1ra. Edición, Ed. La Ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica, S. A. DE C. V. ISBN 968-16-3153-6, 1985.
- 5.- R. B. Polder and P. C. Nuiten A Multi-element Approach for Cathodic Protection of Reinforced Concrete, Materials Performance, V. 33 No. 6, 1994, pp. 11-14.
- 6.- G. K. Glass Analysis of Data on a Reinforced Concrete Cathodic Protection System, Materials Performance, V. 35, No. 2, 1996, pp. 36-41.
- 7.- D. A. Whiting, M. A. Nagi and J. P. Broomfield, Laboratory Evaluation of Sacrificial Anode Materials for Cathodic Protection of Reinforced Concrete Bridges, Corrosion, V. 52, No. 6, 1996, pp. 472-479.
- 8.- W. H. Hartt, Analytical Evaluation of Sacrificial Anode Cathodic Protection systems for Steel in Concrete, NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 252.
- 9.- M. Funahashi, S. F. Daily, W. T. Young, Performance of Newly Developed Sprayed Anode Cathodic Protection System, NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 254.
- 10.- C. M. Bermúdez, L. O. Aguirre, C. Vásquez y H. Castillo, Protección Catódica del Concreto en ambientes Salinos Utilizando Ánodo de Sacrificio de Aluminio, 2nd Latin american Region Corrosion Congress, 1996, No. LA 96006.
- 11.- R. Brousseau, B. Baldock, G. Pye and Ping Gu, Sacrificial Cathodic Protection of a Concrete Overpass Using Metallized Zinc: Latst Update, NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 239, 1997.
- 12.- R. G. Holcomb, C. B. Cryer, "Cost of Impressed Current Cathodic Protection for Coastal Oregon Bridges", Materials Performance, V. 37, No. 9, 1998, pp. 22-26.
- 13.- R. J. Kessler, R. G. Powers and I. R. Lasa, Cathodic Protection Using Zinc Sheet Anodes and an Ion Conductive Gel Adhesive, NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 234.
- 14.- R. Brousseau, M. Arnott and B. Baldock, Improving the Adhesion of Zinc Coatings Used to Metallize Concrete, Materials Performance, V. 33, No. 1 1994, pp.40-42.
- 15.- S. J. Bullard, B. S. Covino Jr. and G. E. McGill, Bond Strength of Thermal-Sprayed Zinc on concrete During Early Electrochemical Aging, NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 232, 1997.
- 16.- B. S. Covino, Jr, S. J. Bullard, G. R. Holcomb. S. D. Cramer, G. E. Mc Gill and C. B. Cryer, Bond Strength of Electrochemically Aged Arc-Sprayed Zinc Coatings on Concrete, Corrosion, V. 53, No. 5, 1997, pp. 399-411.
- 17.- A. Sagüés and R. G. Powers, "Sprayed-Zinc Sacrificial Anode for Reinforced Concrete in Marine Service", NACE Corrosion Congress '95, Paper 515.
- 18.- D. R. Jackson, M. Islam. Field experience and long term monitoring of some reinforced concrete bridge structure subjected to electrochemical chloride extraction (ECE), CORROSION 2000, Orlando, Florida, 2000, Paper No. 00821.
- 19.- J. Bennet, T. J. Schue, K. C. Clear, D. L. Lankard, W. H. Hartt and W. J. Swiat. Electrochemical Chloride removal and protection of concrete bridge components: Laboratory studies, SHRP-S-657, NRC, Washington D. C., 1993.
- 20.- C. Arya, S. Shawqui, and P. W. R. Vassie. Factors influencing electrochemical removal of chloride from concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 6, 1996, pp. 851-860.
- 21.- T. D. Marcotte, C. M. Hansson and B. B. Hope. The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar. Part I: Electrochemical measurements, Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 11, 1999, pp. 1555-1560.
- 22.- G. R. Holcomb, B. S. Covino, Jr, J. H. Russel, S. J. Bullard, S. D. Cramer, W. K. Collins, J. E. Bennet and H. M. Laylor. Humectant use in the cathodic protection of reinforced concrete, CORROSION 2000, Orlando, Florida, 2000, Paper No. 00812.



- 23.- J. Tinnea and J. F. Young. The influence of chemistry and microstructure on corrosion testing of concrete, CORROSION 2000, Orlando, Florida, 2000, Paper No. 00806.
- 24.- Sergi, G. Page. C.L., The effect of cathodic protection on alcali-silica reaction in reinforced concrete, Contractor Research Report 310, Transport Research Laboratory, Crowthorne, Berkshire, UK.
