

13  
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"EFECTO DEL OXIDO SUPERFICIAL SOBRE LA PASIVIDAD DE ESTRUCTURAS DE ACERO EMBEBIDAS EN CONCRETO".

**TESIS MANCOMUNADA**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A N  
JUAN MENDOZA FLORES  
ULISES CANO CASTILLO



Asesor: Dr. Javier Avila Mendoza

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

EXAMENES PROFESIONALES  
EAG, DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

## INDICE

		Pag.
	SUMARIO	1
CAPITULO I	INTRODUCCION	2
CAPITULO II	GENERALIDADES	6
CAPITULO III	DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
CAPITULO IV	PRESENTACION DE RESULTADOS	62
CAPITULO V	DISCUSION	101
CAPITULO VI	CONCLUSIONES	120
	APENDICE	124
	BIBLIOGRAFIA	129

## SUMARIO.

Se estudió por medio de diversas técnicas electroquímicas, el comportamiento de varillas de refuerzo embebidas en mortero, presentando diferentes condiciones superficiales: acero pulido, acero cubierto con "calamina" y acero con "herrumbre". La caracterización electroquímica se llevó a cabo durante los periodos de curado, en ausencia de iones agresivos y de inmersión en salmueras conteniendo diferentes concentraciones de NaCl. La duración total del ensayo fue de noventa días.

Para la etapa de curado se observa que en ausencia de iones cloruro, ocurre una cinética de pasivación similar para las tres superficies estudiadas, siendo la velocidad de corrosión mínima en este periodo.

Sin embargo, la situación cambia cuando las probetas se sumergen en salmueras con diferentes concentraciones de iones agresivos. En este caso, la pasividad de las probetas ensayadas se deteriora en grado diferente siendo las superficies herrumbreadas las que presentan valores de velocidad de corrosión muy elevados, más allá del valor fijado por un supuesto control catódico debido a la reacción de reducción de oxígeno.

Se propone que la reacción catódica para el proceso de corrosión de varillas con herrumbre es la reducción del óxido hematita, posiblemente a magnetita o una especie con estado de oxidación similar.

## **CAPITULO I**

### **INTRODUCCION**

## INTRODUCCION.

Es bien sabido que el empleo de las varillas como estructuras de refuerzo en la construcción, es posible ya que debido a las propiedades fisicoquímicas del concreto (tales como su baja permeabilidad y un valor de pH alcalino de alrededor de 13, entre otras), el acero de refuerzo presentará si tales condiciones no son disminuidas, una condición de pasividad.

Esta propiedad, sumada a las características mecánicas tanto del concreto como de las varillas, hace posible que se considere a este par de elementos el sistema más importante en las grandes construcciones modernas.

Sin embargo, tal estado pasivo atribuido principalmente a una capa de óxido formada sobre las varillas debido a la condición termodinámica prevaleciente en el concreto, puede no ocurrir debido a algún cambio en las propiedades del mismo, por técnicas de diseño mal empleadas o por la presencia de ciertos agentes agresivos como los cloruros, de los cuales se sabe que son unos de los iones despasivantes más agresivos que destruyen la capa pasiva en ciertas zonas de la superficie produciendo corrosión por picaduras, aunque aún el mecanismo no está perfectamente conocido.

A raíz de los sismos registrados en la ciudad de México en 1985, el ámbito de la Ingeniería Civil comenzó a plantearse diferentes cuestiones de tipo técnico que antes se habían contemplado con una excesiva confianza. El personal que actuó como perito para determinar las causas de derrumbes y deslindar responsabilidades, observó entre un buen número de irregularidades, que algunas edificaciones presentaban manchas y huecos donde se supone debieran hallarse las varillas de refuerzo del concreto, esto es, tales varillas en muchas

ocasiones ya no existían y sólo había huella de que en algún tiempo ocupaban ese espacio, dejando como rastro el producto de la corrosión que había acabado con ellas.

Se hicieron varios planteamientos en cuanto a la calidad de los materiales, las técnicas de diseño, etc, y una de las muchas preguntas que surgieron sin hallar una respuesta respaldada con datos técnicos o experimentales fué la referente al efecto en el comportamiento frente a la corrosión que puede tener la superficie de las varillas si éstas son cepilladas, coladas directamente con la capa de óxido llamada "escama" o "calamina" producida en su manufactura o bien, coladas después de que se han expuesto a la atmósfera, lo cual produce una capa de óxido rojo hidratado ("herrumbre") debido a su largo tiempo de almacenamiento.

Mejorar el conocimiento sobre la interacción del concreto con el refuerzo metálico, para diferentes condiciones superficiales y el hallar una orientación que ayude a una adecuada prevención, es el principal objetivo de este trabajo en el que se ha procurado reproducir estas condiciones y observar su comportamiento mediante técnicas electroquímicas modernas. Se analizan las resistencias al ataque por cloruros de las capas pasivas para las superficies estudiadas, y su degradación. Los parámetros medidos fueron potenciales de corrosión, velocidades de corrosión por el método de resistencia a la polarización con compensación óhmica, y el seguimiento cinético del proceso mediante curvas de polarización potencioestáticas.

Se revisan algunos aspectos de las superficies de óxido tratadas, tales como su estabilidad, estructura y formación, que pueden ayudar en la mejor comprensión de los resultados, por lo que se presentan

algunos antecedentes de ello.

La preocupación del comportamiento de una superficie cubierta de herrumbre ("óxido rojo") surge a raíz del amplio uso de esta condición por parte de la Ingeniería Civil, cuyo argumento se basa en la adherencia que presenta frente al concreto; por todo ello, también se confrontan los resultados electroquímicos contra el problema físico de adherencia. Además, se estudian las condiciones superficiales de la varilla denominadas para este estudio como "superficie a espejo" (superficie de la varilla sin la presencia de ningún óxido en el momento de colar) y "óxido negro" (condición superficial de la varilla conteniendo la calamina originada en el proceso de laminación en caliente del refuerzo).

## **CAPITULO II**

### **GENERALIDADES**

## PASIVACION.

### ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO DE PASIVACION.

Se dice que una superficie metálica se encuentra "pasiva" cuando permanece sin cambio visible por un periodo indefinido, aún expuesta a un medio bajo condiciones tales en que la reacción del metal con dicho medio suele ocurrir, con el consecuente decremento en la energía libre termodinámica del sistema. La pasivación de un metal reactivo o potencialmente reactivo, significa la creación, por cualquier medio, de un estado pasivo sobre él. Esta pasivación comúnmente es completa, pudiéndose presentar de manera parcial, ya sea en términos de que la superficie metálica cambia, pero a una velocidad mucho más lenta de lo que lo haría el metal activo, o bien, en términos de que algunas áreas de la superficie metálica permanecen completamente pasivas, mientras que en otras es activa.

La pasividad de los metales es un fenómeno conocido desde hace más de siglo y medio. En 1836 M. Faraday sugirió que la pasivación era causada por una capa de óxido invisible formada en la superficie metálica, o por un estado oxidado de la superficie que previene el contacto entre el metal y la solución. La teoría de la "capa de óxido", en su forma moderna se debe primordialmente a Evans.

Se han formulado otras teorías sobre la pasivación, las cuales no involucran la formación de una película superficial, de entre éstas podemos mencionar las de:

Smits.- que propone una modificación alotrópica de la superficie metálica.

Uhlig.- quien sugiere una modificación electrónica en la superficie.

Uhlig-Kolotyrkin.- que consideran la adsorción de iones o moléculas.

No obstante, análisis y experiencias (ref. 1, p114), dan evidencias más claras de que efectivamente, existe una capa de óxido protectora, en las superficies pasivas.

Segun Hoar y Schwabe (ref. 2, p37), al aumentar el potencial de un metal, la reacción de formación directa del óxido a partir del metal se hace posible desde el punto de vista termodinámico y termina por entrar en competencia con la reacción de disolución del metal. La pasivación aparece siempre a un potencial determinado (potencial de pasivación, al que algunos autores denominan potencial de Flade), el cual varía con el tipo de metal y medio corrosivo considerado. Franck y Vetter (ref. 2, p38), consideran que el potencial de pasivación varía con el pH de las soluciones de acuerdo a:

$$E_{pas.} = E_0 - 0.059 \text{ pH}$$

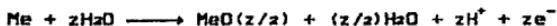
apoyándose en considerar un electrodo de tipo metal-óxido y en una reacción del tipo:  $Me + H_2O \longrightarrow MeO + 2H^+ + 2e^-$

#### Nucleación y Crecimiento de la Película de Óxido.

Si consideramos un ánodo metálico en una solución acuosa con un pH lo suficientemente bajo para que el proceso, termodinámicamente más sencillo sea la producción de cationes solvatados, por ejemplo:



normalmente, se requiere de una polarización considerable para que éste proceso suceda a velocidades moderadas (50 a 500mA/cm<sup>2</sup>). Si esta polarización logra llevar el potencial anódico, lo suficientemente alto como para que pueda suceder la formación del óxido o el hidróxido correspondiente, de acuerdo a alguna de éstas reacciones:



éstas se vuelven igualmente, termodinámicamente posibles. Ahora bien,

si es cinéticamente favorable, se formarán preferencialmente el óxido o el hidróxido sólido en contacto con el metal; y si son compactos y adherentes constituirán una película pasivante.

La formación de la película puede estudiarse en dos procesos:

I.- En la disolución del metal, el catión hidratado se forma mediante la remoción de un catión metálico desde un lugar favorable de la superficie cristalina (por ejemplo bordes), el cual se vuelve un catión hidratado al atravesar la monocapa de agua adsorbida en el electrodo y entrar a un "cajón" de moléculas de agua de solvatación.

II.- La primera monocapa de la película pasivante, se forma por el fácil transporte de protones desde las moléculas de la primera capa de agua a otras moléculas de agua y por el movimiento de los cationes de la red dentro de posiciones de energía mínima entre los iones óxido. Los protones se liberan dejando iones  $O^{2-}$ , y estos aceptan el catión metálico. La energía de activación para éste segundo proceso parece ser mucho más pequeña que la correspondiente al primero, y puede ocurrir probablemente, en cualquier sitio de la superficie y no en uno solo. Es por esto que la pasivación ocurre frecuentemente a sobrepotenciales mucho más pequeños de los requeridos para la disolución.

#### PROPIEDADES DE LAS PELICULAS PASIVANTES.

Las películas descritas son metaestables con respecto a la solución en la cual se formaron y deben su naturaleza pasivante a su extrema lentitud de disolución. Por otra parte, como se forman forzosa y directamente del metal, mediante una migración en estado sólido, son mucho más compactas que las películas formadas mediante mecanismos de disolución-precipitación.

Cuando una película ha nucleado en el ánodo, su comportamiento

posterior depende de algunas de sus propiedades, como las eléctricas, químicas y mecánicas.

#### Propiedades Eléctricas.

Si la conductividad iónica de la película pasivante es pequeña, la capa permanecerá delgada (del orden de una monocapa) y se esparcirá lateralmente, lo que lleva a la pasivación inicial más rápida. Si su conductividad electrónica es relativamente alta, puede sostener otros procesos anódicos en su superficie (como la evolución de oxígeno), pasando electrones a través del metal, y el campo eléctrico en la capa no podrá incrementarse a valores lo suficientemente altos como para causar un movimiento considerable de iones a través de ella. El Fe, Cr y Ni forman películas de este tipo. Por otra parte, si la conductividad electrónica es muy baja la capa no puede sostener procesos anódicos en su superficie y si la corriente se fuerza a través de ella elevando el potencial anódico, ocurre el transporte iónico y el consecuente engrosamiento de la película (por ejemplo Al y Ta). Existen también casos intermedios, en donde ocurren la evolución de oxígeno y el engrosamiento de la capa simultáneamente (por ejemplo Sn y Ti).

#### Propiedades Químicas.

Si el material que constituye la película, tiene relativamente alta solubilidad y alta velocidad de disolución, y además si la intercara película-solución se disuelve tan rápido como se forma la intercara metal-película, ocurre el llamado "abrillantamiento". Pese a que el potencial del metal es alto y la relación de densidad de corriente a potencial es cualitativamente la misma que en la pasivación, no podemos hablar propiamente de una pasivación, ya que la alta densidad de corriente corresponde a una rápida disolución.

En algunos casos, una alta polarización anódica puede oxidar la capa pasivante a óxidos superiores los cuales son más solubles. Esto causa lo que se conoce como transpasividad.

Otro tipo de rompimiento, en parte químico, es la formación de poros en la película originalmente formada.

#### Propiedades Mecánicas.

Las películas pasivantes menos efectivas, comúnmente se rompen durante tratamientos anódicos prolongados, por fractura mecánica. Generalmente las capas gruesas se forman en compresión y tienen un espesor límite más allá del cual ocurre el agrietamiento o la "escamación". No es usual que el rompimiento mecánico ocurra espontáneamente en películas muy delgadas. Las películas delgadas son las que presentan un efecto pasivante más completo, ya que debido a su gran adherencia al sustrato metálico vencen cualquier efecto de compresión.

Es por lo anteriormente expuesto que podemos decir, que la pasivación más completa se alcanzará cuando el material que constituye la película tenga:

- Conductividad iónica muy pequeña.
- Alta conductividad electrónica.
- Solubilidad química y velocidad de disolución muy pequeñas.
- Un amplio rango de potencial en el cual sea termodinámicamente estable.
- Buena adherencia al metal y alta resistencia a la compresión.

#### PERDIDA DE LA PASIVIDAD.

Una vez producida, una superficie pasiva se puede mantener así en condiciones mucho menos estrictas que las requeridas para producir su pasivación. Basta cualquier medio químico o electroquímico que

mantenga el potencial de la superficie en el rango pasivo y que, así mismo, suministre la muy pequeña corriente en dicho rango. La alta demanda de corriente de los ánodos activos antes de la pasivación, ya no es requerida. El potencial de pasivación se puede mantener mediante una f.e.m. externa y un cátodo auxiliar, lo que constituye la "protección anódica", también por la presencia en solución de cualquier agente oxidante cerca de la superficie pasiva, que en el casi equilibrio con su forma reducida, a un potencial comprendido en el rango pasivo, provea mediante la reacción  $Ox + e^- \longrightarrow Red$ , la corriente anódica de pasivación.

El rompimiento de la pasividad, se lleva a cabo por cualquier factor que remueva parcial o totalmente la capa pasiva, con el consiguiente inicio de la corrosión.

#### Rompimiento Electroquímico.

El tratamiento catódico de las capas pasivantes, activa el sustrato metálico ya que muchos óxidos metálicos pueden ser reducidos catódicamente en varias soluciones. El óxido férrico, que se disuelve muy lentamente en soluciones ácidas, se disuelve y reduce a hierro (2+) ac. fácilmente en "soluciones reductoras ácidas". Frecuentemente, no se requiere de una f.e.m. externa para que la activación ocurra, si la capa pasivante presenta suficiente número de "lugares débiles" en los que se puedan desarrollar ánodos locales. Si no existe suficiente oxidante, entonces la capa se vuelve el reactivo catódico en celdas locales, llegando a reducirse completamente.

Cuando la activación del ánodo se presenta, ocurre un decremento repentino en el potencial del sistema, comenzando desde un potencial ligeramente menos noble que el requerido para la pasivación, potencial denominado "potencial de activación".

Los lugares débiles de la capa pasiva, que conducen a la autoactivación del metal, pueden estar presentes naturalmente debido a la existencia en la superficie metálica de imperfecciones mecánicas, inclusiones o fases de aleación; sitios en los cuales la capa de óxido permite la salida de cationes metálicos de manera más sencilla que en el resto de la película.

#### Rompimiento Químico.

La disolución química de la capa de óxido pasivante es, con frecuencia, un proceso termodinámicamente favorable aún en la misma solución en la cual se ha producido la pasivación. Los óxidos de valencia mayor, que suelen ser los que forman las mejores capas pasivantes, deben su propiedad protectora en gran medida a la extrema lentitud con la que ocurre su disolución en varias condiciones, más que a su estabilidad termodinámica.

La velocidad de disolución de óxidos como el  $Fe_2O_3$  aumenta al incrementarse la temperatura y consecuentemente la pasivación producida en soluciones ácidas frías, frecuentemente se rompe en soluciones ácidas calientes.

Otro factor que altera la velocidad de disolución de un óxido, lo constituyen los defectos estructurales, así, el óxido férrico comúnmente contiene una apreciable cantidad de iones  $Fe(2+)$  en su red cristalina. Este ion superficial, parece promover puntos de disolución inicial, lo cual, pese a ser lento, no es despreciable a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando el óxido férrico se forma a potenciales anódicos por encima del valor termodinámico reversible para la reacción:  $2Fe + 3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$ , como tiene que suceder para que se produzca la pasivación, suele contener cantidades apreciables de  $Fe(IV)$  o  $Fe(VI)$  y al parecer dicho óxido es

aún menos fácil de disolver en solución ácida, que el óxido ordinario deficiente en oxígeno (ref. 1, p126).

#### Rompimiento por Excavación.

Cuando una superficie pasiva se expone a un medio que puede atacar el sustrato metálico rápidamente, y sin embargo, lentamente a la capa de óxido protector, puede suceder la "excavación" en diferentes grietas presentes en la película, sin rompimiento de la misma.

#### Rompimiento Mecánico.

Las capas protectoras, están sujetas a daños por doblado, tensionado, impacto, raspado y otras formas de esfuerzos mecánicos. Ya que dichas capas están constituidas por material frágil, se desea que permanezcan adherentes, compactas, no porosas y con ductilidad. Es por eso que, cuando una película pasiva se emplea para protección metálica, puede emplearse sólo en ciertas condiciones donde sea química o electroquímicamente autorreparable.

#### Picado.

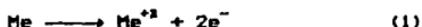
Existen dos tipos de picado que siguen al rompimiento de la pasividad de un metal:

- a) A bajo potencial, el cual sigue a la autoactivación catódica.
- b) A alto potencial, el cual sigue a la acción anódica en presencia de factores que causen la ruptura de la película.

El primer tipo de picado es "cristalográfico", el cual lleva la combinación de pequeños hoyos, que pueden eventualmente extenderse a un ataque general, con un efecto de "grabado". El segundo caso toma la forma de picaduras hemisféricas que están "electroabrillantadas", producidas por la disolución anódica y que en muchos casos pueden extenderse y encadenarse para formar una superficie

electroabrillantada.

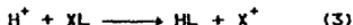
Las picaduras de uno u otro tipo, una vez que ha comenzado el picado, conducen a una corrosión "ocluida". La rápida producción de iones metálicos dentro de la picadura, conduce a un aumento en la concentración de aniones en ese sitio (por ejemplo los cloruros), lo cual aumenta la zona de picado a expensas de las zonas pasivas al rededor de las picaduras; aún más, la producción de un mayor número de iones disueltos, también conduce a un aumento de la acidéz en la picadura. Al corroerse el metal sucede la reacción:



Los iones reaccionan con moléculas de agua del medio y alcanzan el equilibrio termodinámico de acuerdo a:



Donde la hidrólisis del ion metálico puede continuar a otras formas. Si el medio corrosivo contiene sales de ácidos débiles (poco disociados), los protones producidos en la reacción (2) reaccionarán con la sal del ácido débil dando:



donde X es un catión, por ejemplo  $\text{Na}^{+}$  y L es un anión de un ácido débil (acetato, borato, silicato, etc.). La reacción (3) consumirá así los protones producidos por (2) y no habrá modificación del pH. Sin embargo, si el medio contiene solamente aniones de ácidos fuertes (como el ion cloruro), los aniones no captarán protones y al sumarse las reacciones (1) y (2), se apreciará un proceso que conduce a una acidificación localizada.

La propagación del picado hacia adentro y hacia los lados, es en cierta manera, autocatalítica, especialmente si la película pasivante permanece como una cubierta parcial sobre las picaduras, impidiendo

con esto que el líquido dentro de ellas no sea removido. La velocidad de ataque en la picadura puede ser de 30 000 a 1 000 000 de veces mayor que en el resto de la superficie. El potencial de picado ( $E_p$ ), es el potencial por encima del cual, el picado se presenta, y es afectado por la composición de la solución. De manera general los potenciales de picado más bajos se presentan en soluciones de cloruros. El  $E_p$  está relacionado con la concentración del ion agresivo por una ecuación del tipo (ref. 2, p48):

$$E_p = A - B \log C_x$$

donde A y B son constantes,  $C_x$  es la concentración del ion agresivo.

Un material que presente picado activo puede ser repasivado bajando su potencial, sólo si el picado ha ocurrido por rompimiento de la capa pasivante a potenciales altos. El potencial de repasivación siempre es menor que el potencial original de rompimiento. Similarmente, el material que sufre ataque a bajo potencial, requiere de un potencial algo más alto que el potencial requerido para una superficie no atacada con el fin de repasivarse.

Existe un daño característico del picado, el cual ocurre cuando un metal está sometido a esfuerzos de tensión o de corte y a la vez está expuesto a un medio agresivo. Así, un pequeño elongamiento o una pequeña torsión del metal agrieta la capa de óxido. El metal en la superficie inferior se empieza a disolver y la repasivación en el fondo de las micro-picaduras se torna más difícil. Así mismo, el efecto de un aumento en el esfuerzo en el fondo de la picadura se vuelve progresivamente mayor y finalmente la repasivación ocurre sólo en los lados menos profundos de la fisura, los cuales se encuentran sometidos a esfuerzos menores. El daño es ahora del tipo de "corrosión bajo tensión" (stress corrosion cracking) y progresa

debido a una rápida disolución.

Podríamos considerar que la película de óxido pasivante "persigue" al fondo de la picadura a medida que éste avanza, a cierta velocidad. Si dicha velocidad de avance del óxido es pequeña, la disolución de los lados de la picadura satura la grieta lo cual crea una picadura poco profunda pero de mayor extensión. Si por otra parte, la velocidad es muy rápida, la capa de óxido alcanza el fondo de la picadura y la repasará.

## EL CONCRETO Y LA CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO.

El concreto endurece gracias a las propiedades cementantes que adquiere el cemento al agregarle agua. De ahí que se le conozca como "cemento hidráulico". El cemento está formado por una mezcla de yeso y "clinker", éste último, es producto de la fusión a unos  $1500^{\circ}\text{C}$ , de arcillas y piedras calizas. Dicha fusión forma cuatro distintas fases, las cuales son, (con su abreviatura correspondiente):

- $\text{CaS}$ , silicato tricálcico o "alita", de fórmula  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , el cual proporciona resistencia a corto plazo.
- $\beta$   $\text{CaS}$ , silicato dicálcico o "belita", de fórmula  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , cuyo efecto en la resistencia es a largo plazo.
- $\text{CaA}$ , aluminato tricálcico, de fórmula  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual da una alta temperatura de hidratación.
- $\text{CaAF}$ , ferrialuminato tetracálcico, de fórmula  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En función de la proporción en la cual se encuentren estas fases, existen cinco tipos principales de cemento:

Tipo I.- de uso común.

Tipo II.- de resistencia a la acción de los sulfatos y calor de hidratación moderado.

Tipo III.- de rápida resistencia.

Tipo IV.- de bajo calor de hidratación.

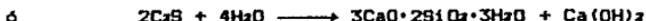
Tipo V.- de alta resistencia a la acción de los sulfatos.

Al cemento tipo I de uso común, suele en ocasiones, agregarse cenizas volcánicas ("puzzolanas"), este cemento "puzzolánico" fue precisamente el seleccionado para el presente trabajo y su justificación se encuentra en la parte experimental.

Las reacciones de hidratación, que ocurren en el cemento durante su "curado", son de gran interés e importancia para nuestro estudio,

ya que uno de los productos de ésta, se encuentra directamente relacionado con la protección que el concreto infiere a las estructuras de acero de refuerzo.

Los silicatos del cemento, producen con el agua, el principal cementante "gel tobermorita" e hidróxido de calcio de acuerdo a:



La cantidad de hidróxido de calcio ha sido determinada (ref. 3), para un cemento Portland bien hidratado, llegando a valores de entre 15 y 30 % en peso, del cemento original. Esta cantidad es usualmente suficiente para mantener un pH alrededor de 13 en la solución contenida en los poros del concreto, independientemente del contenido de humedad. Para estos valores, y de acuerdo a un diagrama pH-potencial (ref. 4), el hierro se encuentra en estado inmune o de pasividad, siendo éste último estado el más normal considerando los potenciales que se presentan en las armaduras. Debido a esto, la pareja acero-concreto, constituye una buena garantía de duración y funcionalidad pues el acero aporta resistencia a la tracción y alta tenacidad. Por esto, desde el punto de vista puramente mecánico, existe una ventaja si los esfuerzos se pueden aplicar al acero, de tal manera que las fuerzas transmitidas al concreto lo mantengan en compresión, evitándose así el agrietamiento. Por tanto, la funcionalidad de una estructura de concreto reforzado, descansa en la adherencia entre las estructuras metálicas y el concreto. Por otro lado, el concreto aporta resistencia a la compresión facilitando además la acción protectora contra la corrosión del acero estructural, por su baja permeabilidad y proporcionando impedimentos físicos a la penetración por difusión del oxígeno (necesario para el proceso anódico de corrosión).

Es por lo anteriormente expuesto, que las estructuras de concreto reforzado debieran de estar exentas del problema de la corrosión. Sin embargo, cuando se presenta el fenómeno suele estar asociado a defectos de construcción. En un gran número de casos, la condición de pasividad de el acero, no puede mantenerse debido a alteraciones en las propiedades del concreto, su pH y su permeabilidad, además de la presencia de algunos agentes agresivos en el medio de servicio, los cuales pueden destruir la capa pasiva generada en la superficie metálica y con esto, hacer progresar la corrosión de la estructura (ejemplo cloruros y sulfatos).

El pH de la solución intersticial puede disminuir, bien sea por la disolución de sales alcalinas o por una neutralización parcial por reacción con el bióxido de carbono presente en el aire o solubilizado en el agua. Este último proceso se denomina "carbonatación" y es el más frecuente en lo que a disminución de pH concierne. Esta disminución en el pH puede llegar a valores cercanos a 8.5, situación en la cual, la pasividad del acero puede no ocurrir. Desde luego, la presencia de grietas que permitan el acceso del CO<sub>2</sub> y capas de concreto muy delgadas, serán favorables para que se presente la carbonatación. Existen otras condiciones que también pueden determinar el grado de carbonatación, por ejemplo, se han hallado velocidades más altas de carbonatación en concretos con un 50% de saturación de agua (ref. 5).

El abatimiento en la permeabilidad del concreto depende, en gran medida, de la relación agua/cemento; pues cuanto mayor sea ésta, la difusión de oxígeno será mayor gracias a la cantidad de poros presentes (ref. 6).

Aunque el concreto presenta la ventaja de tener una alta resistividad eléctrica, que impide el flujo de corrientes de

corrosión, existen ciertos factores que pueden propiciar la presencia de diferencias de potencial. Estas pueden ser debidas al metal, generadas por inclusiones, rayaduras o valles en la superficie metálica, fracturas de la escama de laminación y unión de granos; o bien, debidas al concreto como lo son, las generadas por vacios en la superficie, densidad variable (debida a diferencias de humedad en el concreto) y grietas, que producen por aireación diferencial, que las zonas con menor concentración de oxígeno tengan comportamiento anódico (ref. 7).

Otra reacción indirecta, ligada a la conducta de las estructuras metálicas de refuerzo, es la que se verifica entre el aluminato tricálcico y el yeso, con el agua:



Por un lado, el producto llamado "etringita", cristaliza y crece agrietando el concreto y que por las razones antes citadas perjudicará la pasividad del acero. Sumado a esto podemos mencionar, el problema que significa el que en muchas ocasiones esta reacción, si no es retardada de algún modo, provoca un fraguado relámpago ("flash set") sin dar el tiempo necesario para completar el colado. Por esta razón, la calidad del cemento también tiene influencia a la larga, en la eficiencia protectora hacia la estructura. Relacionado a esto cabe mencionar que el cemento Portland, ofrece una mejor protección, por su mayor reserva alcalina, proporcionando una capacidad de autoregeneración de la capa pasiva en la superficie metálica más adecuada.

Aunque se han propuesto modelos matemáticos (ref. 8), para determinar el momento inicial al cual la velocidad de corrosión puede ser descrita mediante parámetros, como lo son la humedad relativa en el poro (lo que afecta tanto al electrólito como al suministro de

oxígeno), y por la temperatura media en la estructura, conjuntamente con algunos otros parámetros relacionados con el estado final del sistema, como lo son grietas y reducción transversal del acero; es un hecho, que cada caso es completamente individual con características propias.

Así pues, el diseño de una obra debe tomar el debido cuidado procurando evitar siempre el acceso de sustancias a través del concreto, ya que tanto el tiempo de inicio como la magnitud de una situación de corrosión, son determinados por el flujo de penetración de esas sustancias y por una concentración "umbral" de las mismas.

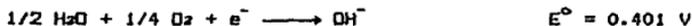
El deterioro de las estructuras de concreto reforzadas debido a la corrosión, resulta del hecho de que los productos de corrosión (herrumbre), ocupan un volumen mayor que el del acero, lo cual provoca la generación de esfuerzos considerables sobre el concreto que le circunda, causando su agrietamiento; consecuentemente, la sección transversal del acero se reduce y posteriormente se pierde la unión entre el acero y el concreto.

El acero de refuerzo suele sufrir una corrosión de tipo electroquímico a temperaturas del orden de los 20°C y comprende dos etapas. En la primera etapa, se desarrollan dos reacciones electroquímicas en diferentes zonas del metal:

- reacción anódica (polo positivo), en la cual el hierro se oxida a iones ferrosos.



- reacción catódica (polo negativo), en la cual el oxígeno se reduce a iones  $\text{OH}^{-}$ , esta reacción se debe a la alta basicidad del concreto y a la presencia de oxígeno disuelto.



Reacción total:



En la segunda etapa, el ion  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto, reacciona con otros aniones del agua y se transforma a óxidos de hierro, por un número de reacciones complejas, formando una capa lo suficientemente compacta para evitar que continúe el ataque de la superficie metálica.

#### EFFECTO DE LOS IONES AGRESIVOS EN LA PASIVIDAD DEL ACERO DE REFUERZO.

Es en la capa de óxido superficial formada, donde descansa la pasividad del acero de refuerzo. Sin embargo, es conocido el efecto de ciertos iones (como los haluros y sulfatos), que son capaces de destruir localmente dicha película protectora y por tanto provocar el rompimiento de la pasividad del metal, destruyéndolo.

Los sulfatos pueden hallarse presentes tanto por la constitución del cemento, debido al yeso que lo forma o como aditivo, en forma de  $\text{CaSO}_4$  para retardar la reacción de formación de etringita en donde el  $\text{CaSO}_4$  reacciona con el aluminato tricálcico formando una capa de producto alrededor de los granos de aluminato retardando su actividad.

De entre los iones haluro, es el cloruro uno de los de mayor importancia tanto por su abundancia como por su alta agresividad para provocar la corrosión del acero de refuerzo. Los cloruros pueden provenir ya sea de aditivos intencionalmente agregados, comúnmente para mejorar propiedades en el concreto, pueden también hallarse en el agua de amasado, presentarse en agregados del cemento (arenas de mar) o inclusive de material de PVC el cual durante su incineración desprende cloruros; o finalmente porque se hallen en el medio de servicio de las estructuras, como sucede en ambientes marinos. El cloruro cálcico es empleado para acelerar la hidratación de los silicatos, su adición es al menos del 1% en peso y actúa principalmente con el  $\text{CaS}$ ; se dice también que reacciona con los

aluminatos formando un producto insoluble y a pesar de ser una reacción más lenta que la formación de etringita, previene posteriores reacciones del sulfato con los aluminatos restantes, (ref. 9). Esta reacción del  $\text{CaCl}_2$  se califica como benéfica, pues disminuye la velocidad de penetración de cloruros en el concreto.

Se han tratado de establecer valores umbrales para el contenido de cloruros en el concreto, por encima de los cuales aparece la corrosión; por ejemplo, se considera que la corrosión es importante si en el concreto sucede, a nivel de las armaduras (ref. 10, p6):

$$[\text{Cl}^-] \geq 0.6 [\text{OH}^-]$$

Existen algunos otros valores umbrales reportados (ref. 7, p187), más sin embargo, estos cambian con las características del medio y algunos se reportan referidos al  $\text{CaCl}_2$ , lo cual elimina en cierta forma a los cloruros que puedan provenir de otras fuentes; por tanto no son valores absolutos.

Por lo que respecta al efecto de los iones cloruro sobre la capa pasivante de la superficie del acero de refuerzo se han propuesto algunas teorías (ref. 11, p4):

#### Teoría de capa de óxido.

Algunos investigadores suponen que la pasividad de un metal se debe a una capa de óxido compacto formada en su superficie. Esta teoría postula que los iones cloruro penetran la capa de óxido através de poros o defectos de la misma, de una manera más sencilla de lo que lo hacen otros iones (por ejemplo los sulfatos). De esta manera, los iones cloruro deben dispersar coloidalmente la capa de óxido, con lo cual la hacen aún más fácil de penetrar.

#### Teoría de adsorción.

En esta teoría se propone que los iones cloruro son adsorbidos en la superficie metálica, compitiendo con el oxígeno disuelto o con los

iones hidroxilos. El ion cloruro promueve la hidratación de los iones metálicos y con esto su disolución.

#### Teoría del complejo transitorio.

Esta teoría considera una competencia entre los iones cloruro y los iones  $\text{OH}^-$  por los iones  $\text{Fe}^{2+}$  producidos por la reacción anódica de disolución de hierro, posteriormente se forma un complejo soluble del cloruro de hierro. Este complejo puede difundir lejos del ánodo, destruyendo la capa pasivante de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y permitiendo que continúe la corrosión. A cierta distancia del electrodo, el complejo se rompe, el hidróxido de hierro precipita y el ion cloruro se libera, con lo cual queda en condiciones de transportar más iones ferrosos del ánodo. Si la corrosión no se suprime, más iones emigrarán del sitio de corrosión y reaccionarán con el oxígeno para formar óxidos mayores de gran volumen.

Se han observado evidencias de este proceso cuando se rompe el concreto que presenta corrosión activa; un producto de reacción semisólido de color verde claro se encuentra cercano al acero, el cual, con la exposición a la atmósfera se vuelve negro y subsecuentemente rojo herrumbre.

La severidad del ataque de los iones cloruro, no sólo depende de la cantidad de iones que alcancen la superficie metálica, sino también de otros factores tal como la disponibilidad de oxígeno. Investigaciones al respecto, indican que aún en presencia de iones cloruro, la velocidad de corrosión del acero será muy lenta si el concreto está continuamente saturado de agua.

Refiriéndonos específicamente a los iones cloruro que penetran desde el exterior de las estructuras por difusión, podemos decir que este proceso puede describirse en la mayoría de los casos, por la ley de Fick, aún a nivel de las armaduras. Con todo rigor, la ley de Fick

aplica a una penetración de materia sin reacción química en un sólido homogéneo. Si consideramos que el ion cloruro reacciona, aunque no de manera completa con el CaA, la ley de Fick sólo podrá emplearse sin tomar en cuenta dicha reacción (esto significa una poca proporción de CaA en el concreto). De igual manera la ley de Fick no se aplica en un concreto de poca porosidad. La difusividad (coeficiente de difusión) aparente, es decir, la obtenida aplicando la ley de Fick, de los cloruros en el concreto es del orden de  $10^{-7}$  a  $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{seg}$ . Se ha realizado un modelo para la obtención de coeficientes de difusión de cloruros en estructuras de concreto (ref. 10, pp5-16), que considera: que el agua contenida en los poros del concreto está a temperatura constante, que la difusión del ion puede producirse en el volumen del líquido intersticial o en las paredes de los poros, admite la existencia de "lugares" donde se puede encontrar el ion. En ciertos sitios el ion puede quedar atrapado interrumpiéndose su difusión. Este cepo correspondería, por ejemplo, a elementos que pueden reaccionar con el ion agresivo difusor. El gradiente de concentración de iones agresivos, origen de la difusión, se debe a que el concreto está en contacto con un medio acuoso cuyo contenido en dicho ion es mayor que la concentración en el concreto.

## TIPOS DE ÓXIDOS PRESENTES SOBRE LA SUPERFICIE DEL REFUERZO METÁLICO.

El conocimiento de ciertos factores, entre ellos los estructurales, acerca de las diferentes condiciones superficiales de óxido estudiadas electroquímicamente en el presente trabajo, puede ayudar a una mejor comprensión e interpretación de los resultados obtenidos. Las tres distintas superficies en estudio son: acero con superficie pulida a manera de referencia, un óxido rojo similar al formado durante el almacenamiento de las varillas en un medio húmedo y aireado (herrumbre), las cuales en su mayoría son usadas en tales condiciones y finalmente una superficie de óxido gris oscuro, similar a la capa formada durante la fabricación de las varillas por un proceso de laminación en caliente, conocida con el nombre de "calamina" o "escama de laminación".

De los diferentes tipos de óxido que el hierro puede formar, tres de ellos son termodinámicamente estables:

- a)  $Fe_2O_3$  (hematita)
- b)  $Fe_3O_4$  (magnetita)
- c)  $FeO$  (wustita)

Los dos últimos óxidos tienen una estructura cristalina similar entre sí, mientras que el primero es bastante distinto a ellos.

a) Hematita.- Tiene una estructura romboédrica tipo corundo; es el más rico en oxígeno (alta relación O/Fe), y en el cual todo el hierro se encuentra en su máximo estado de oxidación, ocupando cuatro de los seis huecos octaédricos presentes en la celda hexagonal compacta formada por seis oxígenos. Es un óxido tipo n (con defectos aniónicos) y posee un plano compacto, el plano basal equivalente al octaédrico.

b) Magnetita.- Tiene una estructura del tipo espinela inversa en

donde los oxigenos empaquetados de manera cúbica de caras centradas poseen, en un octavo de tal acomodo, cuatro oxigenos con cuatro huecos octaédricos y ocho tetraédricos conteniendo tres iones de hierro, un ion  $Fe^{2+}$  en un hueco octaédrico al igual que un ion  $Fe^{3+}$ , y un ion  $Fe^{3+}$  en uno tetraédrico. Es un óxido semiconductor de tipo p (ausencia de iones metálicos), el cual tiene una conductividad mucho menor que la mustita. Posee cuatro planos compactos (los planos octaédricos).

c) Mustita.- Es un óxido no estequiométrico, semiconductor de tipo p con estructura tipo NaCl, donde los átomos de oxígeno están acomodados de igual modo que en la magnetita, con iones  $Fe^{2+}$  en los huecos octaédricos. Su no estequiometría se debe a una deficiencia de hierro, existiendo dos  $Fe^{3+}$  por cada  $Fe^{2+}$  faltante en la red y acomodados en los huecos tetraédricos de la red del oxígeno, quedando huecos octaédricos vacíos; es por esto que la mustita comúnmente se representa por la fórmula  $Fe_{x-y}O$ , donde  $y$  = huecos octaédricos vacíos / huecos octaédricos totales disponibles.

De manera general se acepta que el producto rojo que observamos en las varillas expuestas al ambiente, está formado de herrumbre férrica ( $Fe(OH)_3$ ), esto es, óxido férrico conteniendo moléculas de agua en exceso, que llega a ser hasta de 12%, del cual, la mitad es humedad libre disponible para el proceso de corrosión. Cuando la velocidad de formación de esta herrumbre es adecuada puede incluso actuar como barrera protectora, disminuyendo así la velocidad de corrosión. Esta barrera protectora, puede dejar de serlo si con el tiempo se deshidrata cambiando ligeramente de volumen originando con esto grietas, o bien por una velocidad inicial de corrosión muy alta, lo que produce una especie de acción de cuña en la intercara metal-óxido, afectandose la continuidad de la capa.

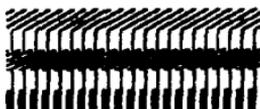
En cuanto a la capa de óxido formada durante la manufactura de las varillas se han propuesto diferentes estructuras. En base a estudios de la escama o calamina, y con ayuda de un diagrama de equilibrio para el sistema hierro-oxígeno (ver apéndice) es posible afirmar lo siguiente: existe una temperatura alrededor de los 570°C, que separa los rangos de estabilidad entre dos óxidos de hierro, la wustita y la magnetita, dicha temperatura corresponde a la reacción eutécticoide.



Esta reacción ocurre durante el enfriamiento de las varillas, ya que el acero en la etapa de conformado se calienta a temperaturas cercanas a los 800°C. En tal proceso las varillas sufren una oxidación, muchas veces llamada "corrosión seca" o "directa", es decir, en ausencia de algún electrolito. Como resultado de esto se forma una escama que cuando es muy gruesa (0.005 in), retarda la rapidez real de enfriamiento y por lo tanto no evita que dicho enfriamiento influya como factor importante en la composición final de la capa a medida que ésta se forma. Esta corrosión a alta temperatura depende en gran medida de ciertos defectos presentes en los óxidos formados, defectos casi siempre puntuales, cuya concentración depende, además de la naturaleza del proceso de corrosión, de la presión de oxígeno en la atmósfera. Tales imperfecciones reticulares son determinantes, pues la experiencia afirma que la oxidación metálica sucede a través del movimiento difusivo de partículas con carga eléctrica que atraviesan las capas de productos de corrosión y dicho movimiento no sería posible sin la existencia de estos defectos.

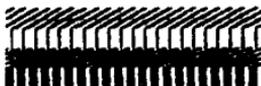
Algunos autores como Gerber y Pfeil (ref. 12, 13) han estudiado la composición de las capas de óxido formadas durante la elaboración

del acero. El primero de ellos encontró que debajo de los 570°C la estructura era:



hematita  
magnetita  
wustita  
magnetita  
hierro

Mientras Pfeil determinó que la escama de laminación era:



$Fe_2O_3$   
 $Fe_3O_4$   
 $FeO$   
Fe

donde el espesor depende de la temperatura y del tiempo, explicando además la estructura mediante la cantidad de oxígeno en cada una de las zonas. La capa más externa tiene hierro oxidado en su estado máximo y la zona cercana al metal base posee un óxido ferroso.

Más tarde Paidassi (ref. 14) realizó estudios sobre la cinética de oxidación del acero entre 700 y 1250°C.

Finalmente se acepta que debajo de 570°C la wustita se transforma en magnetita primaria, por lo que de este modo la escama está compuesta sólo de hematita y magnetita sobre el hierro base. La desaparición de la wustita se explica por la relativa facilidad que tienen los iones para difundirse durante el enfriamiento, depositándose en la base como hierro metálico produciéndose así la magnetita primaria.

La calamina de color gris oscuro, puede desprenderse con el tiempo debido a la transformación que sufren las capas inferiores de los óxidos presentes, principalmente el  $FeO$ , en compuestos hidratados (óxido férrico hidratado de color rojizo), resquebrajándose debido al

aumento en volumen. El tiempo en que ocurre este desprendimiento estará en función de la proporción de los óxidos en la capa original y del medio, sucediendo en pocas semanas o inclusive años.

Algunos autores han propuesto mecanismos de la transformación de la magnetita expuesta a la atmósfera en función de la historia de su formación (ref. 15, 16, 17).

Si esta capa de calamina es realmente determinante en el comportamiento que tienen las varillas frente a medios agresivos y dado que su composición depende del medio, vale la pena recordar que la atmósfera en la que se forma puede contener humedad debido al sistema de enfriamiento de los rodillos; así mismo los gases de combustión de los hornos de calentamiento contienen azufre en forma de  $SO_2$  o  $H_2S$ , e igualmente  $CO_2$ ; además arrastran cenizas que se depositan en la superficie metálica originando la formación de una fase fundida en la cascarilla, la cual puede retener oxígeno y azufre.

A manera de conclusión puede decirse que, ya que la magnetita y la hematita presentan estructuras más densamente empaquetadas ofrecen mayores impedimentos a la difusión iónica a diferencia de la mustita presente en los defectos reticulares.

Por otro lado, la formación de una escama que presente continuidad sobre la superficie metálica protegiéndola del medio, traerá como resultado que la cinética del proceso corrosivo esté controlada por la difusión de alguna especie, siendo la relación entre la velocidad de corrosión y el espesor de la capa de productos de ésta, inversamente proporcional lo cual conduce a una relación de tipo parabólico, y que justifica que a ciertas capas de productos de corrosión se les atribuyan cualidades protectoras. De otra manera, cuando la continuidad entre el metal y el producto no existe, la

relación se convierte en lineal (ref. 18, 19).

Finalmente cabe mencionar que los óxidos de hierro son conductores, lo que permite que el proceso catódico de reducción de oxígeno no tenga impedimentos cinéticos.

INFLUENCIA DE LA CONDICION SUPERFICIAL EN LA ADHERENCIA DE LAS  
ESTRUCTURAS METALICAS DE REFUERZO AL CONCRETO.

Se denomina "adherencia" a la acción total de diferentes factores que pueden alterar el enlace entre las armaduras metálicas y el concreto. Estos factores pueden ser: anclajes por codos o ganchos, rozamiento producido por el empleo de anillos metálicos o "zunchos" en los estribos de las varillas, la condición superficial de las mismas, etc.

Para poder realizar una comparación de tipo cuantitativa entre las adherencias de los diferentes sistemas armadura-concreto, se define la cantidad "tensión límite de adherencia" (T) como:

$$T = \frac{N}{\pi \phi l}$$

donde: N.- esfuerzo de tracción capaz de arrancar una barra metálica de un bloque de concreto.

$\phi$ .- diámetro de la barra metálica embebida en el bloque de concreto

l.- longitud de la barra.

No obstante, no se ha logrado establecer un ensayo de adherencia satisfactorio, debido a la dificultad que existe en efectuar éste en condiciones reales, es decir, no se consideran factores tales como la presencia de esfuerzos dinámicos (vibraciones y choques), la posición de las armaduras en el concreto, la calidad de éste último, etc. Es así como se reportan valores prácticos de tensiones límite de adherencia (ref. 20, pp142-143), los cuales deben ser considerados únicamente como valores de referencia con carácter provisional, ya que los conocimientos actuales no permiten establecer una teoría del límite de adherencia satisfactoria.

El principal parámetro que influye en la adherencia y al cual se

enfoca el presente trabajo, es la condición superficial de las estructuras metálicas de refuerzo. Este aspecto se ha estudiado desde hace tiempo. Así, autores como Withey y Abrams en la década de los años treinta encontraron que la formación de una herrumbre firme en la superficie de las varillas aumentaba la adherencia, sin embargo, la herrumbre suelta o adherida de manera incompleta al sustrato metálico reducirá la adherencia (ref. 21, pp145-164 y 22, pp10-11).

Por otra parte, Abrams y Wernisch (ref. 21 y 22) encuentran en la misma década que las superficies pulidas de varillas planas reduce considerablemente la unión acero-concreto (ref.21 y 22); igualmente mencionan que al retirar la escama de laminación la tersura de las varillas había sido incrementada.

Por lo que a recubrimientos respecta Slater, Richart y Scofield demuestran que recubrimientos tales como el hidróxido férrico disminuyen la adherencia hasta en un 50% o más, igualmente estudiaron el galvanizado de las varillas encontrando que el decremento en la adherencia es menor que el que presentan los otros tipos de recubrimientos (ref. 21 y 22).

Estudios más recientes (ref. 23), demuestran que la unión mecánica es menor para una superficie brillante que para una superficie con herrumbre firme o para una superficie con calamina. Algunas especificaciones para construcciones no permiten el empleo de varillas en estas condiciones.

En la actualidad, los ingenieros civiles aprueban el empleo de varillas con herrumbre adherida para mejorar la unión de éstas con el concreto. Este hecho, ha causado cierta polémica ya que algunos investigadores consideran que pese a lograrse un mejoramiento en las propiedades mecánicas, se introduce un serio peligro de tipo electroquímico, ya que se favorece con esto la corrosión de la

estructura.

Dado que el presente trabajo trata de esclarecer la situación anteriormente expuesta cuantificando y caracterizando la corrosión de las varillas de refuerzo con diferente condición superficial, debemos de recordar que la unión acero-concreto no depende únicamente de la rugosidad de la superficie como se menciona en el inicio de la presente sección. Por ejemplo, cuando una estructura se somete a un esfuerzo de tracción y posteriormente éste disminuye o desaparece, se presenta un pequeño aumento en la sección transversal de las varillas debido a que la longitud de las mismas disminuye lo cual generará esfuerzos de compresión en dirección radial aumentando la adherencia. Por lo que respecta a la adherencia de las varillas recubiertas con resinas epóxicas, su comportamiento se encuentra descrito en la sección correspondiente a recubrimientos anticorrosivos del acero de refuerzo.

Es por todo lo anterior que, si bien la formación de una capa de herrumbre firme en la superficie metálica suele aumentar la adherencia de la estructura de refuerzo con el concreto, puede no ser una medida del todo adecuada.

## RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIIVOS DEL ACERO DE REFUERZO.

De entre los diferentes medios de protección que se dan a los refuerzos de acero del concreto a la fecha, dos de ellos han pasado algunas pruebas por sobre otras medidas de protección. Uno de ellos es un recubrimiento no metálico, mientras que el otro es el galvanizado del acero, esto es, una capa de cinc.

De modo general, los recubrimientos metálicos pueden ser de dos tipos, uno en donde la capa protectora es más noble que el metal base, en el caso del acero son ejemplos el cobre y el níquel, los cuales protegen sólo si no se daña el recubrimiento, pues en tal caso el metal base funcionará como ánodo corroyéndose por efecto galvánico.

Un segundo tipo es en donde el recubrimiento funciona como ánodo de sacrificio, ya que si se daña éste, se forma un par galvánico siendo más noble el metal base, este es el caso del cadmio y el cinc frente al acero.