- 25.- Manning, D.G., Ip, A.K.C. (1994), Rehabilitating corrosion damaged bridges through the electrochemical migration of chloride ions, in Weyers, R.E. (ed) concrete Bridges in aggressive Environments, Philip D. Cady Symposium, pp. 221-44
- 26.- Bennett, J.E., Cathodic protection of reinforced concrete bridges elements: A state-of-the art report, Strategic Highway Research Program, SHRP-S-337, National Research Council, Washington, DC.
- 27.- R. G. C. Bathurst, Carbonate Sediments and their Diagenesis, Elsevier, New York, 1976.
- 28.- 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.
- 29.- Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A. C. Tecnología del Concreto. Modulo I y Modulo II.
- 30.- 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, Julio 1998.
- 31.- F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Londres, E. Arnold Ltd. 1970.
- 32.- R. H. Bogue, W. Lerch, Hidratation of Portland Cement Compounds, Industrial and Engineering Chemistry 26, No. 8, (1934).
- 33.- ASTM C 150, Standard Specification for Portland Cement.
- 34.- James F. Shackelford, Ciencia de Materiales para Ingenieros, Tercera edición, Editorial Prentice Hall, 1992, pp. 493-495.
- 35.- Boris Bresler, Concreto Reforzado en Ingeniería, Vol. 1., 1ª edición, Edit. LIMUSA, México, 1981, pp. 25-26.
- 36.- Construcción civil: Corrosión del Acero en Estructuras de Hormigón Armado, Guía Práctica de la Corrosión, No. 4, CYTED, RICORR, Río de Janeiro, 1994, pp. 6-7.
- 37.- C.F.E., Corrosión. Tecnolab, Vol. II, Núm. 6, Dic. 1985, Irapuato, Guanajuato.
- 38.- Schiessi P., Corrosion of Concrete Steel, Report of Commite Technical 60 - CSC. RILEM.
- 39.- IMCYC, Properties of Concrete, Third Edition, (1992).
- 40.- 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.
- 41.- Boletín No.12, Guía de Diseño CEB sobre Durabilidad de Estructuras de Hormigón, Madrid, España, 1993.
- 42.- Castro Borges, Pedro, Corrosión en estructuras de concreto armado, 1ª ed., México, Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, IMCYC, 1998.
- 43.- Torres Acosta A., Durabilidad del concreto expuesto a ambiente marino. Parte 1: Período de la iniciación de la corrosión (T1), Construcción y Tecnología, 13, 157, junio de 2001, 2001.
- 44.- Javier Ávila y Juan Genescá. Más allá de la herrumbre. La lucha contra la corrosión, 2da. Edición, Ed. La Ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica, S. A. DE C. V. ISBN 968-16-2396-7, 1985.
- 45.- 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.
- 46.- RILEM. Corrosion of steel in concrete. Report of the technical Commite 60-CSC.:P. Schiessl.
- 47.- Gálligo Estévez, J.M., Los procesos de corrosión de las armaduras, En CEDEX, Curso sobre la durabilidad y reparación de estructuras de hormigón, Madrid.
- 48.- Bockris, John O'M; Reddy, Amulya K. N. and Gamboa Aldeco, Maria. Modern electrochemistry, fundamentals electrodicts. 2da Ed. ED. Kluwer Academic Publisher. (2002). ISBN: 0-306-46166-8.
- 49.- Pérez, Néstor. Electrochemistry and corrosion science. ED. Kluwer Academic Publisher, Boston. ISBN: 1-4020-7744-0. (2004).
- 50.- John P. Broomfield, Corrosion of steel in concrete: Understanding, investigation and repair, Ed. E&FN Spon, ISBN 0-419-19630-7, 1984.



- 51.- P. Kumar Mehta y Paulo J.M Monteiro, Concrete: Structure, properties and materials, Ed. Prentice Hall, ISBN 0-13-175621-4, 1986.
- 52.- Paul Chess, Gronvold and Karnov. Cathodic protection of steel in concrete, E&FN Spon, ISBN 0-419-23010-6, 1998.
- 53.- C. Andrade, I.R. Maribona, S. Feliu, J.A. Gonzalez and S. Feliu Jr, The Effect of Macrocells between Active and Passive Areas of Steel Reinforcements. Corrosion Science, Vol. 33, No.2, pp. 237- 249, 1992.
- 54.- O.A. Albani, L.M. Gassa, J.O. Zerbino, J.R. Vilche and A.J. Arvia, Comparative Study of the Passivity and the Breakdown of Passivity of Polycrystalline Iron in Different Alkaline Solution. Electrochimica Acta, Vol. 35, No. 9, pp 1437-1444, 1990.
- 55.- Bonnet, D., y Rubaud, M., Contribution á l'étude du comportement des métaux dans les bétons carbonatés, Cahiers du Centre Scient. Et. Tech. Du bat. (n° 168) Cahiers n°1371, abril 1976.
- 56.- J. A. González, C. Andrade, British Corrosion Journal, 1982.
- 57.- C. Alonso, M. Castellote and C.Andrade. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements. Electrochimica Acta, Vol.47, pp. 3469-3481, 2002.
- 58.- C. M. Watkins, F. M. Lea, The Durability of Reinforced Concrete in Seawater, pp. 3, London, HMD, 1960.
- 59.-V. K. Gouda, Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel. British Corrosion Journal, Vol. 5, Sept. 1970, pp. 198-203.
- 60.- C. L. Page, Materiaux et Construtions, 1983.
- 62.- S. Diamond, Chloride Concentrations in Concrete Pore Solutions Resulting from Calcium and Sodium Chloride Admixtures, Cement, Concretes and Aggregates, Winter 1986.
- 63.- Tuutti, K, Corrosión of steel in concrete. CBI Forskning Res. N°4, 1982.
- 64.- Metals Handbook. Volumen 13 Corrosion. Ninth edition..
- 65.- L. L. Shreir, R. A. Jarman y G. T. Burstein, Corrosión 2: Corrosión Control, Tercera edición, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, 1995, Butterworth Heinemann Linacre Hause.
- 66.- Theodore M. Kazmierczak (Chairman), Robert A.Gummow (editorial coordinator), Cathodic protection criteria. A Literature Survey. Papers selected and reviewed by NACE Task Group T-10-1 on Review of RP0169-83, "Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems".
- 67.- Review of RP-01-69. Cathodic protection criteria -A critical review of NACE Standard RP-01-69.
- 68.- S. L. Chawla and R. K. Gupta. Materials Selection for Corrosion Control. ASM International. The Materials Information Society. First printing, December 1993.
- 69.- Hartt, W.H, et al., Cathodic protection and invironmental cracking of pre-stressing steel, Corrosion Conference, Paper No. 382, NACE, New Orleans, 1989.
- 70.- L. Bertolini, Cathodic prevention, in: T.D. Sloan, P.A.M. Basheer (Eds.), Proceeding of the European Workshop Corrosion of Steel Reinforced concrete Structures, Queens University, Belfast, 28-31 August, 2000, pp 107-115.
- 71.- Bennett, J.E. Schue, T.J. Clear, K. C., Lankard., D.L., Hartt, N.H. y Swiat, W.J., Protection of concrete brigge components: Laboratory Studies, Strategig Highway Res. Program, Report SHRP-S-657-201, 1993.
- 72.- Bennett, J.E. y Schue, T.J., Chloride removal implementation guide, Report No SHRP-S-347; p.45. Strategic Highway Res. Program, Washintong, D.C., 1993.
- 73.- Page, C.L., Yu, S.W., Bertolini, L., Some potential side-Effects of electrochemical Chloride removal from reinforced concrete, in Proceedings of International Conference U.K. Corrosion & Eurocorr 94, Chamaleon Press, pp. 228-38 london, U.K., 1994.
- 74.- Ihekwaba, N.M. y Hope, B.B., Mechanical properties of anodic and cathodic regions of EEC treated concrete, Cem. Concr. Res., Vol 26, 771-780, 1996.
- 75.- Ihekwaba, N.M. y Hope, B.B., y Hausson, C.M., Pull-out and bond degradation of steel rebars in EEC concrete, Cem, Concr. Res, Vol. 26, 267-282, 1996.
- 76.- Vennesland, Ø., Humstad, E.P., Gautefall O., Wustad, G., Electrochemical removal of chlorides from concrete. Effect on bond strength and removal efficiency. Corrosion of reinforcement in concrete



- construction, Eds. Page, C.L., P.B. Bamforth and J.W. Figg, royal society of Chemistry, pp. 448-455, Cambridge, 1996.
- 77.- http://www.metalsprayperu.com/info_tecnica.htm.
- 78.- NORMA UNE-112-011, Corrosión en armaduras. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio., Madrid, Ed. AENOR (1994).
- 79.- RILEM, Measurement of hardened concrete carbonation depth, RILEM Recommendation CPC-18, Materials and Structures, Vol. 21, No. 126, 1988.
- 80.- BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION, Corrosion of steel in concrete, Digest 444 (parts 1 0 3), Londres: CRC, 2000.
- 81.- Jung, W., Yoon, Y. y Sohn, Y., Predicting the remaining life of land concrete by steel corrosion. Cement and Concrete Research, Vol. 33, 663-667, 2003.
- 82.- ASTM C876-91-10, Half-cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete.
- 83.- Pedro Castro Borges, Difusión y Corrosión por Iones de Cloruro en el Concreto Reforzado, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de México, 1995.
- 84.- 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.
- 85.- Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A. C. Proporcionamiento de mezclas. Concreto Normal, Pesado y Masivo. ACI 211.1.