Aunque el uso del cinc como protección es relativamente amplio, éste aún sigue en discusión con la consiguiente desconfianza en el sector de la construcción. Pruebas de adherencia han demostrado que los resultados se encuentran dentro de los límites permisibles (ref. 11). Además de esto, los productos de corrosión del acero galvanizado anulan el riesgo de fractura del concreto debido al menor volumen comparado con los productos que genera la corrosión del acero desnudo, cuestión de interés práctico además de estético. El potencial electroquímico del producto de corrosión es más bajo que el del acero, y lo adherente y compacto del mismo, proporcionan una mayor resistencia a la difusión iónica haciendo más difícil el proceso de corrosión. En medios marinos, el acero galvanizado retarda la exfoliación aunque sin prevenirla.

Estas "cualidades" aún se hallan en competencia con ciertas desventajas que se han presentado durante su uso. Algunas de las más importantes son por ejemplo, el desprendimiento de hidrógeno durante el colado de las varillas ya que es bien sabido que el cinc a un pH de alrededor de 12.5 forma cincatos además de gas hidrógeno lo cual es peligroso ya que éste es absorbido por el acero formando hidruros de elevada dureza fragilizando la estructura. Aunado a esto, la formación de burbujas provoca una disminución en la resistencia al deslizamiento. En ocasiones, este desprendimiento de gas suele controlarse mediante la inmersión de la varilla en baño de cromatos después de la galvanización.

Debe tenerse en cuenta también que cuando se usan varillas galvanizadas toda la estructura debe ser recubierta para evitar la formación de pares galvánicos entre éstas y el material no galvanizado.

Recientemente ha sido presentado un detalle de diseño (ref. 24) el cual indica que en presencia de cal, el cinc forma un hidroxidocincato cálcico  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a valores de pH inferiores a  $13.3 \pm 0.1$ , umbral por encima del cual esta capa pasiva se corroe si su formación no se ha desarrollado perfectamente, es decir, se ha observado que una capa formada abajo de un pH de 13.3 se produce de manera uniforme y continua de tal modo que un posterior aumento en el valor de pH, aun brusco, no afectará su estabilidad. Por todo ello es recomendable que los sulfatos presentes reaccionen lentamente para así mantener un pH inferior a 13.3 y permitir la formación de esta capa en etapas tempranas.

Si la capa no se ha completado y existe un aumento en el pH, esto conducirá a largo plazo a un mal comportamiento del galvanizado.

Como todos los recubrimientos, el galvanizado presenta desventajas

importantes en cuanto a la calidad de su aplicación (ref. 23), un ejemplo de esto es que cuando en aceros galvanizados existe la presencia de imperfecciones del recubrimiento, en principio, el cinc protegerá al metal base "sacrificándose" por su condición anódica respecto del hierro, pero a medida que el proceso avanza y tal imperfección crece como resultado de la protección inferida al metal base, la densidad de corriente en el centro de ésta llegará a un nivel tal que el acero comenzará a corroerse.

En la actualidad, los aceros calados y semicalados (con Si si son de colada continua), son objeto de profunda investigación así como los aceros debilmente aleados ya que todos ellos tienen una gran actividad con el cinc fundido (ref. 25 y 26).

A todo lo anterior, habrá que sumarle el alto precio que hacen del material galvanizado una opción que para un caso específico debe de pensarse más de una vez.

Acerca de los recubrimientos no metálicos sobre el refuerzo de acero del concreto, los más ampliamente usados y producidos comercialmente son los polvos epóxicos, cuya formulación es la de una resina base, y los cuales son aplicados electrostáticamente sobre las varillas limpias y calientes produciendo la fusión de los polvos sobre la superficie, aplicandose en algunos casos también con pistola, brocha o por inmersión.

La base principal de la tecnología de las resinas epóxicas es la conversión de tales resinas en una "red molecular" tridimensional, dura e infusible en la cual las moléculas de la resina son entrelazadas por medio de fuertes enlaces covalentes. Esta conversión puede ser llamada polimerización, pero comunmente es conocida como "curado" o endurecimiento de la resina.

La calidad y funcionalidad de las resinas epóxicas depende tanto de

las técnicas de aplicación como de limpieza, espesor de capa, etc., así como del manejo de la varilla recubierta durante su transporte cuyo daño, aunque no tan grande como en varillas sin recubrir, no tendrá el comportamiento totalmente óptimo de las varillas sanas (ref. 27). Por ejemplo, una temperatura demasiado alta durante la fusión puede generar burbujas que rompan la continuidad de la capa protectora. Además, debe evitarse el contacto eléctrico entre varillas dañadas y varillas sin recubrir; se habla de esto cuando el área expuesta excede el 2% del total de la varilla, ya que los puntos de falla de la capa protectora tenderán a actuar como pequeños ánodos en disolución.

Se ha observado que las varillas recubiertas con resinas epóxicas presentan una menor resistencia al deslizamiento que la calamina, aunque los valores fueron compatibles con los requerimientos de la ACI (ref. 28).

Además, esta adherencia de la resina y su fluencia a temperaturas altas son similares a las que presentan las varillas no recubiertas, mostrando además una mejor resistencia al frotamiento (ref. 29 y 30). Se ha demostrado la estanquidad total en muestras sometidas a tensiones hasta del 85% del límite de ruptura durante varias semanas (ref. 30).

Así mismo, la resistencia al deslizamiento se encuentra dentro de los límites aceptables cuando la capa es menor a 10 mils, mientras que cuando es mayor sufren deficiencias de anclaje debido quizás a la facilidad con que se deforman los estratos superiores del recubrimiento (ref. 31). Los recubrimientos epóxicos tienen alto costo.

Ya que las alternativas presentadas aquí aún no se han popularizado, en contra de los deseos de aquellos dedicados a ellas,

y en vista de que si así fuera, el precio seguiría siendo un obstáculo para su uso en muchos casos, el propósito del presente trabajo contemplando este aspecto, es también el de enfatizar el hecho de que los resultados que el mismo arroje, se sumarán a las opciones anteriores sin significar en su elección, un costo adicional a diferencia de las otras.

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

PLAN GENERAL DE TRABAJO.

El presente estudio del efecto de la condición superficial en el acero de refuerzo de estructuras de concreto sobre el ataque corrosivo localizado, comprende tres condiciones superficiales. Estas son:

- 1.- Superficie limpia (acero pulido) como referencia, condición que denominaremos "superficie espejo".
- 2.- Superficie cubierta con herrumbre, la cual denominaremos "superficie óxido rojo".
- 3.- Superficie cubierta con una capa de óxido gris oscuro conocida con el nombre de "calamina", misma que denominaremos "superficie óxido negro", en el presente trabajo.

El acero seleccionado fué un acero al carbono denominación AISI 1020, de composición en porcentaje: C=0.21, Mn=1.12, Si=0.16, S=0.016 y una dureza HRB 86. Este acero se empleó en forma de varillas corrugadas de 3mm de diámetro nominal, maquinadas en torno de acuerdo al esquema A, en el cual la sección S.M. es una sección maquinada y pulida, que se delimitó mediante un recubrimiento de laca anticorrosiva "Lacomite". De esta manera, las secciones expuestas presentaron un área uniforme de  $7\text{cm}^2$  en promedio.

Estas varillas con diferentes condiciones superficiales, fueron coladas en juegos de tres, en probetas de mortero con dimensiones aproximadas de  $10 \times 5 \times 2$  cm y conteniendo cada una un electrodo auxiliar de grafito perpendicular a las varillas de acuerdo a el esquema B.

El ataque corrosivo localizado de las varillas metálicas de refuerzo, se efectuó por la difusión de iones cloruro desde el exterior y a través del concreto mediante la inmersión de las probetas en

salmueras de diferente concentración.

Con el fin de caracterizar dicho proceso difusional, cada probeta fué cubierta en cinco de sus seis caras, con una resina epóxica dejando únicamente la cara X, del esquema B, con libre acceso difusional desde el exterior. Las diferentes concentraciones de las salmueras empleadas fueron:

Solución no. 1- 0% NaCl, (agua bidestilada).

Solución no.2- concentración típica del agua de la red de distribución, de Ciudad Universitaria (75ppm de ion cloruro).

Solución no. 3- 1% de NaCl.

Solución no. 4- 2% de NaCl.

Solución no. 5- 3% de NaCl.

El periodo total de estudio fué de noventa días (3 meses), éste periodo se dividió en tres etapas:

Etapas I.- de 0 a 10 días, etapa crítica de pasivación.

Etapas II.- de 0 a 30 días, etapa que comprende la hidratación o "curado" del concreto.

Etapas III.- de 31 a 90 días, etapa en donde se procedió a la inmersión parcial en salmueras y finalizó el experimento.

#### PARAMETROS ESTUDIADOS.

Los parámetros registrados en el presente estudio fueron los siguientes:

a) Potencial de corrosión. Del cual se tomaron lecturas diarias desde el inicio del experimento y hasta el día número 30, posteriormente, cada tercer día hasta el final del experimento. Estas mediciones se tomaron contra el electrodo de calomelanos saturado (e.c.s).

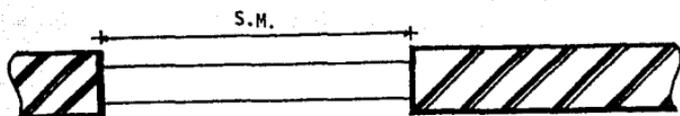
b) Velocidad de corrosión. De la cual se tomaron lecturas diarias desde el inicio del experimento y hasta el día número 30,

posteriormente, cada tercer día hasta el día número 40 y finalmente, cada 7 días hasta el día número 90. Para determinar este parámetro, se empleó el método de resistencia a la polarización, con compensación óhmica.

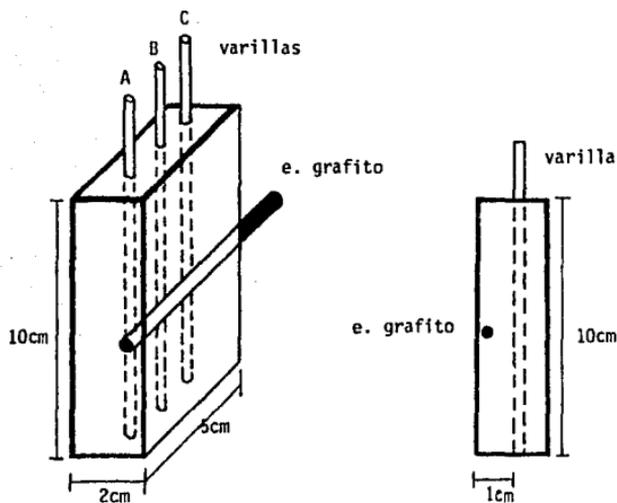
Las lecturas anteriormente citadas tienen como objetivo seguir la formación y rompimiento de estados pasivos sobre las varillas metálicas. Para estas mediciones se asignaron 15 probetas, 5 probetas conteniendo superficies limpias por triplicado, 5 probetas conteniendo superficies de óxido negro por triplicado y 5 probetas conteniendo superficies de óxido rojo igualmente por triplicado, de tal manera que, en cada solución existieran las tres condiciones superficiales cada una, por triplicado.

Así mismo, se realizaron ensayos de polarización anódica para la obtención de las curvas correspondientes, las cuales tenían como objetivo el seguimiento del proceso cinético del ataque corrosivo. Se emplearon probetas únicas en cada ensayo de polarización para evitar los errores debidos a la alteración de la superficie de las varillas con una condición superficial dada. Cada probeta de concreto contenía las tres condiciones superficiales anteriormente citadas, de tal manera que, después de cada medición, la probeta empleada se deshechó. Estos ensayos no se realizaron por triplicado sino una sola vez para cada condición superficial. Los ensayos de polarización se realizaron mediante la técnica potencioestática, con una desviación total de 1.5V en dirección anódica, a partir del potencial de corrosión de la varilla en estudio y tomando lecturas de corriente cada minuto, después de aplicar escalones de potencial de 50mV anódicos.

Para este tipo de ensayo, sólo se empleó el medio correspondiente a 3% de NaCl (solución no. 5). La frecuencia de los ensayos de

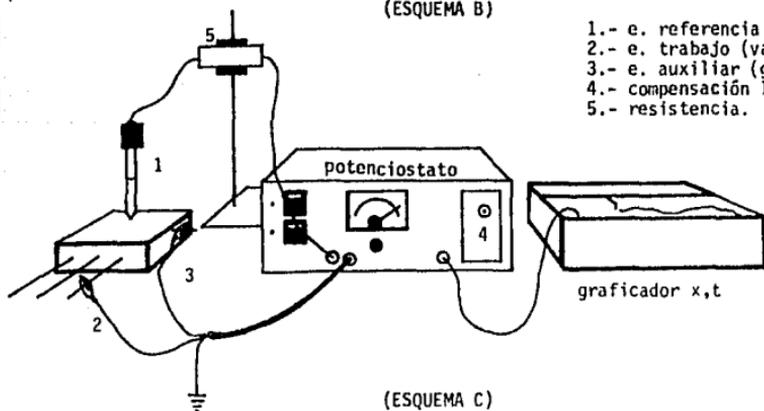


(ESQUEMA A)



(ESQUEMA B)

- 1.- e. referencia (e.c.s.).
- 2.- e. trabajo (varilla).
- 3.- e. auxiliar (grafito).
- 4.- compensación IR.
- 5.- resistencia.



(ESQUEMA C)

polarización fué, diariamente hasta el día número 10 y posteriormente cada 7 días hasta el final del experimento.

#### PREPARACION DE LAS SUPERFICIES.

Como se mencionó anteriormente, cada varilla metálica fué maquinada de acuerdo al esquema A. Una vez hecho esto, la sección maquinada fué sometida a un desbaste fino en lijas de esmeril 240, 320, 400 y 600 sucesivamente. Posteriormente, se realizó su pulido en paño canvas con alúmina de 0.3 $\mu$ . A continuación, se limpiaron con ultrasonido, fueron secadas con un paño suave y finalmente se almacenaron en un desecador de sílica-gel.

Las superficies metálicas limpias así preparadas, constituyeron el punto de partida para la elaboración de las condiciones superficiales siguientes:

-Superficie espejo; las varillas limpias, anteriormente descritas, constituyeron en sí mismas esta condición superficial.

-Superficie óxido negro; las varillas limpias se sometieron a un proceso de oxidación bajo condiciones semejantes a las de su manufactura en los trenes de laminación, permaneciendo en una atmósfera oxidante en mufla, a una temperatura de 800°C, por espacio de 5 seg. De esta manera se obtuvo un óxido gris oscuro, uniforme y adherente.

-Superficie óxido rojo; ésta condición superficial se preparó, igualmente, a partir de las varillas de acero limpio, exponiéndolas al ataque atmosférico por un periodo de 15 días. La exposición a la atmósfera se llevó a cabo en la parte superior del edificio D de la Facultad de Química en el mes de octubre de 1987, durante el cual se registraron frecuentes precipitaciones pluviales, obteniéndose así una capa de herrumbre roja uniforme y adherente.

#### PREPARACION DE LAS PROBETAS DE MORTERO.

El principal requerimiento del experimento, en lo que a las propiedades del concreto concierne, consistió el tener un material suficientemente permeable para facilitar la difusión de los iones cloruro desde el exterior; una vez establecido esto se hicieron las consideraciones siguientes: emplear una relación agua/cemento de 0.7, el cual, al ser un valor alto generaría un concreto poroso. Así mismo, la arena comercial que se empleó, fué tamizada y los tamaños más finos separados, esto es, se tomó la arena comprendida en el rango de tamaños -30 +50 mallas, (-0.54 +297 mm). La relación cemento:arena empleada, fué de 1:3. El cemento empleado fué un cemento comercial de tipo Portland puzzolánico marca Tolteca, con el análisis químico siguiente:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
28.1	6.39	4.7	54.4	1.93	5.22	0.98	0.6

% puzzolanas = 14.82

Este concreto fué seleccionado debido a que en anteriores investigaciones realizadas en el mismo departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Fac. de Química de la U.N.A.M (ref. 32), mostró tener un comportamiento característico en lo que a la pasivación de las estructuras metálicas concierne. En este tipo de cemento, se presenta un período crítico de 10 días, posteriores al colado, en el cual la velocidad de corrosión del acero estructural desciende rápidamente desde valores altos hasta estados pasivos, lo cual era necesario para lograr una pronta y notable pasivación.

El mortero fué mezclado de acuerdo a las normas DGN C85 y ASTM C305, correspondientes al mezclado mecánico de pastas de cemento hidráulico y morteros de consistencia plástica.

El concreto así preparado fué vaciado en moldes de cartón reforzados y perforados de acuerdo a las dimensiones y requerimientos del

esquema B los cuales contenían previamente los electrodos de grafito y las varillas con las condiciones superficiales correspondientes a cada probeta a elaborar. Inmediatamente a su colado, fueron sometidas a vibración para asegurar en lo posible la homogeneidad del material y posteriormente se almacenaron en cámara de niebla por el resto del período de experimentación a una humedad relativa del 100%, y a una temperatura de 19°C, permitiendo la completa hidratación del cemento. Previamente a la inmersión de las probetas de concreto en las soluciones de cloruros, cinco de sus seis caras se recubrieron con una resina epóxica como se mencionó anteriormente. La inmersión de las probetas de concreto en las soluciones, se llevó a cabo en el día número 31, (etapa II). Este período comprende la hidratación o "curado" del concreto e igualmente el establecimiento de una condición pasiva sobre las superficies de las varillas consideradas, lo cual se manifestó en los registros de potenciales y velocidades de corrosión.

La inmersión en las salmueras fué parcial, sumergiendose únicamente las tres cuartas partes de la altura total de las probetas, con esto se permite el acceso de oxígeno hacia el interior del concreto, minimizandose los errores debidos a la "aireación diferencial", dicha inmersión se realizó en recipientes de plástico herméticos, los cuales permitían alojar tres probetas en posición vertical en un tipo de solución. Las salmueras fueron preparadas con NaCl (r.a.) disuelto en agua bidestilada en concentraciones de 1, 2 y 3% en peso. Por otra parte, una cuarta solución, considerada como referencia, correspondió a una concentración de 0% NaCl constituida por agua bidestilada y una quinta con un contenido de 75ppm de ion cloruro, correspondiente a la concentración típica del agua de la red de distribución de Ciudad Universitaria.

## EQUIPO DE MEDICION.

Las mediciones de potenciales y velocidades de corrosión se realizaron con un potencióstato/galvanostato de marca EG&G PARC (Princeton Applied Research), equipado con una interfase para compensación de caída óhmica. Todas las mediciones se registraron contra el electrodo de calomelanos saturado y se reportan así mismo en el presente trabajo con excepción de los casos en que se indique. Se procuró que la posición del electrodo de referencia (e.c.s.), con respecto a la probeta fuera la misma en todos los ensayos.

El montaje del equipo se muestra en el esquema C. Las lecturas de potenciales de corrosión se realizaron directamente en el potencióstato, y el registro del  $\Delta I$  correspondiente al método de resistencia a la polarización empleado para determinar la velocidad de corrosión instantánea del sistema acero/concreto, se realizó en un graficador del tipo  $x-t$ , a los 30 seg posteriores a la aplicación del  $\Delta E$  especificado en el método. La técnica empleada en la evaluación de la velocidad de corrosión está descrita en la siguiente sección.

Por lo que a los ensayos de polarización respecta, primeramente se empleó el potencióstato/galvanostato PARC anteriormente citado, para conocer el valor de la caída óhmica ( $IR$ ) del sistema a estudiar. Posteriormente, se empleó un potencióstato/galvanostato marca VIMAR para efectuar el ensayo de polarización propiamente dicho, corrigiéndose los valores de corriente registrados mediante el valor de  $IR$  previamente evaluado.

## MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS EMPLEADOS.

Antiguamente los métodos electroquímicos empleados en la evaluación de la corrosión en concreto armado, tenían una seria limitación en cuanto a su confiabilidad debido principalmente a la alta resistividad del concreto. A veces se intentaba aminorar el problema sumergiendo las probetas en una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para elevar la conductividad, pero esto significaba en cierto modo alejarse de las condiciones reales que en muchos casos presenta al concreto con bajas humedades de saturación.

En la actualidad, los aparatos modernos tienen la ventaja de compensar caídas de potencial óhmico debidas a la alta resistencia del medio, mediante un sistema de retroalimentación por "puente de Jones" empleando corriente directa. Las técnicas de medición directa o gravimétricas son descartadas por lo tedioso que resulta esperar grandes períodos de exposición, debido a las densidades de corrosión tan bajas que comunmente se presentan en las armaduras de concreto y a la baja sensibilidad de estos métodos.

Los métodos utilizados en este trabajo son típicamente aquellos encargados de detectar instantaneamente las propiedades eléctricas de la interfase formada entre el acero usado como armadura y el medio en el cual se hallan, es decir, el concreto.

### Potencial de Corrosión.

Uno de los parámetros ensayados es la diferencia de potencial a través de la interfase acero-concreto. En este caso el potencial a circuito abierto es el potencial de corrosión o potencial mixto. Este potencial es el que presenta un metal en el cual ocurren simultáneamente al menos dos reacciones, y que en estado estable su valor es aquel para el cual la suma de las corrientes anódicas es

igual a la suma de las corrientes catódicas. El valor absoluto de cualquiera de las dos corrientes proporciona la magnitud de la corriente de corrosión.

El potencial de corrosión puede ser un indicador "seguro" del estado activo o pasivo del metal, sólo en ausencia de agentes agresivos. Así entonces, se dice que cuanto más noble sea éste, menos corroído estará el acero y viceversa.

Cuando en cambio se encuentran presentes dichos iones despasivantes, un potencial de corrosión muy positivo, es decir anódico, indicará la gran probabilidad de que aparezcan picaduras, y uno muy negativo un bajo riesgo de ello, o bien, que el electrodo ya a sufrido ataque localizado. De manera general, el potencial de corrosión es un parámetro que surge de consideraciones cinéticas pero que sin embargo, no proporciona información sobre la magnitud de la velocidad de corrosión. A pesar de todo esto, el potencial de corrosión es aún considerado un parámetro importante de apoyo a mediciones cinéticas, y en el caso de sistemas acero-concreto se sigue hallando, para la mayoría de casos, muy buena correspondencia con respecto a la velocidad de corrosión en pruebas contra tiempo.

#### Velocidad de Corrosión (Método de $R_p$ con Compensación óhmica).

Otro valor importante de determinar, quizás el de mayor importancia, es la velocidad de reacción por unidad de área. Este parámetro ha sufrido un profundo estudio dada su orientación cuantitativa. Hoy en día el método conocido como polarización lineal o resistencia a la polarización ( $R_p$ ) ha acaparado la atención debido a su gran alcance, rapidez, carácter no destructivo y confiabilidad, sumado esto a la actual ventaja que tienen los equipos de compensar las caídas óhmicas.

Fundamentalmente, el método se basa en la observación, realizada empíricamente hace algunas décadas y después fundamentada mediante consideraciones teóricas, de la correspondencia lineal entre el potencial y la corriente que circula por un electrodo cuando éste ha sufrido desviaciones mínimas (20 a 50 mV) de su potencial de corrosión. Skold y Larson (ref. 33), encontraron una dependencia lineal entre el potencial y la densidad de corriente cuando aquel era en sentido anódico o catódico cerca del potencial mixto. Fué Stern (ref. 34) quien le dió la verdadera importancia a tal observación. Stern y Geary (ref. 35), mediante un análisis matemático, asumiendo un proceso controlado por transferencia de carga y despreciando caídas óhmicas, relacionaron la pendiente de la curva  $\Delta E - \Delta I$  con la corriente de corrosión, es decir, con la velocidad instantánea de corrosión. La pendiente fué llamada "resistencia a la polarización", debido a que las unidades resultantes son ohms. Ellos parten de una similitud entre la expresión que relaciona la corriente de un electrodo cuando es desviado de su potencial de equilibrio, expresión que involucra la corriente de intercambio (ecuación de Butler-Volmer, ref. 36), con una ecuación que para el caso de un electrodo corroyéndose, es decir, en no equilibrio, la corriente de intercambio es sustituida por la de corrosión:

$$i_c = - \frac{2.3 I_{corr} \eta (\beta_a + \beta_c)}{\beta_a \beta_c}$$

donde  $i_c$  = corriente neta producida al mover el potencial de corrosión una distancia  $\eta$  en dirección negativa (catódica).

$\eta$  = potencial final menos potencial de corrosión.

$\beta_a$  y  $\beta_c$  = pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

$I_{corr}$  = densidad de corrosión.