- 86.- NOM C-159-85, Concreto Elaboración y Curado en Laboratorio de Especímenes.
- 87.- Andrade, C., Alonso C., y Gonzalez, J.A. An initial effort to use the corrosion rate measurement for estimating rebar durability. Corrosion Rates of steel in concrete, ASTM STP 1065, N.S. Berke, V. Chaker, and Whiting, Eds., American Society for Testing and Materials, pp. 29-37 Philadelphia, 1990.
- 88.- Rodríguez, J., Ortega, L., y García, M., Medida de la velocidad de corrosión de las armaduras de hormigón mediante un equipo desarrollado dentro del proyecto Eureka EU.401. Hormigón y acero. 4º trimestre 1993.
- 89.- W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, Rock-Forming Minerals, 5, Longman, London (1965).
- 90.- H. Blatt, G. Middleton and R. Murray, Origin of Sedimentary Rocks, Prentice-Hall, Inc., New Jersey (1980).
- 91.- E. Suess. Geochim, et Cosmochim, Acta, 34, 157, 1970.
- 92.- Luca Bertolini, Matteo Gastaldi, Maria Pedferri, Elena Redeally, Prevention of steel corrosion in concrete exposed to seawater with submerged sacrificial anodes, Corrosion Science, 44, 2002, 1497-1513.
- 93.- H. E. Schwiete, U. Ludwig y J. Albers, Combination of Calcium Chloride and Calcium Sulfate in Hydration of Aluminate-Ferritic Clinker Constituents, Zement-Kalk-Gips, No. 5, 1969, pp. 225-234.
- 94.- 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, III 27 June-2 July 1976. pp. 12-19.
- 95.- M. Regourd, Annales de l'Institut Technique du Batiment et des Travaux Publiques, No. 329, 1975, pp. 86-102.
- 96.- D. G. Enos, A. J. Williams, Jr., J.R. Scully, Understanding the long term effects of cathodic protection on pre-stressed concrete structures: hydrogen embrittlement of pre-stressing steel, The NACE International annual Conference and exposition, Corrosion96, Paper No. 307.
- 97.- L. Bertolini, F. Bolzoni, P. Pedferri, Cathodic protection and prevention in concrete: principles and applications, Journal of applied electrochemistry, 28 (1998) 1321,1331.
- 98.- P. Pedferri, Principles of cathodic protection and its application to steel in concrete, Proceedings of the International Workshop on Corrosion and Protection of Metals in Contact with Concrete, COST 509. Orta San Giulio (Italy), 7-8 June (1994), Ma1-57.
- 99.- R. Cigna and O. Fumei, L'Industria Italiana del Cemento, 9 (1981) 595.
- 100.- P. Pedferri, L'Edilizia, 10 (1993) 69.
- 101.- R.A. Gummow, The cathodic protection potential criterion for underground steel structures, Corrosion93, NACE, paper 564.



- 102.- J.B. Vrabe, B.E. Wilde, Corrosion/79, Paper No. 135, NACE, Houston, TX, 1979.
- 103.- B.S. Wyatt and D.J. Irbine, A review of Cathodic protection of reinforced concrete, Materials Performance, December 1987., p 12-21.
- 104.- Atef Cheaitani, Cathodic protection and practical completion issues for CP of reinforced concrete structures.
- 105.- O.T. de Rincón, M.F. de Romero, AR de Carruyo, M Sanchez, J Bravo, Performance of sacrificial anodes to protection th splash zone of concrete piles, Mater. Struct., 30, 1997, pp 556-560.
- 106.- B.S. Covino, Jr., G.R. Holcomb, B.J. Bullard, J.H. Russel, S.D. Cramer, J.E. Bennett and H.M. Laylor, Electrochemical aging of humectants-treated thermal-sprayed zinc anodes for cathodic protection, Corrosión99, Paper No. 548.
- 107.- Geoffrey W. Swain, Jeffrey R. Tabar, Frank Miceli and Aldon R. Mullar, The interaction between immersed and above water Cathodic protection systems for reinforced concrete in seawater, Corrosión95, Paper No. 506.
- 108.- F.J. Presuel-Moreno, A.A. Sagüés and S.C. Kranc.” Steel Activation in Concrete Following Interruption of Long-Term Cathodic Polarization”, CORROSION, Vol. 61, No. 5, pp. 428-436.
- 109.- S.C. Kranc. A.A. Sagues, FJ Presuel-Moreno, Computational and experimental investigation of cathodic protection distribution in reinforced concrete Marine piling, Corrosion/97, paper no. 231, NACE, Houston, 1997).
- 110.- G. Bikul’chus, Chloride removal from reinforced concrete and relevant loss off strength, Protection of Metals, Vol. 41, No. 5, 2005, pp. 484-486.
- 111.- John A. Apostolos, Douglas M. Parks, and Richard A. Carello, Cathodic protection of reinforced concrete using metallized zinc, Materials Performance, pp. 22-28, December 1987.
- 112.- Nacional Cooperative Highway Research Program Report 180, 1977.
- 113.- J. Bartholomew, et al., Control Criteriia and Materials Performance Studies for Cathodic Protection of Reinforced Concrete, Strategic Highway Research Program Report SHRP-S670, National Research Council, Washington, D.C.,1993.
- 114.- D.A. Whiting, M.A. Nagi and J.P. Broomfield, paper No.513, corrosion NACE 1995.
- 115.- EN 12393-1 Estándar, Cathodic Protection of steel in Atmospherically Exposed Concrete, March 2000.
- 116.- T. Yonezawa, V. Ashworth, and R.P.M. Procter, Corrosion, 1988, 44, 489.
- 117.- R. G. Patel, L.J. Parrett, J.A. Martin, and D.C. Killoh, Cem. Con. Res., 1985, 15, 343.
- 118.- M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 110, 1963, p. 670.
- 119.- J. Kruger, J. P. Calvert, J. Electrochem. Soc., 114, 1967, p. 43.
- 120.- H. Samianowska, Z. Szklarska-Smialowka, Corros. Sci., 1, 1981, p. 735.
- 121.- T. E. Pou, O. J. Murphy, V. Young. J. M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 131, 1984, p. 243.
- 122.- Ph. Refait, O. Benali, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin, Formation of “ferric green rust” and/or ferrihydrite by oxidation of iron(II-III)hydroxychloride green rust, Corrosion Science 45 (2003) 2435-3449.
- 123.- D.R. Dasgupta and A.L. Mackay, β -ferrico oxyhydroxide and green rust, Journal of physical of japan, vol. 14, No. 7, july, 1959.
- 124.- K.K. Sagoe-CREntsil and F.P. Glasser, Constitution of green rust and its significance to the corrosion of steel in Portland cement, Corrosion, Vol. 49, No. 6, june 1993.
- 125.- Lucia H.G. Chaves, The role of green rust in the environment: A review, revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental, v.9, n.2,p.284-288, 2005.
- 126.- Legand et al., 2001
- 127.- M.R. Génin, Ph. Refait, and M. Abdelmoula. Green Rust and their relationship to iron corrosion; a key role in microbially influenced corrosion. Hyperfine Interactions, 139/131, 2002.
- 128.- Philippe Refait, Mustapha Abdelmoula, Jean-Marie R. Génin, René Sabot, Green rust in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel, C.R. Geoscience 338, 2006, 476-487.
- 129.- C. L. Page and Vennesland, Mater. Constr., 1983,16, 91.
- 130.- Ph. Refait, J-B. Menmet, C. Bon, R. Sabot, J.-M. R. Génin. (2002). Formation of the Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel, Corrosion Science, Paper No. 45.



- 131.- Küter, A., Møller, P., Geiker, M.R. Corrosion of steel in concrete – thermodynamical aspects, 13th Scandinavian Corrosion Congress Iceland, April 18-20. (2004).
- 132.- Ali, MG and Rasheeduzzafar, Cathodic protection current accelerate alkali-silica reaction, *ACI Materials Journal*, Vol. 90, No. 3, pp247-252, 1993.
- 133.- O.R. Batic, V.F. Vetere, R. Romagnoli, J.D. Sota, I.T. Lucchini and R.O. Carbonari, Variation in steel. Mortar bond strength and microstructure in cathodically protected specimens after two year exposure, *materials and structures/matériaux at constructions*, vol 34, January-february 2001, pp 27-33.
- 134.- Jiang-Jhy Chang, Weichung Yeh and Ran Huang, Degradation of the bond strength between rebar and concrete due to the impressed cathodic current, *Journal of Marine Science and Technology*, Vol. 7, No. 2, pp. 89,93, 1999.
- 135.- Locke, C.E., Dehghanian, C. and Gibbs, L., Effect of impressed current on bond strength between steel rebar and concrete, *NACE Corrosion 83*, Paper No. 178, Material Performance and Corrosion Conference, Anaheim, pp. 178/1-178/16, 1983.
- 136.- Rasheeduzzafar, Ali, M.G. and Al-Sulaimani, G.J., Degradation of bond between reinforcing steel and concrete due cathodic protection current, *ACI Material Journal*, Vol. 90, No. 1, pp. 8-15, 1993.
- 137.- B. Little, P. Wagner, and D. Ducquette, Microbiologically induced increase in corrosion current density of stainless steel under cathodic protection, Vol. 44, No. 5, May 1988.
- 138.- ASTM C 150-95.
- 139.- 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.