Despejando  $\eta$  en función de  $i_c$  y derivando respecto de ésta:

$$\frac{d\eta}{di_c} = - \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)}$$

ya que la pendiente entre el cambio de potencial y la corriente es  $R_p$  o resistencia a la polarización:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = - \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{I_{corr}}$$

Una expresión similar puede hallarse para una polarización en el sentido anódico. Es usual recurrir a una simplificación del término que contiene las pendientes de Tafel y el factor de conversión logarítmica llegando a:

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

Así, cuando se aplica un "escalón" ya sea de potencial o de corriente muy cerca del potencial de corrosión, se puede medir el cambio de corriente para el primer caso o el cambio de potencial para el segundo y de esta manera determinar  $R_p$ . Las pendientes de Tafel debieran conocerse según las ecuaciones anteriores, pero se ha hallado que la constante  $B$  se encuentra entre los valores de 13 a 52 mV, por lo que una buena aproximación se logra usando un valor medio entre estos límites, es decir, 26 mV, sin introducir un gran error.

La deducción de la anterior expresión que relaciona a la  $I_{corr}$  con la  $R_p$  asume un proceso solo controlado por la transferencia de carga, sin embargo, el método también puede ser utilizado para aquellos sistemas con problemas de difusión, es decir, aquellos en que la velocidad de reacción catódica es tan alta que la sustancia que ha de reducirse no puede alcanzar el cátodo a una velocidad suficientemente rápida. Esto es posible gracias a la expresión:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{\beta_a}{2.3 I_{lim}}$$

considerándose  $I_{lim}$ , la corriente límite (velocidad máxima de

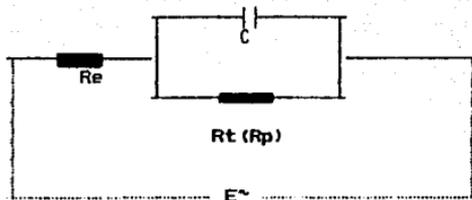
corrosión que puede alcanzarse, por problemas de difusión), igual a  $i_{corr}$ ,  $i_a$  puede sustituirse por  $i_c$  según sea el sentido de la polarización.

Para el caso del concreto armado, la aproximación de considerar el proceso controlado únicamente por transferencia de carga, se hace válida teniendo en cuenta que la polarización se hace en el sentido anódico produciendo una corriente neta positiva, además de que se ha observado que las corrientes de corrosión no alcanzan los valores de la corriente límite debido a la pequeña desviación que sufren de su estado estable. Otro factor importante es que la  $i_{corr}$  no es alterada en su naturaleza.

La duda que puede surgir sobre la validez de linealidad entre el potencial y la corriente, ha sido despejada por Stern (ref 34) quien ha demostrado matemáticamente la extensión de polarización posible para la cual puede esperarse una dependencia lineal dentro de varios límites de error.

González, Andrade y otros (ref. 37) han discutido las dificultades que pueden presentarse en la medición electroquímica de velocidades de corrosión pequeñas como ocurre en las armaduras de concreto, y entre otras cosas sugieren el uso de escalones de potencial en lugar de escalones de corriente y recomiendan el tiempo que debe esperarse después de aplicado tal escalon de potencial, para medirse el cambio de corriente una vez alcanzado el estado estacionario.

Para esta determinación se auxilian de la aproximación que se hace semejando el comportamiento del sistema metal-medio, en este caso acero-concreto, al que presenta un sistema eléctrico como el circuito de Randles (ref. 38),



sabiendo que tal circuito tiene dos componentes de respuesta ya sea de potencial o de corriente, según sea la señal aplicada. Estos dos componentes, uno estacionario y otro transitorio son distintos para un caso u otro de señal empleada, siendo el componente transitorio el que regula la velocidad de atenuación de respuesta mediante una constante de tiempo dada por:

$$\tau_e = C \frac{R_e R_t}{R_e + R_t}$$

donde: C = capacitancia de la doble capa.

Re = resistencia del medio.

Rt = resistencia a la transferencia de carga, que en muchos casos es igual a Rp.

$\tau_e$  = constante de tiempo para una señal de potencial aplicada, para el caso de una señal de tensión aplicada, cuando  $R_p \gg R_e$ , se convierte en:

$$\tau_e = C R_e$$

Por otra parte, la constante de tiempo del componente transitorio para una señal de corriente aplicada, esta dada a su vez por:

$$\tau_i = C R_p$$

Estos autores sustituyen valores típicos de capacitancias y resistencias, encontrando que, para poder leer valores de potencial próximos al estado estacionario, en el caso de aplicar escalones de corriente se requiere de varios minutos; mientras que, cuando el

escalón es de potencial, la lectura de corriente en el estado estacionario puede hacerse en pocos segundos, ya que es frecuente que el valor de  $R_e$  sea varios ordenes de magnitud menor que  $R_p$ , de este modo resulta que,  $\tau_e \ll \tau_i$  (ref. 39).

Así, se aconseja esperar un periodo de tiempo de cinco a seis veces  $\tau_e$  para el cual el componente transitorio de la intensidad de corriente, se habrá reducido a menos del 1%, involucrando con esto un error mínimo en la lectura de corriente en el estado estacionario (ref. 38).

La resistencia a la polarización puede también determinarse aplicando ciclos de potencial llamados "ensayos potenciocinéticos", que consisten en ciclos triangulares de potencial a una velocidad de barrido predeterminada. Tal velocidad de barrido tiene un gran efecto en la determinación de  $R_p$ , y requiere de gran cuidado en su elección y previo conocimiento del sistema en estudio para así asegurar que el margen de error involucrado sea el mínimo (ref. 37).

Por esto la sencillez del método de impulso potencioestático ofrece mayor atractivo y aunque no es del todo exacto, proporciona valores suficientemente cercanos a los reales para las exigencias prácticas e inclusive aún más que éstas.

Stern y Geary (ref. 35), señalaron ya las ventajas que el método posee, de las que destacan, su rapidez, buena confiabilidad y sobre todo su carácter no destructivo, pues como ya se mencionó, para la medición de la  $I_{corr}$  solo se altera la corriente anódica o la corriente catódica según sea el sentido del salto, por lo que al cesar la polarización el electrodo debe retornar a su potencial de corrosión original.

El método de  $R_p$  no estima la susceptibilidad de un electrodo a

corroerse, sino la velocidad de corrosión misma, por lo que se hace un método adecuado para la comparación que comprende el presente trabajo, es decir, permite diferenciar el comportamiento de las tres condiciones superficiales en estudio, así como su evolución con el tiempo cuando existen cambios en el medio de servicio de las estructuras de concreto.

Por último, se han comparado resultados obtenidos por el método de resistencia a la polarización contra mediciones de métodos gravimétricos, encontrándose una muy buena correspondencia entre ellos (ref. 37,p266).

Recientemente Dawson (ref. 40) y Wenger (ref. 41), han empleado para el cálculo de la  $I_{corr}$ , mediciones de impedancia por corriente alterna en aceros de refuerzo proponiendo para esto diversos modelos eléctricos que simulan al sistema acero-concreto, usando muy a menudo el circuito de Randles, estimando  $R_t$  mediante la diferencia entre el valor de la impedancia a bajas y a altas frecuencias, siendo este valor comparable al de  $R_p$  en corriente continua. El principal problema de este método radica en que el sistema, en muchos casos, no se comporta como un circuito de Randles siendo el cálculo de  $R_t$  muy complejo, por lo que tiene que recurrirse a otros modelos eléctricos, a cálculos matemáticos complejos o extrapolación a muy bajas frecuencias.

#### Curvas de Polarización.

Uno de los objetivos principales del presente trabajo es el seguimiento del proceso de degradación en las distintas superficies en estudio efectuado por la difusión de agentes agresivos, es decir, detectar posibles deterioros locales de la capa pasivante que se forma sobre la estructura de acero cuando se encuentran en un medio

alcalino, como lo es el concreto.

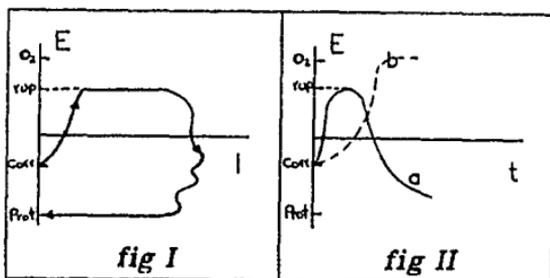
Esta detección de corrosión localizada se basa en el hecho de que el ataque se puede definir mediante el valor del potencial de electrodo al que se produce. La corrosión localizada puede entenderse del siguiente modo: por encima de un cierto potencial la película pasivante puede perder su estabilidad y esto ocurre en general en forma localizada, provocando un aumento en la disolución del metal, fenómeno denominado "picado".

La susceptibilidad a los iones cloruro (ref. 42) se estudia actualmente mediante el uso de curvas de polarización, aunque desde luego, también revelan el estado de una superficie aún en ausencia de estos iones agresivos, esto es, puede probarse la estabilidad de una capa pasiva y observar si ésta permanece cuando se hace que el potencial se aleje de su valor, debido a factores externos como sucede durante la carbonatación que produce una disminución de pH, situación en la cual la pasivación no ocurre.

Estas curvas pueden desarrollarse mediante distintas técnicas, y según sea su construcción, reciben un nombre distinto. Así, existen curvas potenciocinéticas, galvanostáticas y potencioestáticas, y de éstas últimas dos modalidades.

Las curvas potenciocinéticas consisten en la aplicación de potencial sobre un electrodo, ya sea en sentido anódico, catódico o ambos a una cierta velocidad de barrido, dada comúnmente en mV/min., e ir midiendo la corriente que circula a cada instante. Una construcción de éstas curvas podría consistir en mover, a partir del potencial de corrosión, unos cientos de milivolts en el sentido anódico (positivo), una segunda etapa de disminución de potencial pasando por el potencial de corrosión, pero hasta llegar a un valor

menor a este algunas centenas y finalmente cerrar el ciclo subiendo nuevamente hasta el potencial de corrosión. En este tipo de curvas la influencia de cloruros sobre la capa pasiva se revela por un aumento brusco en la corriente antes del potencial de desprendimiento de oxígeno denominándose al potencial en que ocurre dicho aumento "potencial de ruptura" o "de nucleación de picaduras" (fig I). Su principal desventaja se manifiesta en la influencia que tiene la velocidad de barrido, en la determinación de parámetros fiables de potencial de ruptura. Puede resultar además que se encuentre un valor de este parámetro para uno de los sentidos de polarización, ya sea el de ida o el de retorno, y no se encuentre para el otro. Por ejemplo, si se presenta tal ruptura solo en la curva de retorno y no en la de ida, puede deberse quizás a la existencia de un periodo de incubación para las picaduras, un tiempo mayor que el necesario para el trazo de la curva de ida. Esto hace prever la necesidad de hacer un barrido de ida y vuelta, es decir ciclo completo, como precaución.



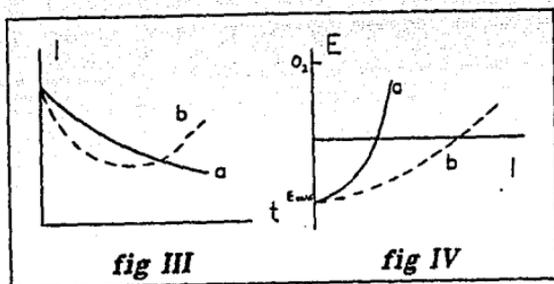
## POTENCIOCINETICA GALVANOSTATICA

En las curvas galvanostáticas, que se construyen mediante la

imposición de una corriente de magnitud constante para ver como se comporta el potencial respecto del tiempo, la ruptura se manifiesta por un máximo que después baja hasta un potencial cercano al de protección o repasivación de picaduras (fig IIa). En ausencia de cloruros el máximo no se presenta y el potencial alcanza el valor del desprendimiento de oxígeno (fig IIb). Este tipo de curvas no son adecuadas en casos en los que hay cambios bruscos de la curva potencial-corriente, como ocurre durante la pasivación de metales, ya que durante éste evento el sistema presenta un intervalo de resistencia negativa y la curva mostrará una discontinuidad en su trazado. Así mismo, las curvas galvanostáticas presentan influencia de la densidad de corriente sobre el potencial de ruptura (ref. 42).

Las curvas potencioestáticas pueden construirse mediante la aplicación de un potencial constante para observar el comportamiento de la corriente al transcurrir el tiempo (fig III). Este tipo de representación, cuando existen iones despasivantes y el sobrepotencial aplicado se hace en el sentido negativo, pueden no presentar señal de ruptura, cuando sin embargo en el sentido anódico sí se detecta. En general, cuando se aplica la polarización, a un tiempo cero, éstas curvas presentan un cierto valor que va disminuyendo hasta un valor estable cuando se hace en ausencia de cloruros (fig IIIa), pero cuando estos iones se encuentran presentes la curva tiene un cierto repunte (fig IIIb).

Otra manera de construir curvas potencioestáticas (fig IV) es ir aplicando un sobrepotencial, ya sea anódico o catódico, y esperar un cierto tiempo para medir la corriente correspondiente a cada polarización, esperando en cada medición que el electrodo llegue a un estado estacionario. En ausencia de cloruros (fig IVa) estas curvas



## POTENCIOSTATICA

no presentan un potencial de ruptura, llegando hasta la transpasividad, esto es, al desprendimiento de oxígeno. Cuando se hallan cloruros presentes (fig IVb), existe un rápido incremento de la corriente a partir del potencial de corrosión indicando ataque del electrodo (refs. 42, 43).

Se han comparado resultados de todas estas curvas sobre la determinación de parámetros como el potencial de ruptura y el de protección en probetas de concreto armado (ref. 42), y el método que presentó mayor uniformidad de valores fue el potencioestático, además de que permite al electrodo estabilizarse antes de medir la corriente correspondiente una vez aplicado el sobrepotencial. La curva de polarización resultante, indicará la velocidad máxima de corrosión del acero de refuerzo, si su potencial es por alguna causa desviado de su valor inicial de corrosión. Desde luego, las curvas construidas potenciodinámicamente, no permiten inferir una corriente de corrosión para un valor dado de potencial.

## **CAPITULO IV**

### **PRESENTACION DE RESULTADOS**

## PRESENTACION DE RESULTADOS.

Los resultados obtenidos en este estudio, para refuerzos metálicos con diferentes condiciones superficiales, son a continuación analizados en términos de potenciales de corrosión y velocidades de corrosión (densidades de corriente), en presencia y ausencia de iones cloruro. Así mismo se analizarán las curvas de polarización anódica obtenidas, para electrodos de acero embebidos en probetas de concreto, durante su curado (30 días) y probetas parcialmente sumergidas en salmueras con distintas concentraciones de cloruros.

### Potenciales y Velocidades de Corrosión de los Refuerzos de Acero, Durante el Periodo Inicial de Curado de Treinta Días, (en ausencia de cloruros).

nota: todos los valores de potencial están referidos al electrodo de calomel saturado (244mV contra ESHD).

#### - Superficie espejo:

La figura 1a presenta el comportamiento, por triplicado (electrodos A, B y C), de los potenciales de corrosión de esta condición superficial, hallándose un incremento en su valor, desde -400mV vs. electrodo de calomel saturado (e.c.s.) aproximadamente, hasta elevarse gradualmente a -200mV al cabo de treinta días.

La velocidad de corrosión mostrada en la figura 1b, presenta un decremento en correspondencia al aumento de potencial de la figura 1a, a lo largo de el periodo considerado, situándose en el orden de los  $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  aproximadamente.

#### - Oxido Negro:

En las figuras 2a y 2b se presentan los potenciales y velocidades

de corrosión de una superficie cubierta de óxido negro, durante el mismo periodo de curado. Por lo que respecta al potencial de corrosión, éste se eleva rápidamente durante los primeros cinco días, estabilizándose en un valor cercano a los  $-100\text{mV}$  por el resto del periodo.

La densidad de corriente para este electrodo, decrece rápidamente desde valores próximos a  $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hasta situarse en valores cercanos a los  $0.04\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Se observa una caída más pronunciada durante los primeros cinco días, manteniéndose posteriormente en valores mínimos.

- Oxido Rojo:

El comportamiento del potencial y de la velocidad de corrosión durante el curado del concreto, para el acero de refuerzo cubierto con óxido rojo (herrumbre), se presenta en las figuras 3a y 3b respectivamente. En la figura 3a el potencial de corrosión muestra una elevación desde un valor de  $-250\text{mV}$  aproximadamente, para los primeros días, hasta estabilizarse en un valor comprendido entre los  $-150$  y los  $-200\text{mV}$ . Así mismo en la figura 3b se observa que la velocidad de corrosión, para esta condición superficial, decrece rápidamente durante los primeros cinco días, para estabilizarse en un valor mínimo aproximado de  $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Potenciales y Velocidades de Corrosión de los Refuerzos de Acero Parcialmente Sumergidos en Salmueras.

Solución no. 1 (agua bidestilada).

- Superficie Espejo (fig. 4a y 4b):

A partir del día número 30 hasta el día número 90, (periodo

durante el cual las probetas conteniendo los electrodos metalicos permanecieron sumergidas) podemos decir que, el potencial de la superficie espejo disminuye ligeramente con el tiempo hasta unos -300mV. Esta disminucion es acompañada de un ligero incremento en la velocidad de corrosión, llegando a valores de entre 0.03 y  $0.07\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

- Oxido Negro (fig. 5a y 5b):

En esta condición superficial, ocurre una situación similar a la anterior, ya que el potencial de corrosión, a partir del día numero 30, disminuye ligeramente hasta estabilizarse en el intervalo de -200 a -300mV. La velocidad de corrosión de esta situación, no se ve alterada considerablemente, permaneciendo alrededor de los 0.05 a  $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

- Oxido Rojo (fig. 6a y 6b):

En estos electrodos se observan cambios más drásticos tanto en el potencial de corrosión como en la velocidad de corrosión. El potencial de corrosión varía en un rango de -300 a -400mV, presentandose picos repentinos, los cuales alcanzan valores de hasta -600mV. La velocidad de corrosión para los electrodos A y B presentó una tendencia similar, elevandose a valores de  $0.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$  aproximadamente; mientras que en el electrodo C, el aumento de velocidad es menos pronunciado elevandose tan solo a valores de  $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Solución no. 2 (red de distribución):

- Superficie Espejo (fig. 7a y 7b):

Se presenta un comportamiento análogo en el potencial de corrosión para los tres electrodos con superficie inicial espejo. Los

valores de potencial inician, a los 30 días, en valores de entre -100mV y -150mV para terminar a los 90 días, con valores comprendidos entre los -300 y los -350mV. Por lo que respecta a la velocidad de corrosión, los electrodos B y C presentan un comportamiento similar, permaneciendo en un valor de  $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$  aproximadamente; mientras que el electrodo A muestra un marcado aumento a partir del día número 50, llegando a situarse en valores próximos a los  $0.15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

- Óxido Negro (fig. 8a y 8b):

Los potenciales de corrosión para los tres electrodos cubiertos con óxido negro, pese a presentar una variación entre ellos de hasta 70mV, en general, tienen un comportamiento similar. Estos valores de potencial fluctuaron alrededor de los 0mV y en los últimos 15 días, llegaron a disminuir hasta -120mV.

La velocidad de corrosión se mantuvo durante casi todo el periodo de estudio alrededor de un valor de  $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , notándose sólo un aumento a los 72 días en dos de los tres electrodos, siendo el valor de velocidad mayor, entre estos dos electrodos, de  $0.24\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

- Óxido Rojo (fig. 9a y 9b):

De manera general, el potencial de corrosión de los electrodos con superficie de óxido rojo, decrece desde valores iniciales de entre -100 y -150mV, hasta valores próximos a los -400mV. La velocidad de corrosión observó un aumento gradual desde valores mínimos de unos  $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  hasta valores alrededor de  $1.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Solución no. 3 (1% de NaCl).

- Superficie Espejo (fig. 10a y 10b):

Los tres electrodos correspondientes a esta condición superficial presentan un comportamiento similar entre sí, por lo que a sus

potenciales de corrosión respecto, mostrando un decremento desde valores cercanos a los  $-250\text{mV}$  hasta valores de  $-400\text{mV}$  aproximadamente. Así mismo, se observa una cierta inestabilidad en la capa pasiva, lo cual se refleja en los potenciales para los primeros veinte días posteriores a la inmersión, es decir hasta el día número cincuenta desde el inicio del experimento. Posteriormente los potenciales se estabilizan.

Por lo que a la velocidad de corrosión concierne, se presenta un leve incremento de ésta para los electrodos A y C, desde valores mínimos de  $0.01\mu\text{A}/\text{cm}^2$  hasta valores próximos a  $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . El incremento de velocidad de corrosión en el electrodo B es un poco más marcado. En esta representación se observan picos súbitos, producto de inestabilidades transitorias en la capa pasiva.

- Óxido Negro (fig. 11a y 11b):

Los potenciales de corrosión para los tres electrodos presentan una tendencia decreciente, desde valores cercanos a los  $-100\text{mV}$  hasta valores comprendidos entre  $-220$  y  $-520\text{mV}$ .

Las velocidades de corrosión de los electrodos C y A presentan un comportamiento semejante entre sí, fluctuando alrededor de  $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Por lo que a la densidad de corriente del electrodo C respecta, ésta presenta una gran variación llegando a valores como  $0.37\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , bajando hasta el rango de  $0.2$  y  $0.03\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e incrementándose nuevamente hasta los  $0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

- Óxido Rojo (fig. 12a y 12b):

Nuevamente, los potenciales de corrosión son semejantes para los tres electrodos y decrecen con el tiempo, a partir de  $-150\text{mV}$  aproximadamente hasta estabilizarse en el día número cincuenta y ocho en un valor de alrededor de  $-680\text{mV}$ . Se presentan dos picos en los

tres electrodos, el primero correspondiente al día cuarenta y tres y con un potencial de corrosión de  $-120\text{mV}$ , y el segundo en el día cincuenta y dos con un valor de  $-90\text{mV}$ .

La velocidad de corrosión se presenta como valores mínimos para los primeros días posteriores a la inmersión de la probeta. A partir del día cuarenta y dos, el incremento en dicha velocidad es gradual, hasta situarse entre  $3.2$  y  $2.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Solución no. 4 (2% NaCl).

- Superficie Espejo (fig 13a y 13b):

Los potenciales de corrosión decrecen desde  $-250$  hasta  $-450\text{mV}$  aproximadamente. Presentan un comportamiento algo inestable y un decremento más pronunciado entre los días número cuarenta y ocho y número cincuenta y siete. En la velocidad de corrosión se observa una fluctuación alrededor de los  $0.03\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hasta un periodo comprendido entre los días cuarenta y tres y sesenta y siete, en el cual se presenta un incremento repentino que llega a ser, para el electrodo A de  $0.34\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , para el electrodo B de  $0.13\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y para el electrodo C de  $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Posteriormente a este periodo, la velocidad de corrosión para los electrodos B y C decrece a valores cercanos a  $0.01\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y permanecen constantes. La velocidad del electrodo A igualmente disminuye hasta  $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$  aproximadamente y se incrementa nuevamente después del día número setenta y siete hasta llegar en el día número noventa a  $0.15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

- Oxido Negro (fig. 14a y 14b):

De manera general, el potencial de corrosión disminuye en los tres electrodos desde valores próximos a  $-100\text{mV}$  hasta valores comprendidos entre  $-400$  y  $-600\text{mV}$ . La velocidad de corrosión varía

alrededor de  $0.09\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hasta el día número setenta y siete a partir del cual aumenta llegando a valores dentro del rango de 0.3 y  $0.18\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Es conveniente observar la concordancia entre los picos presentes en el potencial de corrosión los días treinta y cinco, cuarenta y uno, cincuenta y sesenta y siete, y los picos correspondientes en los mismos días en la velocidad de corrosión. Se observa que al disminuir repentinamente el potencial, se presenta un incremento notorio en la velocidad de corrosión aunque no necesariamente en los tres electrodos.

- Óxido Rojo (fig. 15a y 15b):

Para esta condición superficial, tanto el potencial como la velocidad de corrosión presentan un comportamiento homogéneo, ya que al disminuir el valor de potencial, la velocidad de corrosión se incrementa. El potencial de corrosión decae desde un intervalo comprendido entre -220 a -340mV hasta -600mV. La velocidad de corrosión sufre un incremento considerable, ya que varía desde valores menores a  $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  en los primeros días de inmersión parcial, hasta valores comprendidos entre 5.5 y  $4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , valores bastante más elevados en comparación a los valores correspondientes para las otras condiciones superficiales.

Solución no.5 (3% NaCl).

- Superficie Espejo (fig. 16a y 16b):

Los potenciales de corrosión muestran una tendencia a disminuir desde un intervalo de -150 a -250mV, hasta el rango de -450mV a -550mV. Se definen tres picos, el primero en el día número treinta y cinco, donde el potencial disminuye y otros dos los días cincuenta y nueve y ochenta y uno, en donde el potencial aumenta. No obstante el

decremento general en los potenciales, la velocidad de corrosión no sufre una gran variación. El electrodo A aumenta su velocidad de un valor de  $0.02\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a un valor cercano a  $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a partir del día número cuarenta y uno y por lo que resta del periodo de estudio; el electrodo B aumenta su velocidad desde un rango de 0.01 a  $0.03\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hasta valores cercanos a los  $0.07\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , presentando un aumento repentino el día treinta y cinco, concordante con la disminución de potencial registrada el mismo día; la velocidad de corrosión del electrodo C permanece en valores mínimos llegando hasta unos  $0.02\mu\text{A}/\text{cm}^2$  en el día número noventa. El aumento de potencial en el día cincuenta y nueve, no tiene un efecto visible en la velocidad de corrosión.

- Óxido Negro (fig. 17a y 17b):

Los potenciales de corrosión muestran una clara tendencia a disminuir con el tiempo. Los electrodos A y C tienen un comportamiento similar, disminuyendo desde  $-70\text{mV}$  hasta  $-450\text{mV}$  aproximadamente. El electrodo B presenta un decremento mayor al disminuir desde un potencial inicial de  $-180\text{mV}$  hasta  $-630\text{mV}$  aproximadamente. La velocidad de corrosión de los electrodos A y C es semejante al igual que los potenciales de corrosión, permaneciendo en general, en valores menores a  $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; el electrodo A presenta una inestabilidad en los primeros días del periodo de inmersión, representada por los picos presentes entre los días treinta y cuarenta. El electrodo B mostró una tendencia algo distinta al aumentar su velocidad de corrosión desde valores menores a  $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  hasta el día cincuenta y uno, a partir del cual aumento gradualmente hasta  $0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$  aproximadamente; dicho aumento se encuentra acompañado por un decremento mayor en el potencial de corrosión para

el mismo electrodo, igualmente notable el mismo día.

- Oxido Rojo (fig. 18a y 18b):

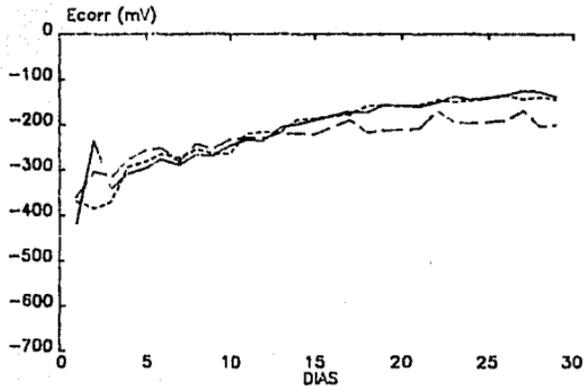
En esta condición superficial apreciamos igualmente que en el caso anterior, una tendencia homogénea de los potenciales de corrosión a disminuir con el tiempo, desde el rango de -100 a -400mV hasta valores comprendidos entre -530 y 620mV. La velocidad de corrosión, en general, aumenta considerablemente en consecuencia al decremento de potencial de corrosión, desde valores menores a  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  hasta valores comprendidos entre 3 y  $7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Nuevamente estos valores son de mayor magnitud que los valores correspondientes para las otras condiciones superficiales o inclusive a los valores determinados para las soluciones anteriores.

**NOTA:** En las siguientes figuras (4 a 18), la notación "Cl" representa el porcentaje en peso de NaCl empleado en cada caso.

### POTENCIALES DE CORROSION

Sup. Espejo (curado de 30 días)

A                      B                      C

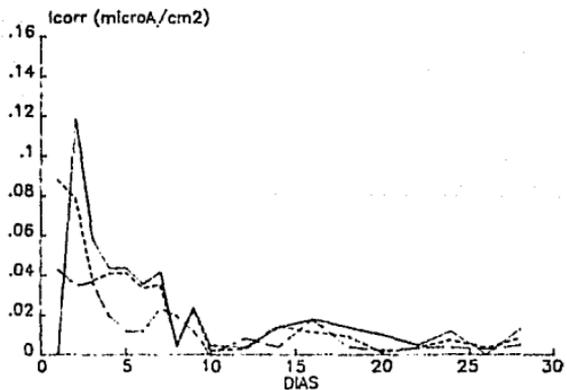


(a)

### VELOCIDADES DE CORROSION

Sup. Espejo (curado de 30 días)

A                      B                      C



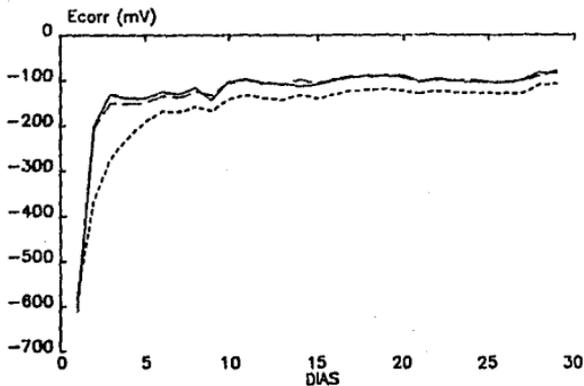
(b)

Fig. 1

### POTENCIALES DE CORROSION

Oxido Negro (curado de 30 dias)

A                      B                      C  
—                      - - -                      - - - - -

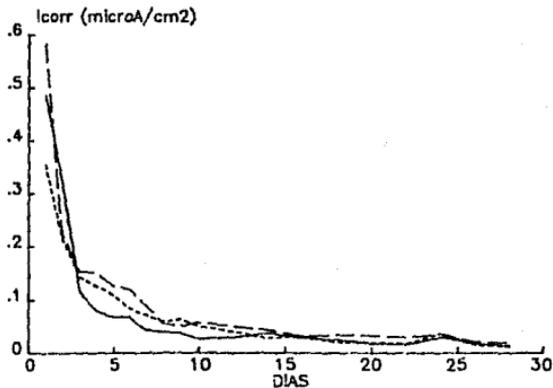


(a)

### VELOCIDADES DE CORROSION

Oxido Negro (curado de 30 dias)

A                      B                      C  
—                      - - -                      - - - - -



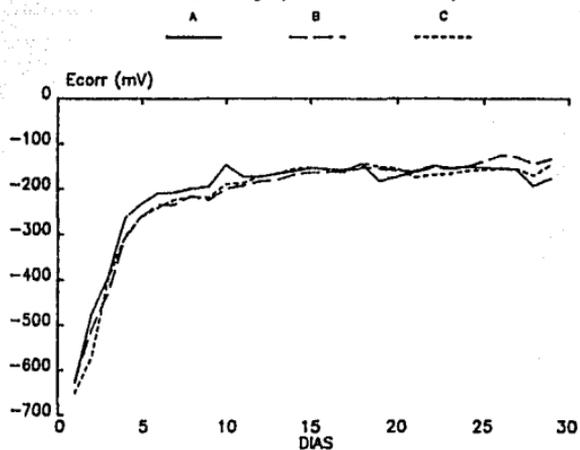
(b)

Fig. 2

### POTENCIALES DE CORROSION

Oxido Rojo (curado de 30 dias)

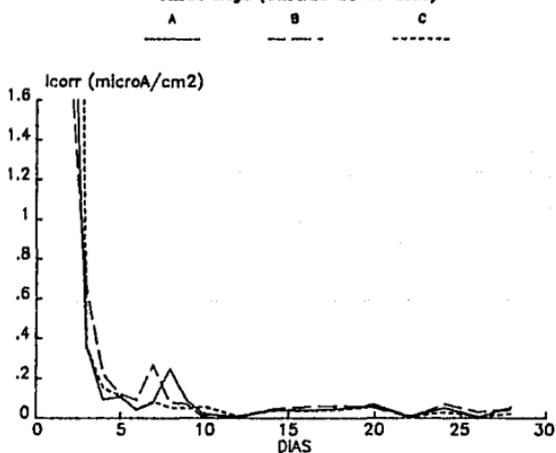
Fig. 3



(a)

### VELOCIDADES DE CORROSION

Oxido Rojo (curado de 30 dias)

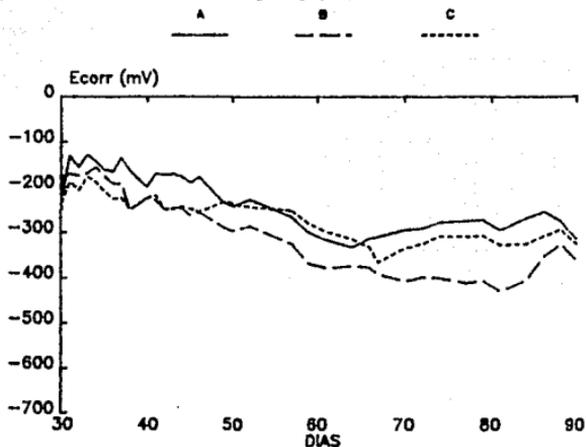


(b)

# POTENCIALES DE CORROSION

Sup. Espejo (0% Cl')

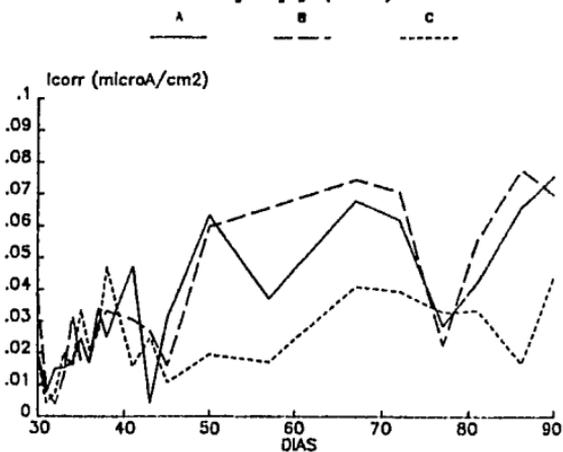
Fig. 4



(a)

# VELOCIDADES DE CORROSION

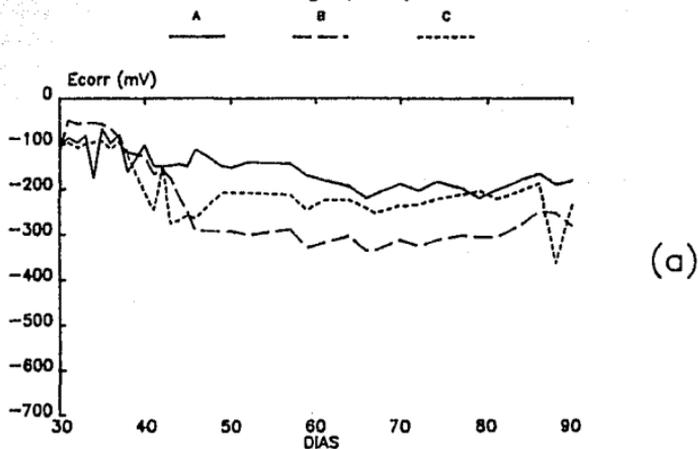
Sup. Espejo (0% Cl')



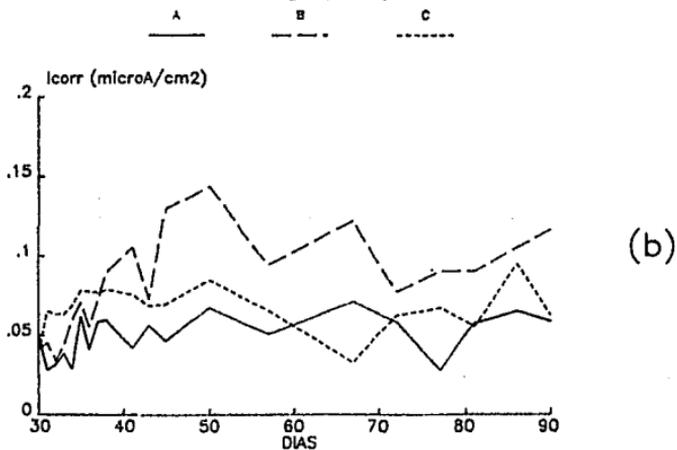
(b)

**POTENCIALES DE CORROSION**  
**Oxido Negro (0% Cl<sup>-</sup>)**

Fig. 5



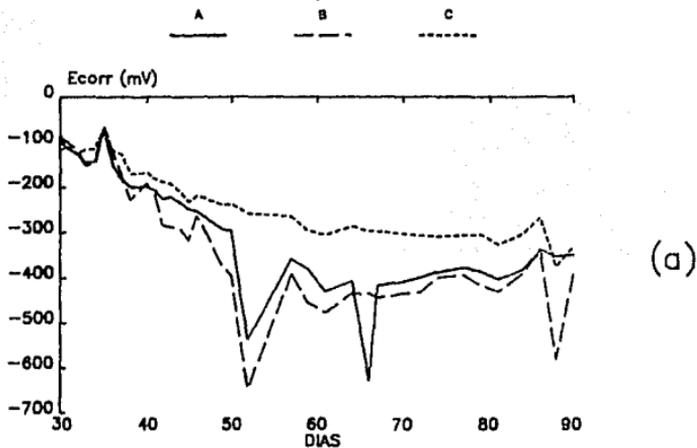
**VELOCIDADES DE CORROSION**  
**Oxido Negro (0% Cl<sup>-</sup>)**



### POTENCIALES DE CORROSION

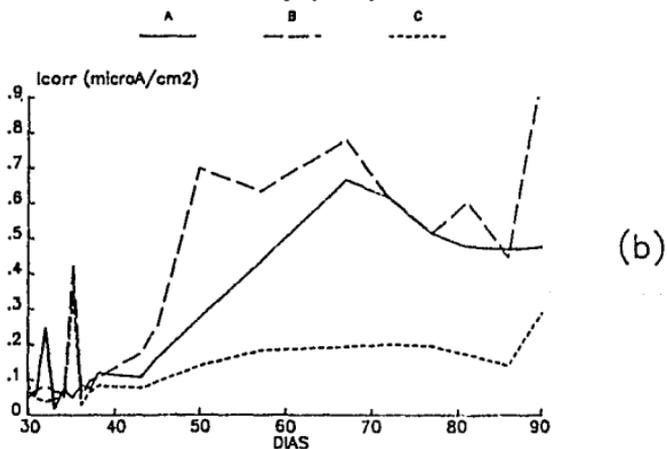
Oxido Rojo (0% Cl')

Fig. 6



### VELOCIDADES DE CORROSION

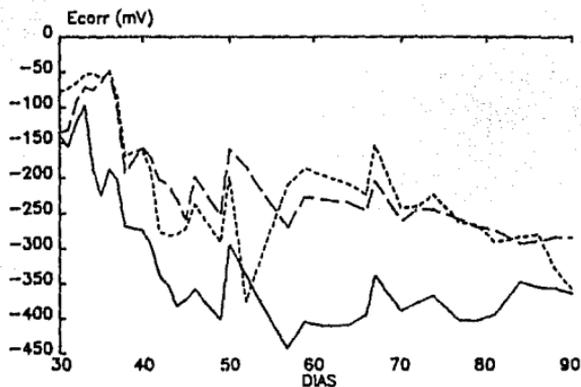
Oxido Rojo (0% Cl')



### POTENCIALES DE CORROSION

Sup. Espejo (Red de distribución)

A                      B                      C  
—                      - - -                      - - - - -

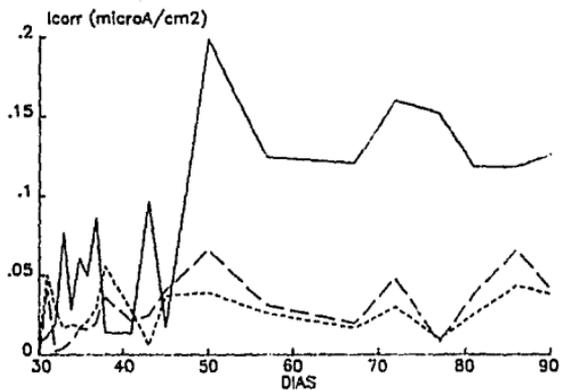


(a)

### VELOCIDADES DE CORROSION

Sup. Espejo (Red de distribución)

A                      B                      C  
—                      - - -                      - - - - -



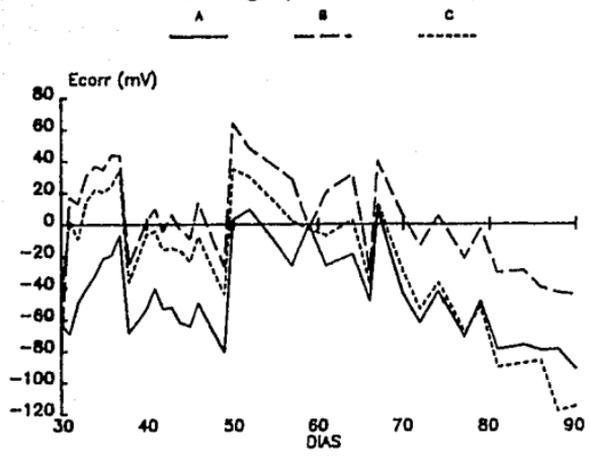
(b)

Fig. 7

Fig. 8

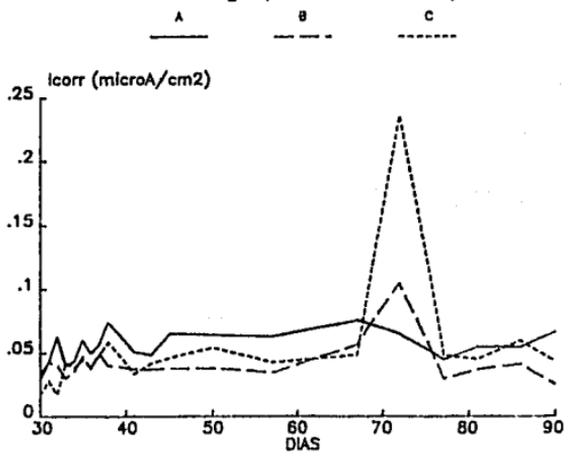
### POTENCIALES DE CORROSION

Oxido Negro (Red de distribución)



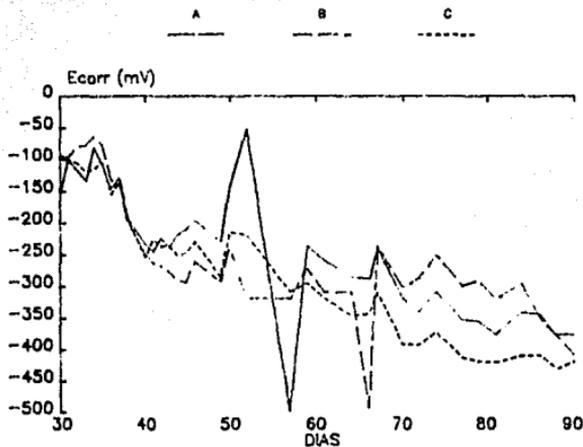
### VELOCIDADES DE CORROSION

Oxido Negro (Red de distribución)

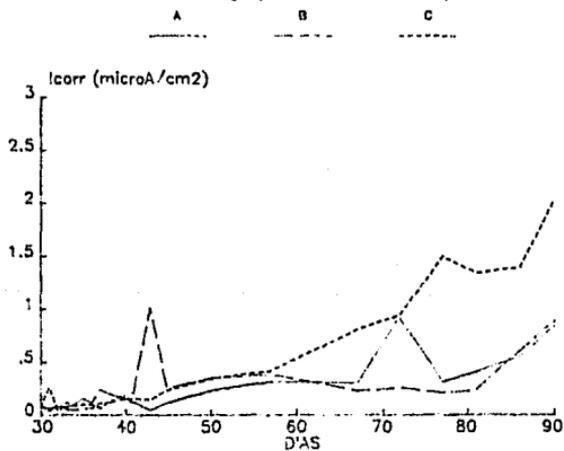


**POTENCIALES DE CORROSION**  
*Oxido Rojo (Red de distribución)*

Fig. 9



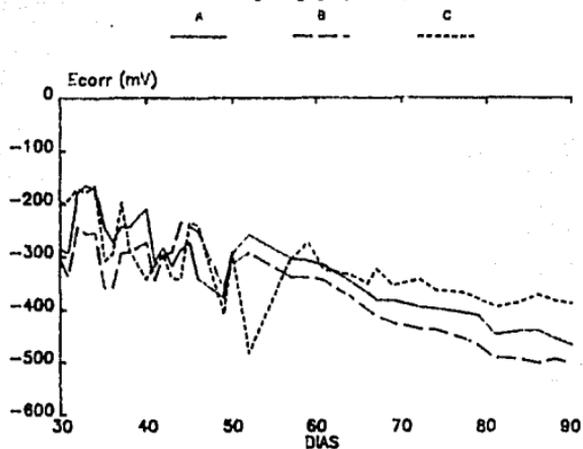
**VELOCIDADES DE CORROSION**  
*Oxido Rojo (Red de distribución)*



### POTENCIALES DE CORROSION

Sup. Espejo (1% Cl<sup>-</sup>)

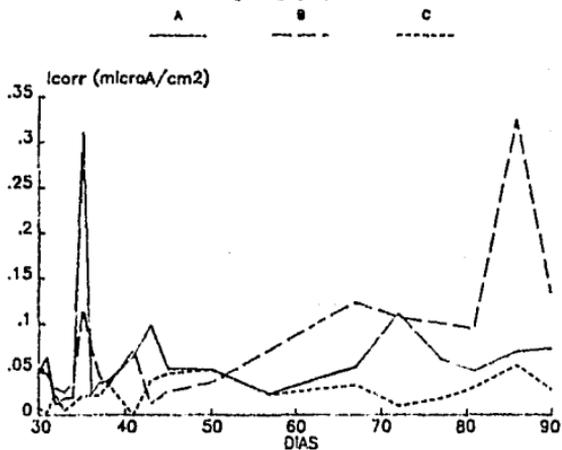
Fig. 10



(a)

### VELOCIDADES DE CORROSION

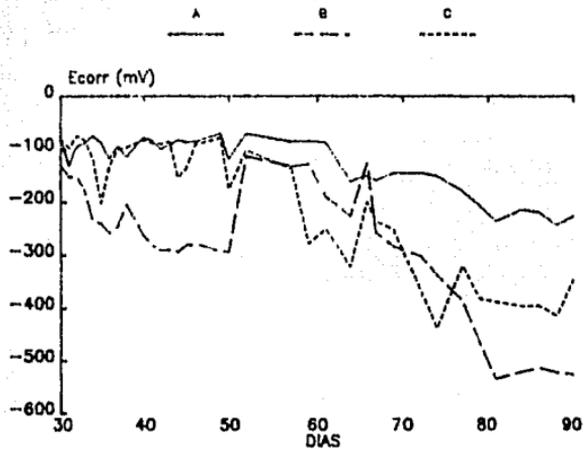
Sup. Espejo (1% Cl<sup>-</sup>)



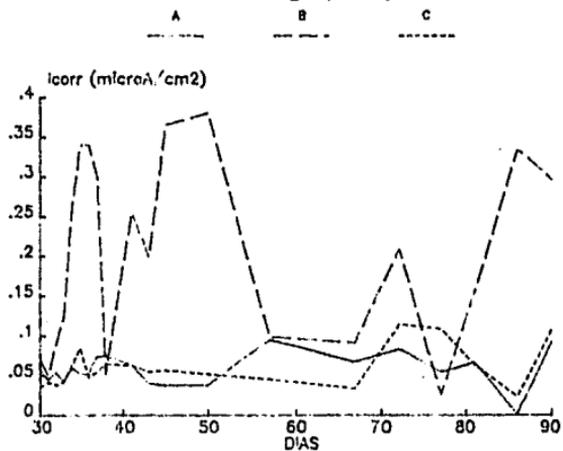
(b)

**POTENCIALES DE CORROSION**  
*Oxido Negro (1% Cl')*

Fig. 11



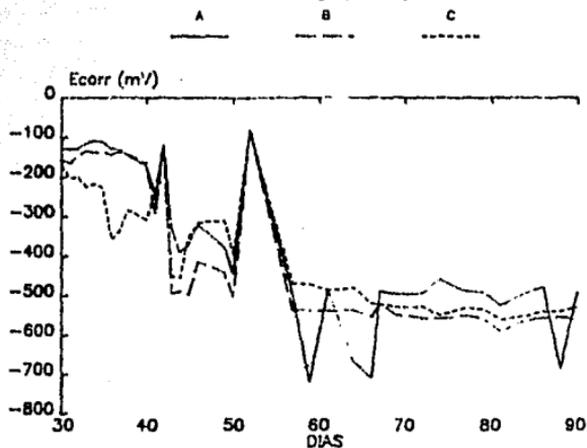
**VELOCIDADES DE CORROSION**  
*Oxido Negro (1% Cl')*



# POTENCIALES DE CORROSION

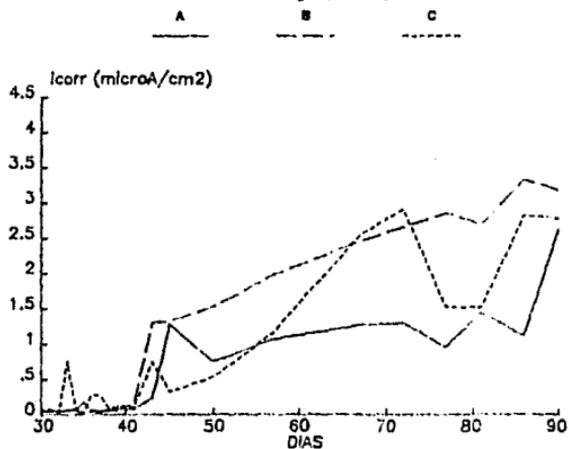
Oxido Rojo (1% Cl')