- 140.- N. R. Buenfeld, J.B. Newman, The Development and Stability of Surface Layers on Concrete Exposed to Sea-Water, *Cem. Conc. Res.*, 16, 1986, pp. 721-732.
- 141.- 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.
- 142.- A.M. Hassanein, G.K. Glass and N.R. Buenfeld, Effect of intermittent cathodic protection on chloride and hydroxyl concentration profiles in reinforced concrete, *British Corrosion Journal*, 199, vol. 34, No. 4.
- 143.- R. Callon, S. F. Daily, M. Funahashi. Selection Guidelines For Using Cathodic Protection Systems On Reinforced And Prestressed Concrete Structures. *Corpro Technical Library*, CP-118.
- 144.- Bernard S. Covino, Jr., Stephen D. Cramer, Sophie J. Bullard, Gordon R. Holcomb, James H. Russell, and W. Keith Collins. Performance of zinc anodes for cathodic protection of reinforced concrete bridges, Final Report SPR 364, March 2002.
- 145.- W.G. Hime, M. Machin, *Corrosion* 49, 10 (1993): p. 858-861.
- 146.- S.R. Yeomans, Corrosion of the Zinc Alloy Coating in Galvanized Reinforced Concrete, *CORROSION/98*, paper no. 653, Houston, TX: NACE International, 1998.
- 147.- F. Belaid, G. Arliguie, and R. Francois, Corrosion Products of Galvanized Rebars Embedded in Chloride-Contaminated Concrete, *CORROSION*, Vol. 56, No. 9, pp. 960-961.
- 148.- M. Pourbaix. *Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25 °C*. Edit. Gauthiers-Villars, Paris, 1963.
- 149.- Weale, C.J., Cathodic Protection of Reinforced Concrete Anodic Processes in Cements and Related Electrolytes; Thesis No. DX 185652, (West Yorkshire, UK The British Library, 1992), 415.
- 150.- Stanton, T. (1940) "Expansion of Concrete through Reaction Between Cement and Aggregate," proceedings, *ASCE*, V.66, dec, pp. 1781-1812.
- 151.- Stanton, T.E. (1948). Correlation of laboratory tests with field experiences of excessive concrete expansion induced by a reaction between the cement and aggregate. *Proceedings American Society for Testing and Materials*, 48: 1057-1066.
- 152.- http://es.wikipedia.org/wiki/Doble_capa_el%C3%A9ctrica



Lista de tablas

Tabla 1. Componentes primarios del cemento Portland.	6
Tabla 2. Límites de composición aproximados para cemento Portland.	6
Tabla 3. Compuestos de un cemento Portland normal.	6
Tabla 4. El cemento Portland en base en la especificación de la ASTM C 150.	7
Tabla 5. Reacciones de hidratación del cemento Portland.	8
Tabla 6. Deterioro en el concreto en función del tipo de agente agresivo.	10
Tabla 7. Valores críticos de cloruros en concretos reforzados.	24
Tabla 8. Ventajas y limitaciones de la protección con ánodos galvánicos y corriente impresa.	29
Tabla 9. Criterio de potenciales de protección del acero de refuerzo.	32
Tabla 10. Densidad de corriente (i_p) requerida para la protección del acero de refuerzo.	35
Tabla 11. Criterio para medir el potencial de corrosión del acero de refuerzo en concreto.	43
Tabla 12. Composición química del cemento Portland Tipo I (% en peso de cemento).	48
Tabla 13. Características de la mezcla de las vigas de concreto armado.	48
Tabla 14. Relación de vigas de concreto.	50
Tabla 15. Criterio para medir el potencial de corrosión del acero de refuerzo en concreto.	57
Tabla 16. Criterio para medir el potencial de protección del acero de refuerzo en concreto.	66
Tabla 17. Criterio de densidad de corriente requerida para la protección del acero de refuerzo en concreto.	79
Tabla 18. Compuestos formados en la interfase zinc-concreto.	107



Lista de figuras

Figura 1. Efecto de la relación entre impermeabilidad y la relación agua/cemento de la mezcla.	8
Figura 2. Sentido del flujo de electrones y del flujo convencional de la corriente eléctrica en una celda de corrosión.	13
Figura 3. Corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.	14
Figura 4. Diagrama de Pourbaix para el hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en concreto.	15
Figura 5. Doble capa eléctrica en la interfase acero-electrolito.	16
Figura 6. La reacción anódica y catódica.	18
Figura 7. Reacciones de corrosión en el acero.	19
Figura 8. Refuerzo envuelto a todo lo largo con una membrana impermeable. Sujetos a bajo contenido de oxígeno y por consiguiente presenta un consumo local del acero con crecimiento de óxido no expansivo.	20
Figura 9. Contenido de humedad de los poros de concreto en función de la humedad ambiental: (a) poro seco, (b) poro saturado y (c) poro parcialmente lleno de agua.	21