Fig. 12



# VELOCIDADES DE CORROSION

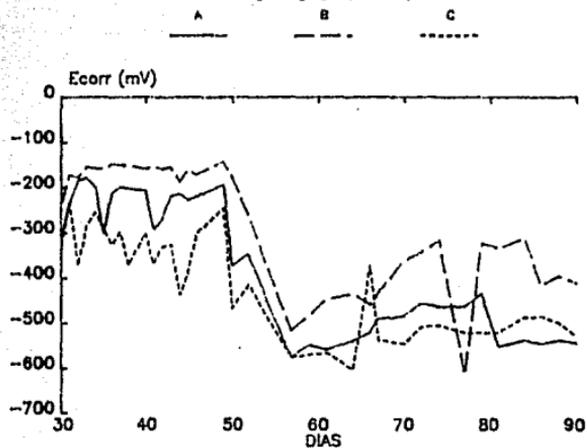
Oxido Rojo (1% Cl')



### POTENCIALES DE CORROSION

Sup. Espejo (2% Cl')

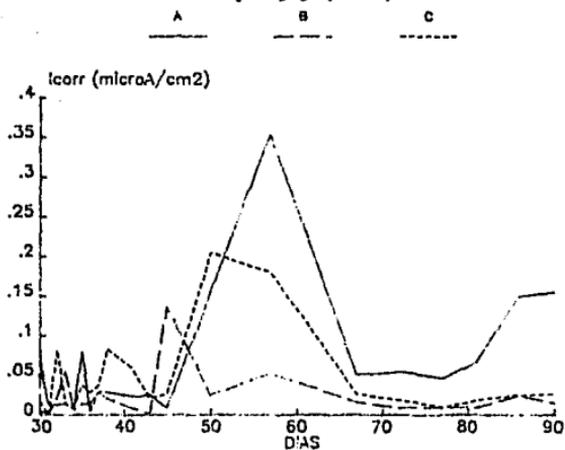
Fig. 13



(a)

### VELOCIDADES DE CORROSION

Sup. Espejo (2% Cl')

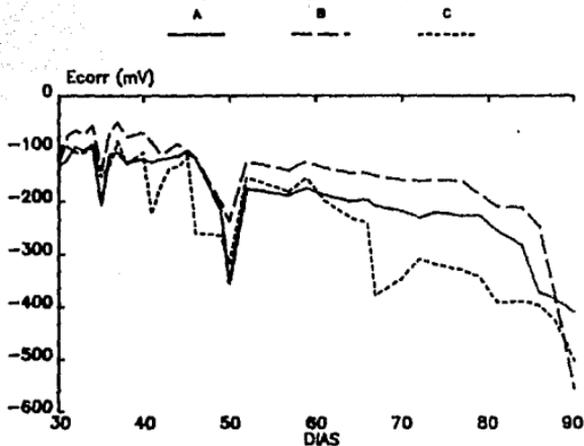


(b)

Fig. 14

### POTENCIALES DE CORROSION

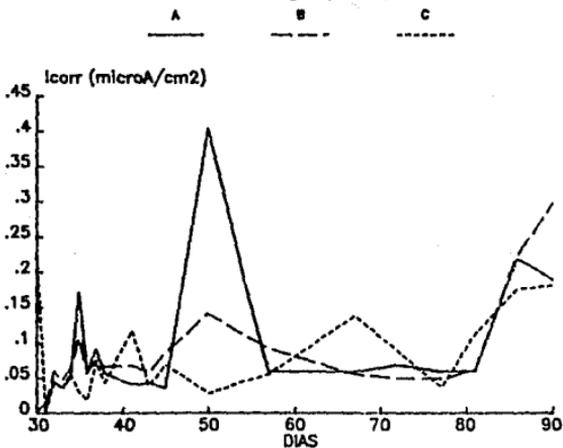
Oxido Negro (2% Cl')



(a)

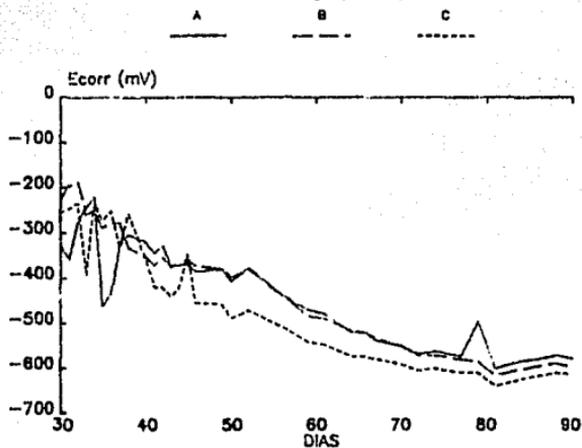
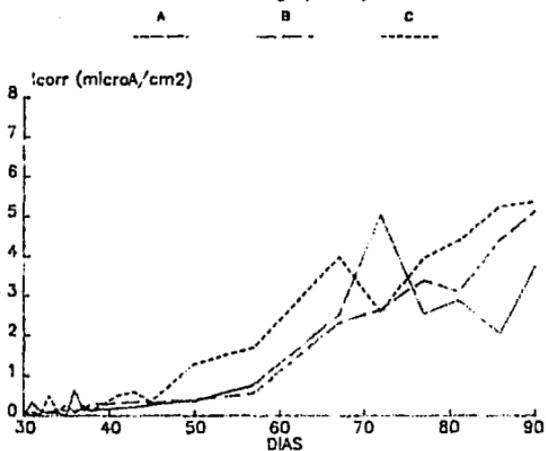
### VELOCIDADES DE CORROSION

Oxido Negro (2% Cl')



(b)

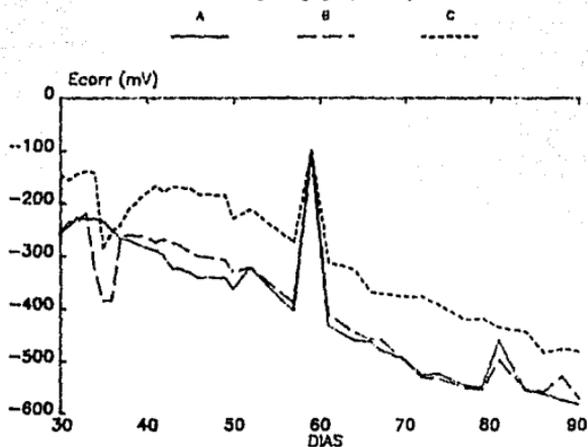
Fig. 15

**POTENCIALES DE CORROSION**  
*Oxido Rojo (2% Cl')***VELOCIDADES DE CORROSION**  
*Oxido Rojo (2% Cl')*

### POTENCIALES DE CORROSION

Sup. Espejo (3% Cl<sup>-</sup>)

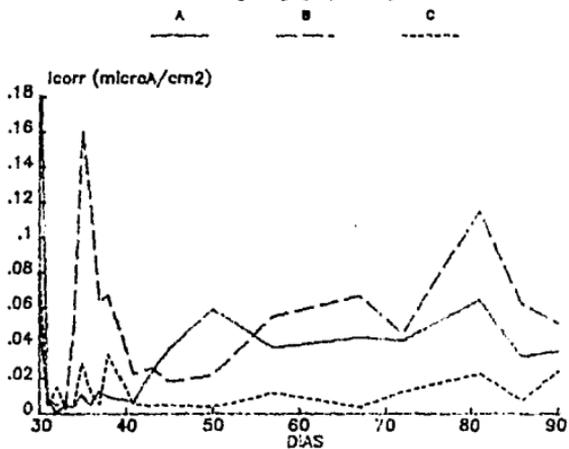
Fig. 16



(a)

### VELOCIDADES DE CORROSION

Sup. Espejo (3% Cl<sup>-</sup>)

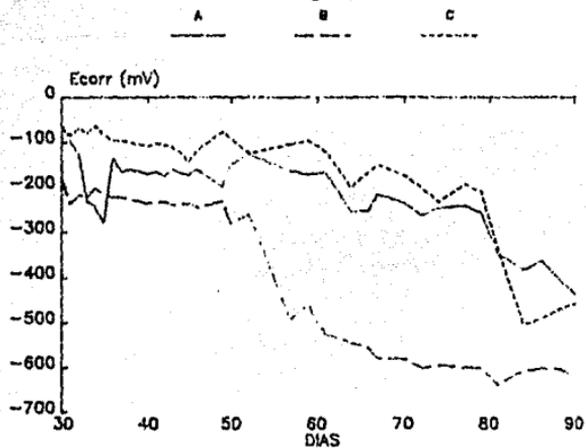


(b)

### POTENCIALES DE CORROSION

Oxido Negro (3% Cl')

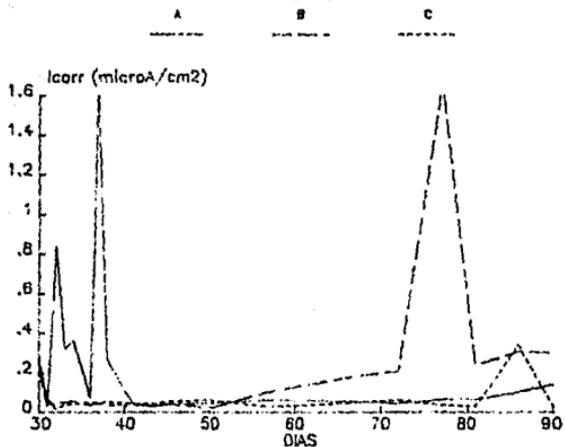
Fig. 17



(a)

### VELOCIDADES DE CORROSION

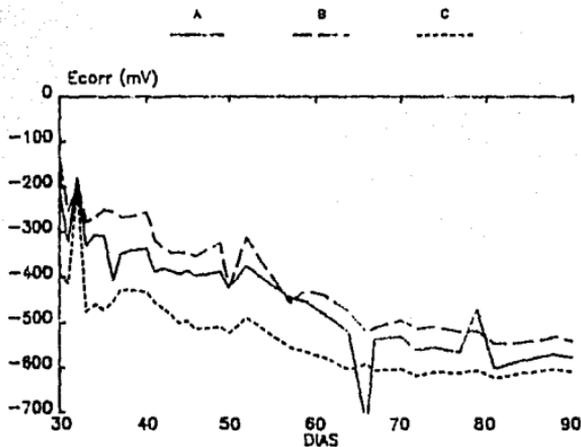
Oxido Negro (3% Cl')



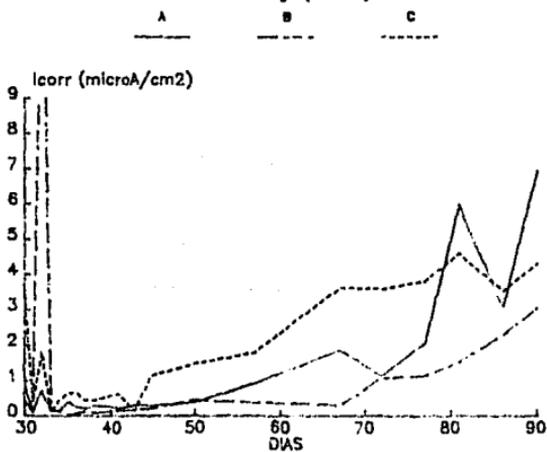
(b)

**POTENCIALES DE CORROSION**  
**Oxido Rojo (3% Cl')**

Fig. 18



**VELOCIDADES DE CORROSION**  
**Oxido Rojo (3% Cl')**



## Curvas de Polarización Anódica.

### a) Periodo de Curado:

Las curvas de polarización de tipo potencioestático efectuadas en probetas únicas para distintas condiciones superficiales (superficie a espejo, con la presencia de óxido negro y con óxido rojo) arrojaron los siguientes resultados durante el periodo de curado, el cual comprende desde el día de curado hasta el día treinta.

- Superficie Espejo. La figura 19a muestra cinco curvas de polarización potencioestáticas efectuadas en cinco probetas diferentes para los días uno a cinco del periodo de curado. Se observa claramente que al paso del tiempo el proceso cinético de disolución está controlado por la formación de una capa pasiva sobre el electrodo. El potencial de corrosión se vuelve cada vez más positivo. Las conductas de disolución durante los primeros cinco días son virtualmente las mismas (pendientes similares). Al llegar a una desviación anódica de 400 a 500mV arriba del potencial de corrosión, la densidad de corriente de disolución se limita hasta un potencial de aproximadamente 600mV vs. e.s.c., el cual corresponde al desprendimiento de oxígeno en ese medio. Esta conducta de desprendimiento será característica de todas las curvas de polarización efectuadas en este trabajo.

En la parte (b) de la misma figura se muestra la polarización de la misma condición superficial para diversos días diferentes a los iniciales dentro del periodo de curado. Hay que recordar que cada ensayo fué efectuado en probetas únicas y que nunca se repitieron dos ensayos en una superficie.

De manera similar, se puede decir que del día seis al día veintinueve, la superficie sigue evidenciando como se observa en la

conducta de estas curvas, una formación y estabilización de una capa pasiva. A mayor tiempo, el potencial de corrosión es más positivo y las velocidades de disolución se ven controladas por esta condición superficial. Se observa igualmente un incremento en la densidad de corriente para un potencial de electrodo cercano a 600mV, el cual es indicativo del desprendimiento de oxígeno.

Vale la pena recordar que todas las curvas de polarización ensayadas en este trabajo fueron compensadas en su caída óhmica. Por lo tanto, lo observado en las gráficas corresponde a la conducta cinética de la interfase acero de refuerzo con una condición superficial dada / concreto.

- Superficie Óxido Negro. Para la superficie de óxido negro existe una formación de capa pasiva más drástica que para un acabado a espejo. La figura 20a muestra que durante los primeros cinco días de curado, el potencial de corrosión aumenta progresivamente con respecto al tiempo a partir de un valor de -600mV. Así mismo, nos indica que la velocidad de disolución es mucho más marcada para pequeñas desviaciones anódicas del potencial de corrosión. Sin embargo, para desviaciones del potencial de corrosión cercanas a los 200mV, el sistema se limita en su actividad, manteniéndose a una densidad de disolución más o menos constante y cercana a los  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hasta llegar a los 600mV, en donde ocurre el desprendimiento de oxígeno. A mayor tiempo, la consolidación de una capa pasiva es más evidente.

Una conducta similar es observada para tiempos mayores que el quinto día. La figura 20b nos muestra las conductas de la superficie con óxido negro del día seis al día veintinueve. Similarmente a la figura 19b, los potenciales de corrosión aumentan, así como la resistencia a

disolverse.

- Superficie Oxido Rojo. Para esta condición, se observa de la figura 21a una conducta similar a la anterior mostrada en la figura 20a para el óxido negro. Sin embargo, para el primer día existe una gran densidad de corriente de disolución para ligeras desviaciones anódicas del potencial de corrosión. El sistema rápidamente se pasiva y con el transcurso de los días el óxido rojo va adaptando en sus intersticios productos de pasivación, lo cual se refleja en una elevación en el potencial de corrosión y una mayor dificultad en su disolución.

Esta tendencia continúa para días posteriores. La figura 21b muestra cómo del día seis al veintinueve, la conducta es similar a las mostradas en las figuras 19b y 20b.

b) Período de Inmersión en Salmuera al 3% de NaCl:

Las curvas de polarización ensayadas en esta sección, tuvieron la finalidad de hacer una comparación de conductas de las diferentes condiciones superficiales estudiadas, cuando las probetas eran sumergidas en salmueras al 3% de NaCl durante un período de 60 días. Las condiciones experimentales son mantenidas constantes y similares a las tenidas para la medición de las velocidades de corrosión. Para estos ensayos las probetas, fueron una vez ensayadas y luego descartadas cada vez que se corría la curva de polarización, de tal suerte que cada superficie al tiempo del ensayo se encontraba intacta sin haber sufrido previas polarizaciones que pudieran alterar la naturaleza fisicoquímica del óxido presente. Así mismo, cada curva de polarización ha sido compensada en su caída óhmica, resultante de la resistencia óhmica del concreto en el momento de la medición.

- Superficie a Espejo. Según la figura 22 se observa que la inmersión

de probetas de concreto en salmueras al 3% de NaCl con el acero desnudo pulido a espejo, produce cambios notables en la integridad de la capa pasiva protectora desarrollada previamente durante el periodo de curado. Se aprecia de la figura que para tiempos que transcurren del noveno al quincuagésimo primer día, los potenciales de corrosión se vuelven más negativos y el trazado de las curvas de polarización es desplazado hacia direcciones negativas de potencial. Esto indica que probablemente la capa pasiva está siendo degradada a tal punto que la disolución del sustrato metálico se incrementa para desviaciones anódicas constantes de potencial.

- Superficie con Oxido Negro. Para esta condición superficial, ocurre una tendencia similar a la observada en la figura 22. La figura 23 muestra que en tanto que aumenta el tiempo de inmersión, también existe la tendencia general de desplazar tanto los potenciales de corrosión, como las curvas mismas de polarización en la dirección negativa. Sin embargo se puede distinguir un aspecto global de esta tendencia: la desviación de tales conductas no es tan marcada como en el caso tenido para cuando la superficie espejo con su capa pasiva era expuesta a la misma salmuera. Tal parece que existe una mayor resistencia a la degradación de la capa de óxido negro por la acción de cloruros. Los valores de densidad de corriente generados son apreciablemente menores en este caso.

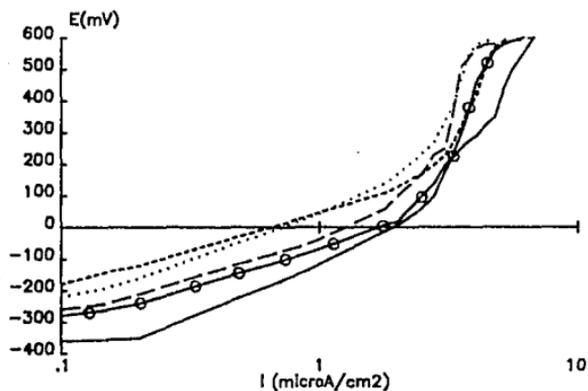
- Superficie Oxido Rojo. Al final del periodo de curado, fig. 21b, la superficie metálica del refuerzo portando una capa de óxido rojo, se comportaba de una manera similar a una superficie pasiva del tipo formada por el acero desnudo o portando una capa de óxido negro. Sin embargo, tras una exposición de 60 días a una salmuera conteniendo 3% de NaCl, la pasividad mostrada o adquirida por tal sistema durante el

curado, es evidentemente destruida según lo demuestra la figura 24. La degradación de esta capa pasiva es mucho más pronunciada que para el caso del acero pulido a espejo y el acero con óxido negro. Los potenciales de corrosión también son desplazados aquí hasta valores cercanos a los  $-600\text{mV}$  y los desplazamientos de los trazos cinéticos son aún más abiertos y en la dirección negativa. Esto lleva a que para pequeñas desviaciones del potencial de corrosión en la dirección anódica, las velocidades de disolución son de casi un orden de magnitud mayor que el que presentaba el óxido negro en la figura 23.

**CURVAS DE POLARIZACION**  
curado de 30 días

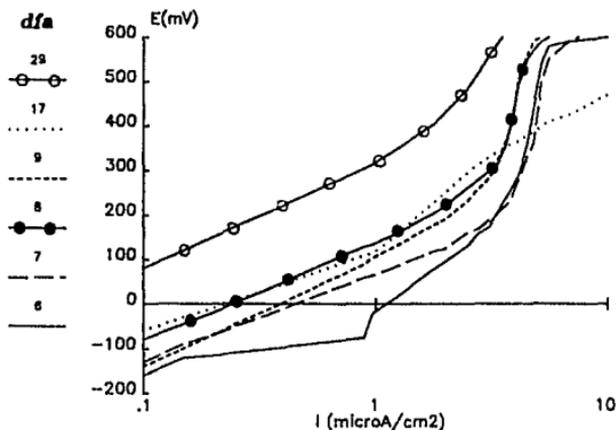
Fig. 19

*dfa* 1      2      3      4      5



(a)

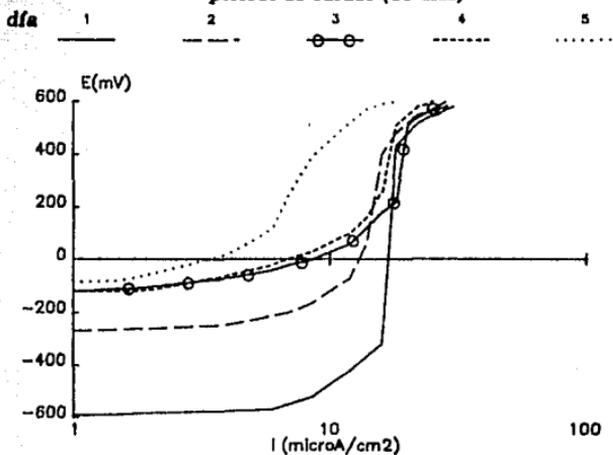
**Sup. Espejo**



(b)

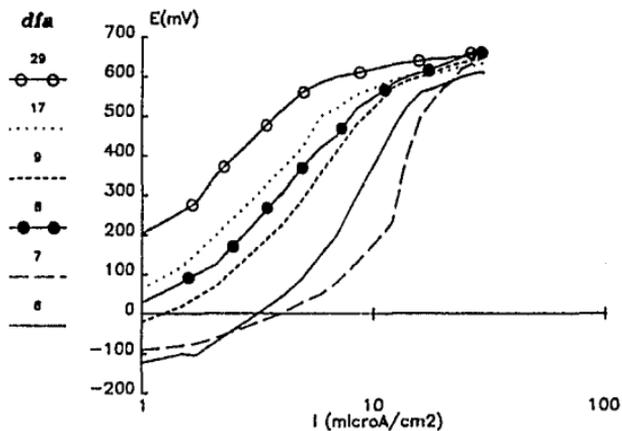
**CURVAS DE POLARIZACION**  
 periodo de curado (30 días)

Fig. 20



(a)

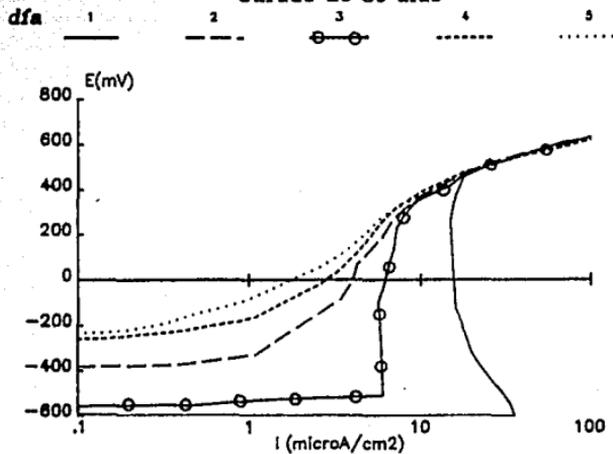
**Sup. 0. Negro**



(b)

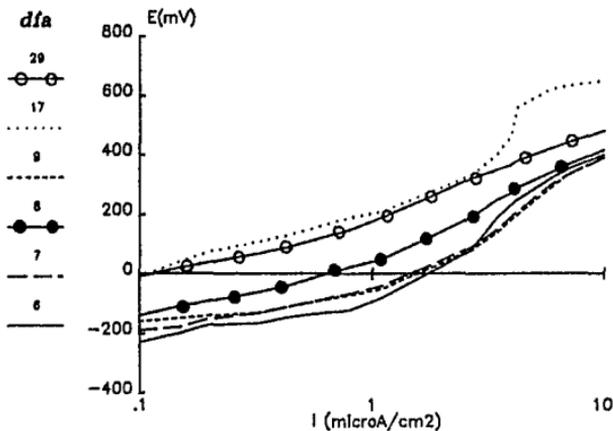
**CURVAS DE POLARIZACION**  
curado de 30 días

Fig. 21



(a)

**Sup. O. Rojo**



(b)

# CURVAS DE POLARIZACION

probetas sumergidas en 3% NaCl

Fig. 22

9

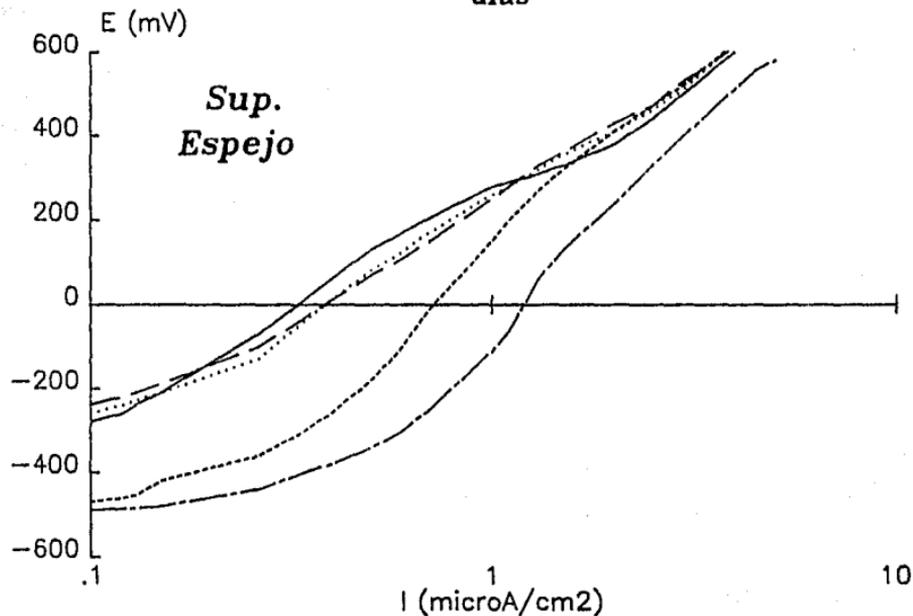
16

23

37

51

días



# CURVAS DE POLARIZACION

probetas sumergidas en 3% NaCl

Fig. 23

9

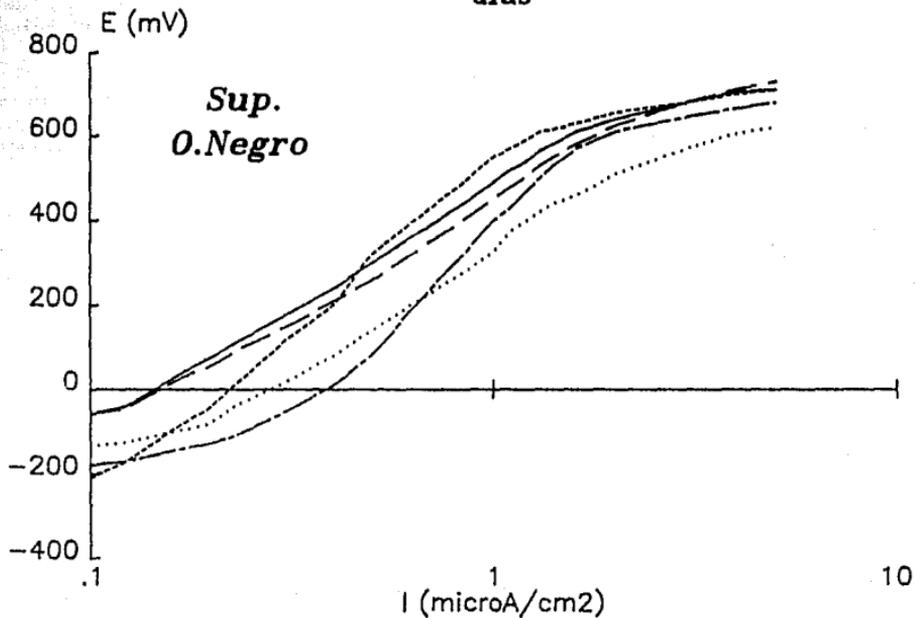
16

23

37

51

das



# CURVAS DE POLARIZACION

probetas sumergidas en 3% NaCl

Fig. 24

9

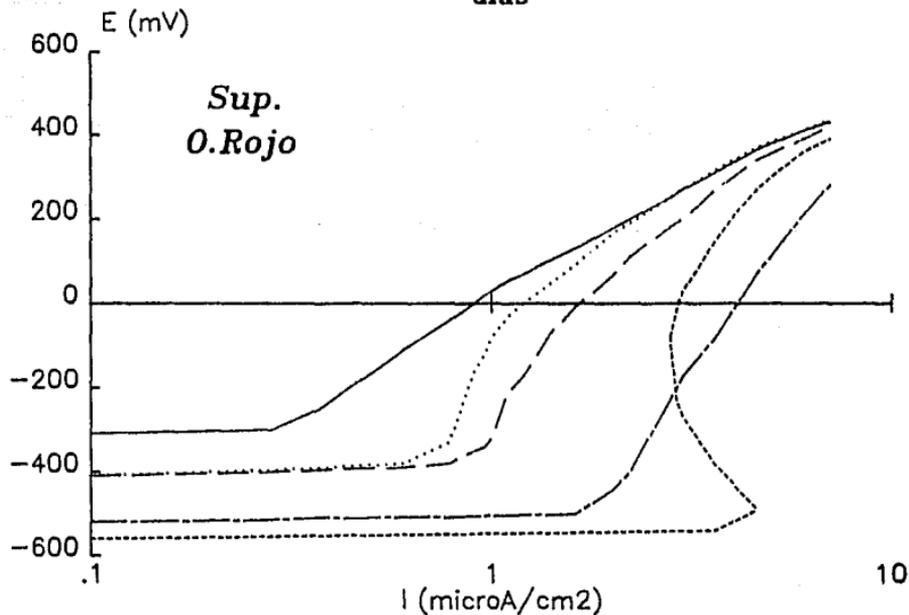
16

23

37

51

días



## CAPITULO V

### DISCUSION

## DISCUSION.

### Potenciales y Velocidades de Corrosion Durante el Periodo de Curado.

En las figuras 1, 2 y 3, correspondientes al periodo de curado de treinta dias, aparecen las conductas de potencial y velocidades de corrosion para cada una de las condiciones superficiales estudiadas. Puede apreciarse que durante este periodo existe una tendencia general para las tres capas de incrementar su potencial y estabilizario alrededor de los  $-100\text{mV}$ . Dicho aumento de potencial esta acompaado en cada caso de una disminucion en la velocidad de corrosion lo cual es indicativo, de acuerdo a cada una de las conductas en particular, de una pasivacion del refuerzo metalico. Vale la pena hacer notar que en las varillas en donde existen oxido rojo y negro, esta pasivacion ocurre mas rapidamente, lo que indica que el proceso mismo repara cualquier imperfeccion presente en los oxidus. Para la varilla a espejo, la formacion de una capa pasiva es gradual, segun se aprecia por la elevacion no tan subita en el potencial de corrosion.

### Control del Proceso Cinetico en el Curado.

Generalmente se ha considerado que es el acceso de oxigeno hasta el metal, el factor que controla la cinetica de corrosion de un acero de refuerzo embebido en concreto. Asi mismo, la situacion mas desfavorable en cuanto al proceso de corrosion del metal se refiere, no es aquella en la que la probeta de concreto se halla saturada de humedad, por ejemplo cuando esta sumergida totalmente, pues entonces sus poros se llenan de agua y el oxigeno necesario para la reaccion catodica solo puede llegar por la previa disolucion y difusion en la fase acuosa que ocupa los poros, sino aquella en que el concreto se encuentra en ambientes muy humedos, con humedades relativas

superiores al 90%. circunstancia en la que, aparte de existir suficiente humedad para el progreso de la reacción anódica, el oxígeno necesario para la catódica alcanza con menor dificultad la superficie de las varillas. La condición de inmersión parcial, tal como la presente en el estudio aquí reportado, también corresponde a una situación en donde la abundancia de oxígeno es alta. De acuerdo a lo anterior y tomando en cuenta el efecto de la calidad del recubrimiento de concreto en la difusión del oxígeno a través de él, según Björv (ref. 6), se tiene que para un espesor de concreto de 10mm existente entre las varillas de refuerzo y la superficie externa, y de acuerdo a una relación de agua/cemento, a/c = 0.7, se obtiene un valor extrapolado (ver apéndice) de un flujo de oxígeno de aproximadamente  $8 \times 10^{-12}$  mol/cm<sup>2</sup>seg. Sabiendo que:

$$i = n \cdot F \cdot J$$

donde  $i$  = densidad de corriente

$n$  = número de electrones transferidos por mol

$F$  = constante de Faraday

$J$  = flujo de oxígeno

y de acuerdo a la reacción de reducción de oxígeno:



en donde  $n = 4$  electrones, tenemos que:

$$i = 0.3 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

Asumiendo que la reducción de oxígeno fuera el único proceso catódico posible en el proceso de corrosión de las varillas, este estaría controlado ya sea por la reacción anódica, si es que el metal se encuentra en estado pasivo, o bien por la reacción catódica de reducción de oxígeno cuando el metal se encontrara en estado activo al romperse la pasividad superficial del refuerzo. De cualquier manera, la velocidad límite de corrosión en un proceso de corrosión

de varillas de acero embebidas en concreto sería la fijada por la velocidad de acceso del oxígeno hasta ellas. Para el presente caso la corriente límite sería de  $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

De acuerdo a las figuras 1b, 2b y 3b las velocidades de corrosión durante el periodo de curado para las tres condiciones superficiales caen por debajo de los  $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a partir de los primeros días, permaneciendo así, de una manera estable, a través del periodo de curado.

La figura 25 nos muestra la variación de la resistencia química compensada para las mediciones efectuadas durante este periodo; se puede deducir que la resistividad del medio va en aumento al disminuir la humedad tanto por evaporación como a través de las reacciones de hidratación. Se observa de tal figura que la variación de resistividad es virtualmente independiente de la condición superficial del acero y sólo depende del medio en el que éste se encuentra embebido.

Puede pensarse que tal aumento en resistividad puede condicionar el proceso de corrosión, esto es, a mayor resistividad del medio menor velocidad de corrosión.

Sin embargo, y tomando como resultado las figuras 19, 20 y 21, las cuales nos ofrecen las conductas de polarización de los aceros con diferente superficie, y en las cuales la resistencia química ha sido compensada, conduce a plantear la alternativa de que es la formación de una capa pasiva con mayor grado de protección en las superficies estudiadas, lo que produce el abatimiento en la velocidad de corrosión.

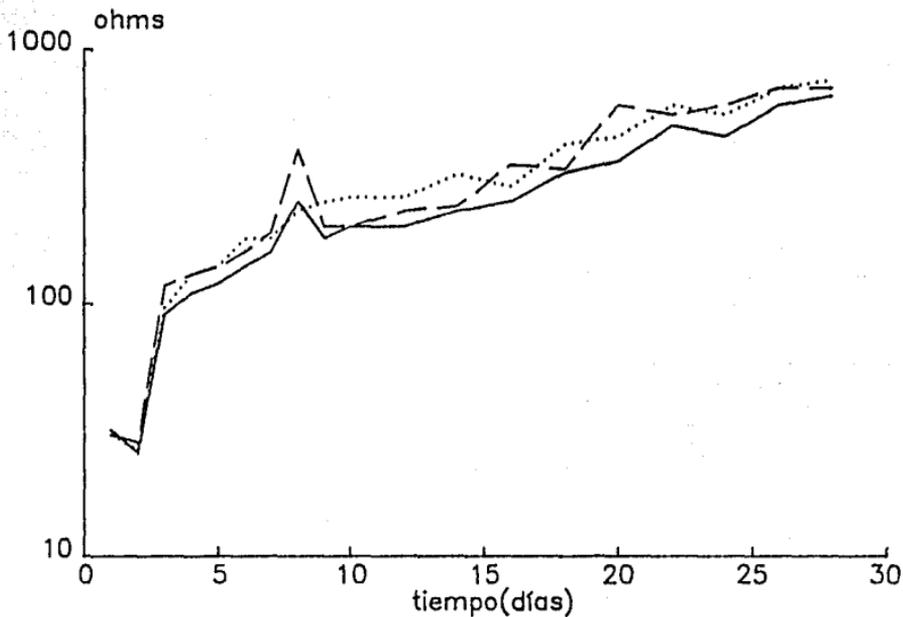
Durante el periodo de curado, y en ausencia de agentes agresivos, el proceso de corrosión en las varillas expuestas, está gobernado por un control anódico, es decir, por la formación de una capa pasiva. Las

**R. Ohmica Compensada**  
**(período de curado)**

Fig. 25

Sup.Espejo    Sup.O.Negro    Sup.O.Rojo

—————    - - - - -    ·······



**R. Ohmica Compensada (Promedio) Fig. 26**  
**(período de inmersión)**

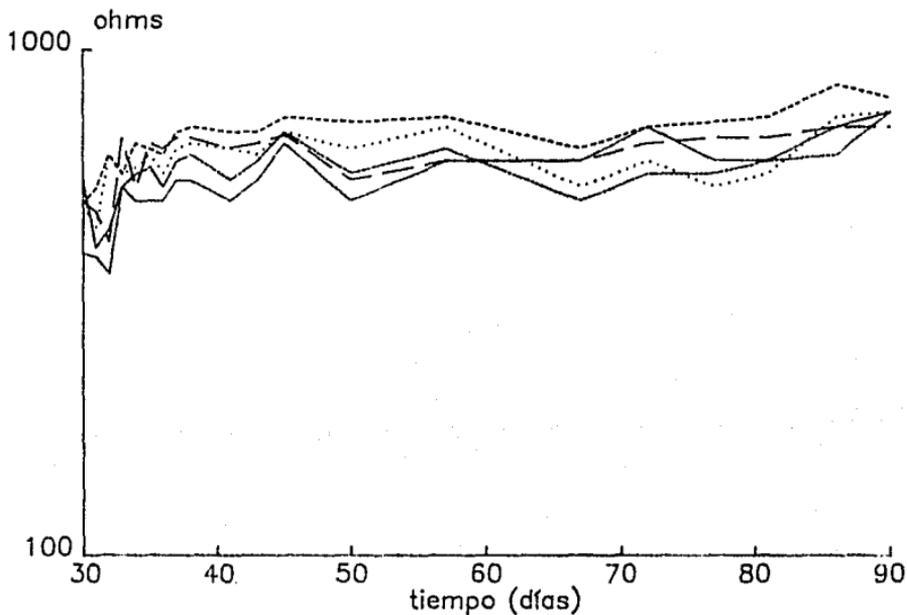
A. Bidest.

Red. Distrib.

1% NaCl

2% NaCl

3% NaCl



velocidades de corrosión se encuentran por debajo del valor indicativo de un control catódico para superficies activas, el cual es de  $0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Potenciales y Velocidades de Corrosión para el Periodo de Inmersión de las Probetas Estudiadas en Soluciones Conteniendo Diferentes Concentraciones de Cloruros.

De la figura 4 a la figura 18 se presentan los diferentes comportamientos de las tres superficies en estudio para condiciones de inmersión parcial por sesenta días después del periodo de curado. La conducta evaluada fue a través de mediciones de potencial de corrosión y de la velocidad de corrosión instantánea con el tiempo. Las soluciones empleadas contienen 0%, agua de la llave de Ciudad Universitaria (75 ppm de  $\text{Cl}^-$ ), 1%, 2% y 3% de NaCl.

Los resultados graficados para cada condición superficial se dan por triplicado, con el fin de apreciar tendencias globales. Es cierto que en muchos casos las varillas embebidas en la misma o diferente probeta evidencian conductas muy diferentes. Esto es debido como es lógico pensar, a un diferente estado superficial del acero a escala microscópica o a pequeñas heterogeneidades del concreto en la vecindad del metal con la consecuente formación de pilas más activas en una varilla que en otra. Esto para el caso en que no existan agentes agresivos en el concreto. Si existen cloruros presentes, otro motivo de conductas ligeramente erráticas pudiera ser un desigual reparto de estos iones. Sin embargo, a pesar de estas dispersiones, es clara la tendencia mostrada por las probetas, asociada a una variable en particular estudiada, manteniendo las otras condiciones constantes.

Se habla dicho que en ausencia de agentes agresivos, las capas pasivas protegen al metal dando como resultado velocidades de

corrosión pequeñas, prácticamente independientes de la resistividad del concreto. Son las variables del medio las que condicionan dicha resistividad, esencialmente el grado de saturación de los poros del material de construcción.

Bajo condiciones que deterioran parcial o totalmente la pasividad del metal, la resistividad del concreto puede pasar a desempeñar, al menos en condiciones experimentales, un papel determinante en el control de la cinética del proceso. Sin embargo todo parece indicar que en este caso, en donde las probetas son sumergidas en soluciones con diferentes concentraciones de cloruros, y a pesar de la agresividad de estos, la condición pasiva del metal se convierte en el factor controlante del ataque en las estructuras parcialmente sumergidas.

El uso de un potencióstato con compensación electrónica adaptado para la celda química entre los electrodos de trabajo y de referencia, ha hecho posible verificar que la resistividad del concreto puede, bajo ciertas condiciones, controlar la cinética del proceso.

Al analizar las figuras 25 y 26, las cuales nos muestran las variaciones de la resistencia química compensada del concreto durante los periodos de curado e inmersión respectivamente, se observan ciertos aspectos importantes. Hablamos dicho que durante el periodo de curado, la resistencia química de las probetas de concreto iba en aumento desde valores alrededor de los 50 hasta cerca de los 700  $\Omega$ , con una tendencia de seguir incrementándose al término de los treinta días. Desde el momento de la inmersión, hasta dos días después, se observa de la figura 26, que hay un ligero abatimiento en la resistencia química. Sin embargo, esta vuelve a incrementarse y en general, la tendencia de la resistencia compensada para todas las probetas sumergidas, se mantiene prontamente dentro del intervalo de

500 a 700  $\Omega$ , con ligeras oscilaciones en sus valores, a través de los sesenta días que duraron los ensayos de inmersión. Esta conducta es importante para cualquier intento de análisis del proceso cinético de corrosión en el periodo de inmersión.

Un aspecto es evidente: la resistencia óhmica de los sistemas puede considerarse virtualmente constante dentro de un estrecho margen de fluctuación, para todo el tiempo de ensayo. Además, no hay gran diferencia entre las probetas sumergidas en agua bidestilada (0% NaCl) y las otras soluciones con contenidos de cloruros mayores.

Al final del periodo de curado, las varillas con un acabado a espejo alcanzaban una velocidad de corrosión inferior a  $0.02\mu\text{A}/\text{cm}^2$  es decir, el proceso de corrosión se encontraba bajo un claro control anódico (fig.1b). El potencial de corrosión se estabilizaba cerca de los -200mV (fig. 1a). Al momento de la inmersión en agua bidestilada, la cual estaba exenta de cualquier ion agresivo, se observó de acuerdo a las figuras 4a y 4b que la velocidad de corrosión se alteró ligeramente y el potencial de corrosión bajó un poco durante el tiempo de inmersión.

La misma conducta o tendencia puede ser aplicada para la superficie con un óxido negro. Al momento de inmersión y durante tal periodo, la corriente de corrosión se eleva aproximadamente al doble, mientras que el  $E_{\text{corr}}$  cae ligeramente unos 200mV. Como la resistencia óhmica compensada permanece constante a lo largo de esta etapa, puede pensarse que el incremento ligero tenido en las densidades de corriente de tanto el óxido negro como el de la superficie a espejo pasiva, es debido a un leve deterioro de las capas presentes por cuestiones de hidratación de las mismas. Esto se refleja en los potenciales, los cuales se abaten en su valor. Es de notar, sin embargo, que los valores de corriente no exceden a los  $0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,

situación que indica que el proceso continua bajo control anódico. Sin embargo, la conducta presentada por la superficie cubierta por un óxido rojo es totalmente distinta. De valores de corriente de corrosión muy por debajo de los  $0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$  en el curado, durante la inmersión estos se disparan en magnitud rebasando en mucho dicho valor (ver figuras 3 y 6). Los valores de  $E_{\text{corr}}$  caen abruptamente hasta los  $-600\text{mV}$ . Todo parece indicar que existen reacciones de hidratación entre las moléculas de óxido rojo y agua, las cuales desestabilizan por completo la protección conferida por dicha capa de óxido durante la etapa de curado. Lo interesante del caso son los altos valores de velocidades de corrosión, muy por encima del valor de  $0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , el cual es el límite superior de la reacción catódica de la reducción de oxígeno y en sí, la máxima velocidad que podría esperarse en caso de asumir que el oxígeno es la única reacción catódica del proceso. Dichos cambios tanto en potencial como en densidad de corriente de corrosión al pasar de la etapa de curado a la etapa de inmersión en agua bidestilada, pueden ser observados en la figura 27, la cual muestra los campos de  $E_{\text{corr}}-I_{\text{corr}}$  para las diversas concentraciones de cloruros ensayadas y para cada superficie correspondiente.

Para las distintas concentraciones de NaCl incluyendo agua de la red, la conducta de la capa pasiva de una superficie a espejo, nos muestra una destrucción mayor de dicha pasividad para concentraciones de cloruros cada vez más altas (ver figuras 7, 10, 13 y 16).

Los valores de densidad de corriente se han incrementado, situandose por lo general cerca del valor de  $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Los potenciales de corrosión indican con su caída continua, un deterioro de la pasividad. Se sugiere que el proceso de corrosión controlante para esta condición superficial, sigue siendo la reacción anódica de

pasivación.

Una conducta muy similar es observada para la superficie conteniendo óxido negro (figuras 8, 11, 14 y 17).

En cambio, para la superficie con óxido rojo todo indica, de acuerdo a las figuras 9, 12, 15 y 18 que la capa pasiva existente en la etapa de curado se ha deteriorado en el mismo grado que las otras superficies espejo y con óxido negro. El  $I_{corr}$  se sitúa similarmente en valores cercanos a los  $-500$  ó  $-600$  mV. Se propone que los valores incrementados de velocidad de corrosión para esta situación provienen del acoplamiento de la reacción anódica con otra reacción catódica diferente a la reducción de oxígeno, la cual presentaría un grado de polarización menor que ésta. La reacción catódica alternativa propuesta es la reducción de  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$  en el sistema oxidado con óxido rojo. El equilibrio  $Fe_2O_3 / Fe_3O_4$  ocurre de acuerdo a la reacción:



Indiscutiblemente que la presente reacción de reducción aquí propuesta necesita un estudio más exhaustivo para determinar si la verdadera naturaleza del producto reducido es el óxido  $Fe_3O_4$  u otra especie alternativa tal como un complejo por ejemplo.

Se aprecia de las figuras 9, 12, 15 y 18 que las  $I_{corr}$  alcanzadas llegan a tener valores de hasta veinte veces más grandes que el máximo permitido de  $0.3 \mu A/cm^2$  en caso de que la reacción catódica fuera la reducción de oxígeno. El análisis cinético de este proceso de corrosión puede representarse gráficamente según la figura 28 en donde se indica que la reacción anódica sufre cambios en su conducta dependiendo de la cantidad de cloruros presentes, independientemente de la condición superficial. Lo que determina las altas  $I_{corr}$  en el

óxido rojo es la reducción de hematita a magnetita.

La figura 27 indica claramente el desplazamiento hacia potenciales más negativos y velocidades de corrosión más elevadas de los campos  $E_{corr}$ - $I_{corr}$  para cuando la inmersión ha sido llevada a cabo para concentraciones crecientes de cloruros. Se observa que tanto las condiciones superficiales de espejo y con óxido negro permanecen por debajo del valor de  $0.3\mu A/cm^2$  (reducción de oxígeno), mientras que para el óxido rojo, la  $I_{corr}$  se dispara a valores por arriba de los  $5\mu A/cm^2$ , lo cual es indicativo de un proceso de reducción catódica alternativo.

#### Curvas de Polarización.

En el caso de métodos estandarizados, como lo son las curvas de polarización potencioestáticas, los datos que se obtienen dependerán de variables tales como la magnitud del cambio de potencial y el tiempo necesario para el registro de la respuesta de corriente al estado estacionario, y por lo tanto tienen poca probabilidad de ser empleados para proporcionar información que pueda ser relacionada directamente con la durabilidad a largo plazo de la pieza en estudio. Sin embargo, su valor es puramente comparativo en el sentido de que pueden ser usadas para proporcionar una rápida evidencia de tendencias asociadas con una variable en particular, la cual es alterada mientras que otras permanecen constantes. En nuestro caso, se emplearon diferentes tipos de condiciones superficiales para estudiar su susceptibilidad a romper la pasividad en presencia de una concentración dada de cloruros.

Por lo que al comportamiento de las superficies durante el curado respecta, se observa de las figuras 19, 20 y 21 un corrimiento generalizado hacia la izquierda y hacia valores de potencial más positivos y valores de densidad de corriente menores con respecto al

tiempo, lo cual nos da evidencia del establecimiento de una condición de pasividad semejante en las tres superficies. No obstante, podemos notar que el establecimiento de dicha condición no se presentó con la misma prontitud, ya que superficies como la de óxido rojo y la de óxido negro inicial tal periodo de curado en potenciales muy negativos (del orden de los  $-600\text{mV}$ ) y altos valores de corriente; mientras que la superficie de acero pulido inicia en valores de potencial de reposo mayores a los  $-400\text{mV}$  (ver figuras 19a, 21a y 22a), por lo que podemos decir que, a pesar de que las superficies de óxido rojo y óxido negro son inicialmente más activas todas las condiciones alcanzan más o menos rápidamente la misma estabilidad.

Por otra parte, al analizar las figuras 22, 23 y 24, correspondientes al periodo de inmersión en salmuera con 3% de NaCl, podemos percatarnos de que efectivamente, se presenta de manera general un corrimiento en el trazado de dichas curvas hacia la derecha, es decir, hacia valores de corriente mayores y hacia valores de potencial más negativos con el transcurso del tiempo, indicativo de un gradual deterioro de la capa pasiva presente en la superficie (ref. 7 y 43).