Figura 10. Factores desencadenantes y condicionantes de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.	22
Figura 11. Esquema del funcionamiento de un macropar debido a la corrosión por cloruros.	25
Figura 12. Tipos de corrosión en el concreto armado.	25
Figura 13. Factores que provocan la corrosión localizada.	26
Figura 14. Modelo de vida útil de Tuutti.	27
Figura 15. Protección catódica mediante “ánodos de sacrificio”.	28
Figura 16. Protección catódica mediante “Corriente impresa”.	29
Figura 17. Típico cambio del potencial de una estructura enterrada con respecto al tiempo.	33
Figura 18. Curva E-log i para acero en contacto con agua conteniendo 500 ppm de sulfato de sodio.	34
Figura 19. Aplicación metálica por termorociado.	39
Figura 20. Esquema de los dispositivos de aplicación de termorociado con alambre de zinc.	40
Figura 21. Carbonatación presente en el interior de la muestra de concreto.	42
Figura 22. Esquema de la medición del potencial de corrosión.	43
Figura 23. Bombardeo de un haz de electrones e sobre una muestra.	45
Figura 24. Representación del proceso físico, mediante el cual se produce e_1 , e_2 y RX.	45
Figura 25. Representación esquemática de vigas de ensayo.	49
Figura 26. Representación de la polarización anódica. a) Vista lateral. b) Vista superior.	49
Figura 27. Limpieza con chorro de arena y aplicación del rociado térmico de Zinc.	50
Figura 28. Representación del rociado térmico de zinc.	51
Figura 29. Esquema de medición del potencial de media celda en la varilla y en el zinc. a) Vigas completamente recubiertas con metalizado de zinc y b) con una cara sin metalizado de zinc.	52
Figura 30. Esquema de la medición del consumo de corriente en vigas de concreto armado sometidas a protección catódica.	52
Figura 31. Sistema de protección catódica por corriente impresa.	53
Figura 32. Proceso de extracción de corazón del concreto armado.	54
Figura 33. Aplicación de solución indicadora para carbonatación.	54
Figura 34. Microscopio electrónico de barrido.	55



Figura 35. Preparación de muestra para análisis de SEM.	55
Figura 36. Difractómetro.	56
Figura 37. Potencial del acero de refuerzo vs. tiempo, en vigas de concreto durante el proceso de curado.	57
Figura 38. Potencial del acero de refuerzo vs. tiempo, en vigas de concreto durante la polarización anódica.	58
Figura 39. Frente de carbonatación en función del tiempo en vigas de concreto sin y con adición de NaCl sometidas a PCAS.	59
Figura 40. Frente de carbonatación en función del tiempo en vigas de concreto sin y con adición de NaCl sometidas a PCCI.	59
Figura 41. Frente de carbonatación en función del tiempo en vigas de concreto sin y con adición de NaCl expuestas a INM.	59
Figura 42. Potencial del acero de refuerzo vs. tiempo, en vigas de concreto sin PC expuestas a INM.	63
Figura 43. Ilustración esquemática del comportamiento anódico del acero en presencia de cloruros.	64
Figura 44. Intervalo de valores del potencial de picado y protección (Epit y Epro) medidos en acero inmerso en una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes contenidos de cloruros o enterrado en arena cubiertos con la misma solución.	65
Figura 45. Ilustración esquemática del comportamiento del acero embebido en concreto en función del contenido de cloruros.	65
Figura 46. Ilustración esquemática de la medida del potencial media celda en la varilla y en el zinc.	67
Figura 47. Potencial del acero de refuerzo vs. tiempo, en vigas de concreto sometidas a PCAS.	67
Figura 48. Potencial del zinc vs. tiempo, en vigas de concreto armado sometidas PCAS.	68
Figura 49. Ilustración esquemática de la medida del potencial de media celda en vigas sometidas a PC por termorociado de zinc.	70
Figura 50. Mapeo de potencial del acero vs. tiempo, en vigas de concreto sometidas PCAS elaboradas sin adición de NaCl en al agua de amasado.	70
Figura 51. Mapeo de potencial del acero vs. tiempo, en vigas de concreto sometidas PCAS elaboradas con 3.5 de NaCl adicionado en al agua de amasado.	71
Figura 52. Potencial del zinc vs. tiempo, en vigas de concreto armado sometidas PCAS.	72
Figura 53. Esquema de vigas parcialmente y completamente recubiertas con el termorociado de zinc.	73
Figura 54. Potenciales del acero de refuerzo vs. tiempo en vigas parcial y completamente recubiertas con el termorociado de zinc.	74
Figura 55. Potenciales del zinc vs. tiempo en vigas parcial y completamente recubiertas con el termorociado de zinc.	74
Figura 56. Ilustración esquemática de la medida del potencial de media celda del acero y el suministrado por la fuente de poder en las vigas sometidas a PC por corriente impresa.	76
Figura 57. Potenciales del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto sometidas a PCCI.	76
Figura 58. Potenciales del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto expuestas a inmersión en agua de mar (P-INM) y sometidas a protección catódica con termorociado de zinc (P-AS) y corriente impresa (P-CI).	78



Figura 59. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto sometidas a PCAS.	80
Figura 60. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto parcialmente recubierta con zinc como base del sistema de PCAS.	82
Figura 61. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto recubiertas parcialmente con el termorociado de zinc.	83
Figura 62. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto sometidas a PCCI.	84
Figura 63. Densidad de corriente consumida del acero de refuerzo vs tiempo, en vigas de concreto protegidas catódicamente con ánodo de sacrificio portermorociado de zinc y corriente impresa.	85
Figura 64. Densidad de corriente consumida vs potencial del acero de refuerzo embebido en concreto sometidas a PCAS y PCCI.	86
Figura 65. Registro fotográfico a 6, 12, 18 y 24 meses de la interfase acero de refuerzo-concreto en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl sometidas a PCAS.	88
Figura 66. Registro fotográfico a 6, 12, 18 y 24 meses de la interfase acero de refuerzo-concreto en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl sometidas a PCCI.	88
Figura 67. Registro fotográfico a 6, 12, 18 y 24 meses de la interfase acero de refuerzo-concreto en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl expuestas a INM sin protección catódica.	89
Figura 68. Formación del Green Rust al estar en contacto con la atmósfera.	91
Figura 69. Diagrama de Pourbaix del hierro en solución conteniendo cloruros y sulfatos a 25 °C. El primero de la izquierda incluye al GR1(Cl ⁻), elaboradas a partir de soluciones con sus propios iones de Cl ⁻ con una actividad de 0.55 y la de la derecha incluye al GR2(SO ₄ ²⁻), elaboradas en una solución con iones SO ₄ ²⁻ con una actividad de 0.1.	92
Figura 70. Diagrama de Pourbaix para el hierro en solución conteniendo carbonatos a 25 °C, elaboradas en una solución conteniendo iones de CO ₃ ²⁻ con una actividad de 0.1.	92
Figura 71. Ilustración del área de Ecorr y pH obtenidos en vigas sin y con adición de NaCl sometidos a dos sistemas de protección catódica (PCAS y PCCI) y uno sin protección catódica (INM) dibujado en el diagrama de Pourbaix GR1(Cl ⁻).	94
Figura 72. Diagrama de estabilidad termodinámica para el hierro vs [Cl ⁻] a pH~12 y a 20 °C.	95
Figura 73. Niveles de energía de los estados inicial, activado y final para una reacción endotérmica.	96
Figura 74. Etapas controlantes del funcionamiento de la PCAS por termorociado de zinc.	97
Figura 75. Micrografías a 12 y 24 meses de la interfase concreto-acero de refuerzo en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl sometidas a PCAS	98
Figura 76. Micrografías a 12 y 24 meses de la interfase concreto-acero de refuerzo en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl sometidas a PCCI.	98
Figura 77. Micrografías a 12 y 24 meses de la interfase concreto-acero de refuerzo en vigas de concreto elaboradas sin y con adición de 3.5% de NaCl expuestas a INM.	98
Figura 78. Morfología característica de la reacción álcali-sílice y reacción álcali-carbonato.	99
Figura 79. Elementos de C-O-Ca-Mg-Si obtenido por EDAX en vigas sometidas a PCAS.	100
Figura 80. Elementos de C-O-Ca-Mg-Si obtenido por EDAX en vigas sometidas a PCCI.	101
Figura 81. Elementos de C-O-Ca-Mg-Si obtenido por EDAX en vigas expuestas a INM.	101



Figura 82. Elementos de Na-K obtenido por EDAX en vigas sometidas a PCAS.	103
Figura 83. Elementos de Na-K obtenido por EDAX en vigas sometidas a PCCI.	104
Figura 84. Elementos de Na-K obtenido por EDAX en vigas expuestas a INM.	104
Figura 85. Difractograma de los compuestos observados en el polvo de piedra y grava.	105
Figura 86. Difractograma de los compuestos observados en la interfase concreto-acero en vigas sometidas PCAS.	106
Figura 87. Difractograma de los compuestos observados en la interfase concreto-acero en vigas sometidas PCCI.	106
Figura 88. Difractograma de los compuestos observados en la interfase concreto-acero en vigas expuestas a INM.	106
Figura 89. Difractograma de los compuestos observados en la interfase zinc-concreto.	107