No obstante, es de notarse el peculiar comportamiento de las curvas correspondientes a la superficie de óxido rojo (fig. 24), la cual presenta indicios de ser la más activa, ya que para pequeñas variaciones de potencial se obtiene una elevada respuesta de corriente, principalmente en el inicio del ensayo. Se puede intentar explicar dicho comportamiento de manera tal que para periodos de inmersión cada vez mayores, una superficie originalmente con óxido rojo, tiende a llevar a cabo un proceso de corrosión reduciendo parcialmente hematita a magnetita como reacción catódica. Entre más tiempo transcurra, mayor será el grado en que esta reacción catódica

se lleve a cabo. Es por esto, que en una superficie oxidada con hematita y con productos de reducción catódica sobre su superficie que no ha sido afectada previamente por ningún ensayo de polarización, al ser sometida ésta a una desviación anódica a partir de su potencial de corrosión que posee a ese determinado tiempo, producirá densidades de corriente anódica elevadas, probablemente debidas a reacciones de re-oxidación de compuestos reducidos con anterioridad. Entre mayor sea la cantidad de productos de reducción, mayor será la corriente inicial necesaria para su re-oxidación. Sin embargo, no queda clara la naturaleza química del producto de reducción a partir de hematita, ya que de ser el óxido negro (magnetita) que comúnmente se forma en el proceso de laminación del producto metálico terminado, se observaría una conducta similar de re-oxidación para la figura 23 en donde se muestra la conducta de polarización anódica de una superficie de óxido negro. En este caso no se observan grandes pulsos de corriente anódica en los inicios de su excitación anódica. Se cree que estudios más específicos sobre las reacciones de oxidación-reducción de superficies de acero al carbón embebidas en concreto son necesarios para ayudar a elucidar este análisis (ref. 44).

Es importante hacer notar en la discusión de las curvas de polarización aquí ensayadas, en presencia de 3% de NaCl, figuras 22, 23 y 24, que el nivel de cloruros necesario para causar efectos significativos a corto plazo, como lo es la ruptura o desintegración total de la capa pasiva y evidenciada por la presencia de un potencial de ruptura claramente definido, debe de ser mucho mayor al ensayado. Se puede observar de las gráficas que dicho potencial de ruptura  $E_r$ , no se define claramente en ningún caso. El potencial que si está definido en todas las curvas de polarización ensayadas es el

potencial al cual el oxígeno se desprende, mismo que se encuentra al rededor de 600mV e.c.s. Es posible que la formación de cloroaluminatos hidratados o la formación en exceso de iones hidroxilos como contribución de los óxidos de Na y K presentes en el cemento, inhiban el grado de agresividad de estas especies despasivantes.

Cuando las probetas fueron sometidas a los sesenta días en soluciones de salueras se observó un ligero decremento en los potenciales de corrosión, siendo mayor a medida que la concentración de cloruros era también mayor. Lo más notorio fué que en la mayoría de los casos no obstante presentar potenciales similares los tres distintos tipos de superficie, para una misma concentración de cloruros, la superficie de óxido rojo mostró valores de  $I_{corr}$  mayores, aún sobrepasando el valor límite propuesto para la reacción catódica de reducción de oxígeno. Hecho que queda explicado mediante la proposición de la reacción alternativa de reducción de hematita. Esto puede observarse en la gráfica 27 donde también se muestra la situación del final de curado de treinta días situandose los potenciales, para las tres condiciones superficiales, entre -200 y -100mV y las velocidades de corrosión debajo de  $0.1\mu A/cm^2$  remarcandose así la predominancia del control anódico por la condición de pasivación también para los tres casos de superficies durante el curado en ausencia de cloruros.

La figura 29 puede finalmente resumir el comportamiento de las distintas superficies a lo largo de la experimentación. La parte (a) muestra que, aún cuando el óxido rojo presenta corrientes de corrosión un poco mayores que el óxido negro y la superficie a espejo al final de la etapa de curado, estas velocidades se mantienen en el mismo orden de magnitud. Evidenciando nuevamente al proceso anódico

como factor limitante dada la condición de pasividad mostrada por los valores mucho menores que el límite de corriente hallado para el proceso catódico de reducción de oxígeno ( $0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

De la parte (b) de la misma figura se observa que, a los 27 días de haber sumergido las probetas en distintas concentraciones de cloruros, ahora la diferencia de los valores de corriente de corrosión de la superficie con óxido rojo respecto de los valores para la superficie espejo y con óxido negro es de hasta dos órdenes de magnitud mayor. Valores estos por arriba del calculado para la corriente máxima esperada en la reacción catódica de oxígeno, hecho que nos orilla nuevamente a pensar en la reacción alternativa de reducción de hematita anteriormente propuesta.

Por último, la sección (c) compara los mismos parámetros pero ya al final de la etapa de inmersión en salmueras, es decir a los sesenta días. Ahora los tres órdenes de magnitud superior de los valores de velocidad instantánea de corrosión para el óxido rojo sobre las otras dos superficies, confirman nuevamente la existencia de una reacción de reducción alternativa distinta de la supuesta en el período de curado. En esta parte (c) también se observa un aumento en valores de corriente a medida que la concentración de cloruros aumenta.

# VALORES PROMEDIO DE $E_{corr}$ vs $I_{corr}$

Fig. 27

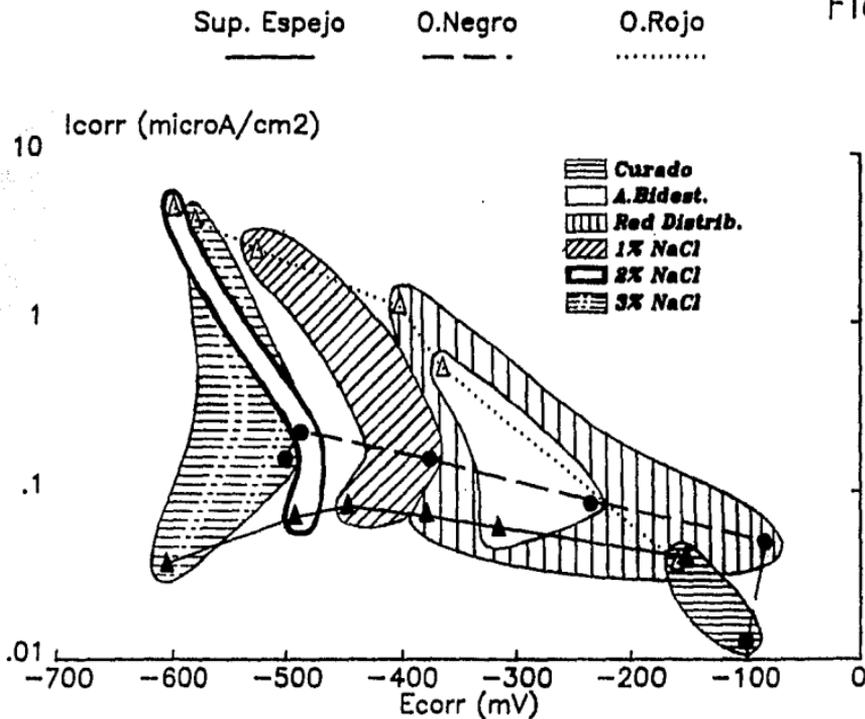
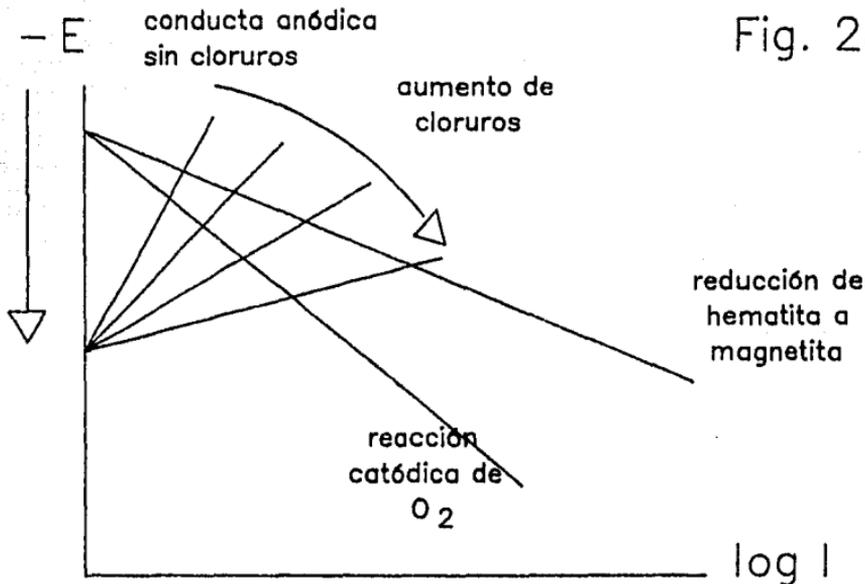
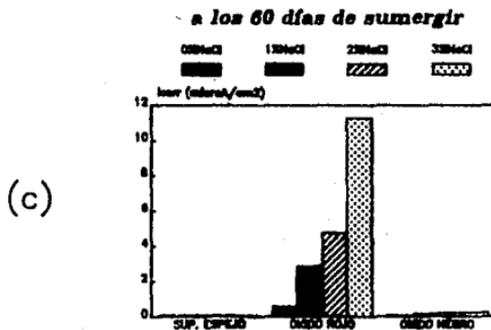
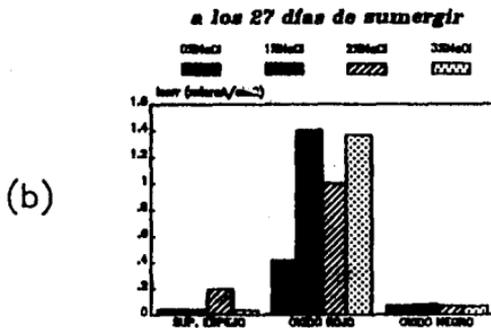
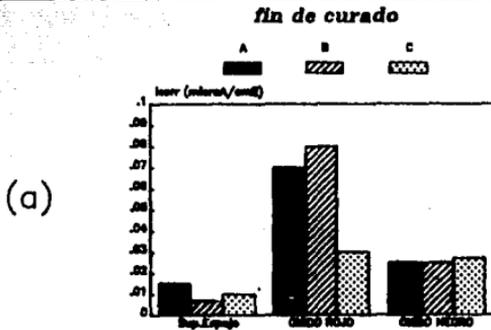


Fig. 28



***Control Cinético de Acero con Diferente  
Condición Superficial en Concreto***

Fig. 29



**VELOCIDADES  
DE  
CORROSION**

## **CAPITULO VI**

## **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES.

1.- En el presente estudio, se demostró que durante el periodo de curado (30 días a H.R.100% y en ausencia de iones agresivos), de estructuras de concreto conteniendo refuerzos metálicos con diferente condición superficial (superficie espejo, con óxido rojo o herrumbre y con óxido negro o calamina), las velocidades de corrosión son similares para todas las condiciones manteniéndose en valores mínimos. La cinética del proceso de corrosión se encuentra controlada por pasivación de la superficie metálica.

2.- Durante el mismo periodo de curado, los potenciales de corrosión alcanzados por las tres condiciones superficiales estudiadas llegan a valores similares e indicativos de la formación de una capa pasiva protectora del metal y que es la que controla el proceso cinético.

3.- Durante la etapa de inmersión en soluciones con concentraciones de NaCl de 0, 1, 2 y 3%, además de una quinta solución con 75ppm de ion  $Cl^-$ , de las estructuras estudiadas en el presente trabajo, la cual tuvo una duración de sesenta días posteriores a la etapa de curado, se observó que entre mayor fuera la concentración de cloruros el deterioro de la capa pasiva iba en aumento, sin llegar a definirse claramente un potencial de ruptura en la concentración de 3% de NaCl.

4.- Para las condiciones superficiales conteniendo a la superficie pulida pasivada y con óxido negro, el proceso de corrosión está acoplado a la reacción catódica de media celda de reducción de oxígeno. La magnitud de los valores de  $I_{corr}$  alcanzada para estas

condiciones no sobrepasan la  $i = 0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a lo largo de todo el periodo de ensayo lo cual es indicativo de que el proceso de pasivación anódica aún controla la cinética de corrosión.

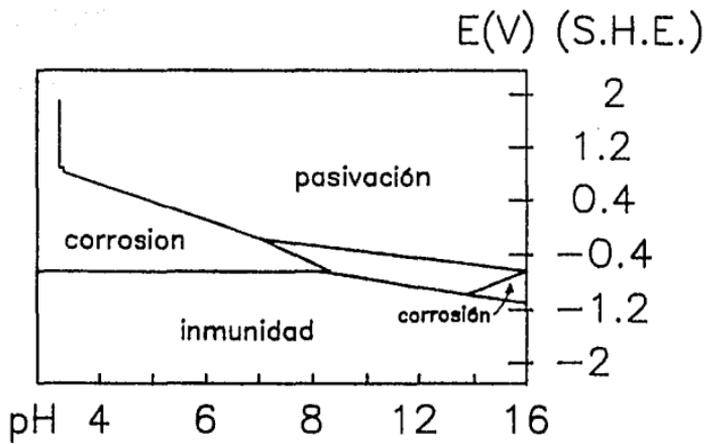
5.- Para el caso en donde el óxido rojo estaba presente superficialmente, se propone que la reacción catódica primordial acoplada al proceso de corrosión es la propia reducción del óxido rojo (hematita) a un producto con estado de oxidación inferior (probablemente magnetita). Este mecanismo explica las altas velocidades de  $I_{\text{corr}}$  obtenidas para el presente sistema las cuales alcanzan valores de hasta  $11\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , que van más allá del valor límite permitido cuando el proceso mismo está asociado con la reacción catódica de reducción de oxígeno ( $0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

6.- Se propone que es la condición pasiva superficial, sin o con diferentes grados de deterioro, la que controla el proceso cinético de corrosión en todos los casos aquí estudiados. Las diferencias en  $I_{\text{corr}}$  de la superficie pulida pasiva y el óxido negro respecto de la superficie conteniendo el óxido rojo, se debe exclusivamente a que la reacción de reducción alternativa para la reducción de hematita presenta una menor polarización que la reacción de reducción de  $\text{O}_2$ .

7.- En el aspecto práctico se puede concluir que para condiciones en que los cloruros se encuentren ausentes no hay diferencia alguna en términos electroquímicos, en el empleo de varillas con diferentes tipos de óxidos o bien con superficie pulida. Sin embargo, cuando las estructuras se encuentran en ambientes cuyas concentraciones de cloruros son altas, existe un marcado incremento en la velocidad de

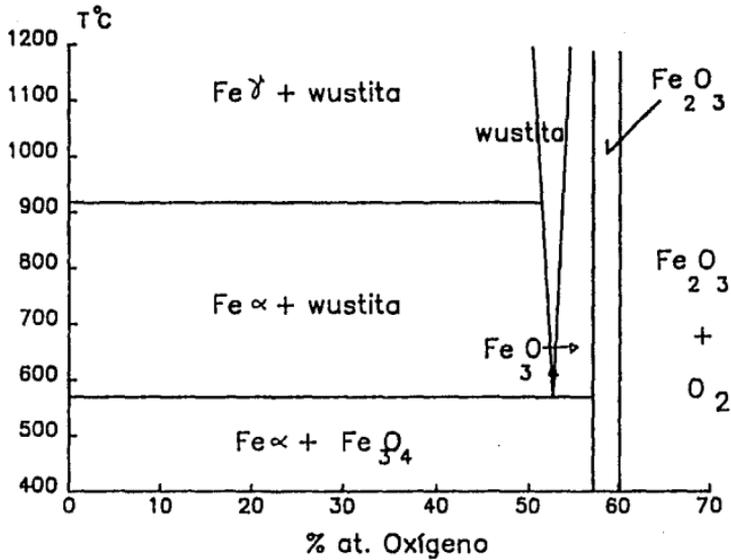
corrosión para las varillas conteniendo el óxido rojo. Este hecho es motivado por una reacción catódica adicional en donde la hematita es reducida. Para las mismas concentraciones de cloruros las superficies a espejo y con óxido negro evidencian igualmente un incremento en la velocidad de corrosión originada por el efecto despasivante de los iones cloruro. Sin embargo, estos valores no son de ninguna manera tan elevados como para el caso de las varillas conteniendo óxido rojo.

## APENDICE



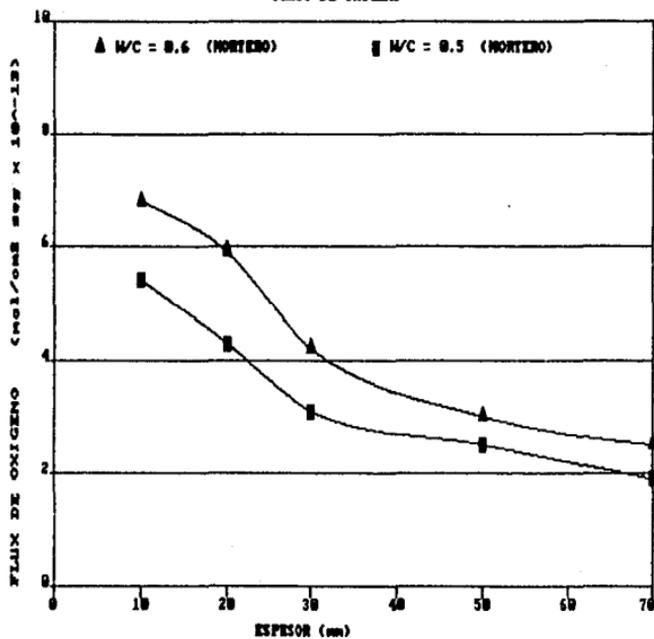
Fe - H<sub>2</sub>O

## Equilibrio Fe-O



J.C. Scully, "The fundamentals of Corrosion"  
Pergamon Press, 1st. ed., London 1958

### FLUJO DE OXIGENO



## BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Shreir, L. L., "Corrosion", v. 1, 2nd ed., Newnes-Butterworths, Singapore, 1979.
- 2.- Galvele, J. R., "Corrosión", monografía no.21, Secretaría General de la D.E.A. Prog. de Desarrollo Científico y Tecnológico, E.E.U.U., 1979.
- 3.- Pressler, E. E.; Brunauer, S.; Kanto, D. L.; Weise, C. H., "Determination of the Free Calcium Hydroxide Contents of Hydrated Portland Cements and Calcium Silicates", Analytical Chemistry, v.33, no.7, June 1961, pp 877-882.
- 4.- Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions", Pergamon Press, London, 1976.
- 5.- Hamada, M., "Neutralization (Carbonation) of Concrete and Corrosion of Reinforcing Steel", v. 3, Proceedings, 5<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement (Tokyo, 1986), Cement Association of Japan, Tokyo, 1969, pp 343-360.
- 6.- Bjørsv, O. E.; Vennesland, O; El-Busaidy, A. H. S., "Diffusion of Dissolved Oxygen Through Concrete", Paper no. 17, NACE Corrosion 76, March, U.S.A., 1976, pp 13.
- 7.- González, Fernández, J. A., "Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, España, 1984, p 187.

8.- Tuuti, Kyosti, "Corrosion of Steel in Concrete", Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.

9.- Rosenberg, A. M., "Study of the Mechanism Through Which Calcium Chloride Accelerates the Set of Portland Cement", ACI Jnal, Proceedings, v. 61, no. 10, Oct. 1964, pp 1261-1270.

10.- Raharinalivo, A.; Genin, R. J. M., "Sobre la Corrosión de Armaduras de Hormigón en Presencia de Cloruros", Materiales de Construcción, v. 36, no. 204, Oct/Nov/Dic, 1986.

11.- American Concrete Institute, "Corrosion of Metals in Concrete", reported by ACI comittee 222, Detroit, U.S.A., 1985.

12.- Garber: S., Jnal. Iron and Steel Inst., 192 (1959), 156.

13.- Pfeil: L. B., Jnal. Iron and Steel Inst., 119 (1929), 501.

14.- Paidassi, J.: Acta Met., 6 (1958), 184.

15.- Stringer, J., "Stress Generation and Relief Growing Oxide Films", Corrosion Science, v. 10, 1970, pp 513-543.

16.- Herrera, C. F., "Pasivación de Hierro", tesis de maestria, D.E.P., Fac. Químca, U.N.A.M., 1980.

17.- Misawa, "The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Protective Amorphous Rust on Low Alloy Steel", Corrosion Science, 1974.

18.- Feliu, S., "Principio de Corrosión y Protección de Metales", Partes I, II y III, Corrosión y Protección, 1 (no. 2, 3 y 4), 1970.

19.- González, J. A.; Rahmel, A., Rev. Met. CENIM: 7 (1971), 307, España.

20.- Jiménez, Montoya, P., "El Hormigón Armado", tomo 1, 5a ed., Gustavo Gili S.A., Barcelona, 1971.

21.- Wernisch, R. G., "Bond Studies of Different Types of Reinforcing Bars", Proceedings of the American Concrete Institute, U.S.A., 1937, pp145-164.

22.- Gikay, H. J., "The Bond Between Concrete and Steel", v. 35, Proceedings of the American Concrete Institute, Jnal. of the ACI, sep. 1938, pp10-11.

23.- Evans Ulick, "An Introduction to Metallic Corrosion", 3rd edition, Edward Arnold, London, 1981.

24.- Macías, A.; Andrade, C., "Estabilidad de la Capa de Hidroxicincato Cálcico Formado en las Armaduras Galvanizadas Ante un Posterior Aumento del Valor de pH", Materiales de Construcción, v. 36, no. 204, Oct/Nov/Dic, 1986.

25.- Sistiaga, J. M.; Vázquez, A. J., Rev. Metal. CENIM, 9, 1973 (1), España, pp3-14.

26.- Seminarios Sobre Galvanizacion de los Aceros con Silicio. Lieja, 21-22, Mayo 1975. ILZRO, New York, 1975. St. Louis Missouri, Junio 9-10 1976.

27.- Clear, K. C., "FCP Annual Progress Report-Year Ending September 30, 1978, Project 4B", Federal Highway Administration, Washington D.C., 1978.

28.- Mathey, R. G.; Clifton, J. R., "Bond of Coated Reinforcing Bars in Concrete", Proceeding, ASCE, ST1, Jan. 1976, pp215-229.

29.- Johnston, D. W.; Zia, P., "Bond Characteristics of Epoxy Coated Reinforcing Bars", Report no. FHWA-NC-82-002, Federal Highway Administration, Washington D.C., 1982.

30.- Fernández, Cánovas, M., "Las Resinas Epoxi en la Construcción", IETCyC, Madrid, 1974.

31.- Aguilar, Loyola, V., "Corrosión y Protección del Acero de Refuerzo en Estructuras de Concreto", TECNOLAB, Comisión Federal de Electricidad, Dic. 1985, México.

32.- López, W.; Miranda, M., "Estudio de la Velocidad de Corrosión de los Refuerzos Metálicos en Estructuras de Concreto", Tesis, U.N.A.M., México, 1988.

33.- Skold, R. V.; Larson, T. E., "Measurement of the Instantaneous Corrosion Rate by Means of Polarization Data", Corrosion, 13, 139t(1957-Feb.).

34.- Stern, M., "A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data", Journal Electrochemical Society, 440t(1957), v.14.

35.- Stern, M.; Geary, A. L., "Electrochemical Polarization", I.- A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, Journal Electrochemical Society, 104, 56(1957).

36.- Bockris, J. O'M., "Modern Aspects of Electrochemistry", Academic Press Inc., New York, 1954.

37.- González, J. A.; Andrade, C.; Molina, A.; Escudero, M. L., "Dificultades en la Medida Electroquímica de Velocidades de Corrosión Muy Pequeñas. Caso de las Armaduras del Hormigón", Rev. Metal., 20(4), Madrid 1984.

38.- Randles, J. E. B.; Discuss. Faraday Soc., 1, 11, 1947.

39.- Callow, L. M.; Richardson, J. A.; Dawson, J. L.; British Corrosion Jnal., (1976), 11(3), 132.

40.- John, D. G.; Searson, P. C.; Dawson, J. L.; British Corrosion Jnal., (1981), 16(2), 102.

41.- Wenger, F.; Galland, J.; Lemoine, L., Int. Symp., "Behaviour of Off-Shore Concrete Structures", Brest, France, Oct. 1980.

42.- Andrade, M. C.; González, J. A.. "Métodos Electroquímicos

Semicuantitativos de Estudio de la Corrosión por Picaduras del Acero para Armaduras de Hormigón", Rev. Materiales de Construcción, Oct/Nov/Dic, 1977.

43.- Dehghanian C.; Locke, C., "Electrochemical Behaviour of Steel in Concrete as a Result of Chloride Diffusion into Concrete, Part 2", NACE Corrosion, v. 38, n. 9, September, 1983.

44.- Sykes John (Universidad de Oxford), comunicación personal durante su visita al Depto. de Ingeniería Química Metalúrgica de la Fac. de Química U.N.A.M., abril 1988.