



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

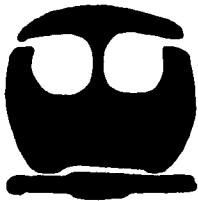
FACULTAD DE QUIMICA

125
Res

"CARBONATACION EN CONCRETO ARMADO:
EFECTO DEL MEDIO DE CURADO Y LA EXPOSICION
EN DIFERENTES AMBIENTES EN LA VELOCIDAD DE
CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
ANGELICA RODRIGUEZ BECERRIL



MEXICO, D. F.,

1995

FALLA DE ORIGEN 1995

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

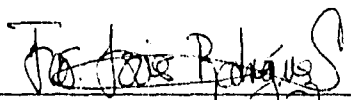
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:	Prof. Saloma Terrazas Miguel.
VOCAL:	Profra: Tejada Castañeda Silvia Lilia
SECRETARIO:	Prof: Rodríguez Gómez Francisco Javier
1er. SUPLENTE:	Profra: Ramos Mejía Aurora de los Ángeles.
2do. SUPLENTE:	Prof. Rodríguez Rivera Carlos

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de corrosión del edificio "D",
Facultad de Química, UNAM.



Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Asesor del Tema



I.Q.M. Jorge Antonio González Sánchez
Asesor Técnico



Angélica Rodríguez Becerril
Sustentante

DEDICATORIAS

A mis padres:

José Antonio Rodríguez Chávez

Por su esfuerzo, cariño, apoyo y amor a sus cinco hijas y por su gran sabiduría.

Esperanza Becerril Díaz

Por su dedicación a nuestra educación, por haberme enseñado a leer y escribir, por su paciencia y gran amor.

A los dos mil gracias por motivarme a ser profesionista y por apoyarme para tener el privilegio de ser universitaria de la máxima casa de estudios la **UNAM**.

A mis hermanas:

Georgina, Dulce María, Azucena y Violeta.

A mi sobrino Pedro Antonio

Por traer alegría a nuestra casa.

A Martín y Carlos por su amistad

A la memoria de mi abuelo Pedro Becerril

A mi abuelita María Sánchez

Por todo su cariño y apoyo.

A mi tíos: Jesús, Salvador, Juan, Manuel, Aurelio, Ignacio, Carmen, Blanca, María de los Angeles, Rafaela.

A mis primos Jesús, Adrian, Pedro Alfonso, Edgar, Oscar, Fabiola, Mahogani.

Tonatiuh, José Juan.

A mis primos con los que compartí mi infancia y adolescencia.

A mis amigos:

Areli Aguilar,
Adriana Arrollo,
Eduardo Muñoz,
Elizabeth Aguilar
Erick Cruz,
Hugo ,
Ivonne Medina,
Jorge Loyo,
Laura Pineda,
Pedro de Legarreta,
Sergio Cárdenas,
Verónica Galindo,

Por todos los momentos que pasamos juntos durante estos cinco años, porque seguimos juntos a pesar de todo, por su cariño, apoyo, comprensión, y por su linda amistad.

A mi amiga Esmeralda Flores Piña por todos los momentos que pasamos juntas desde CCH hasta la licenciatura.

A mis amigas

Guadalupe Soto Esquivel
Rigel Granados Portillo
Por su amistad y cariño.

A mis amigos

José Luis Rangel
Jesús Flores Cedillo
Juan Carlos Portillo

A todos mis amigos de la generación 91 con la que compartí momentos buenos y malos.

A mi profesor Antonio Lee Chong y mi profesora Leonor Pinelo por haberme incursionado en el mundo de la química. y por seguir apoyando a los Jóvenes hacia la investigación.

A todos mis amigos del grupo de Jóvenes hacia la Investigación.

AGRADECIMIENTOS:

Muy especialmente a:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
I.Q.M. Jorge Antonio González Sánchez

Por su interés por este trabajo, por su apoyo, tiempo, sugerencias
y sobre todo por su amistad.

Al I.Q.M. Carlos Rodríguez por su apoyo durante mi estancia en el laboratorio de
corrosión.
y por su amistad

Al Dr. Joan Genescá por sus aportaciones a los análisis de resultados de esta
tesis.

A todos los compañeros del laboratorio de corrosión.

Al Dr. Víctor Luna Pabello y Sergio Ríos por su gran apoyo que me brindaron
durante mi servicio social.

A la señora Irene por su cariño y apoyo.

Al trio de locos

A todos mis amigos del PIQAYQA.

ÍNDICE

	Página
Introducción.....	1
Aspectos Generales.....	2
Objetivos.....	7
Marco Teórico.....	8
3.1 Generalidades del concreto	8
3.1.1 Fraguado del concreto.....	10
3.1.1.1 Naturaleza química del fraguado.....	12
3.1.2 Curado del concreto.....	13
3.1.2.1 Métodos de curado.....	16
3.2. ¿Qué es la corrosión?.....	17
3.2.1 Formas de corrosión.....	20
3.3 Corrosión del acero de refuerzo	20
3.4 Mecanismos de corrosión en el acero de refuerzo.....	22
3.4.1 Carbonatación del concreto.....	22
3.4.1.1 Rapidez de carbonatación en concreto denso.....	25
3.4.1.2 Procesos de corrosión en el concreto carbonatado.....	27
3.4.1.3 Carbonatación localizada en concreto fisurado.....	28
3.4.2 Otros mecanismos de corrosión: contaminación por Cloruros y sulfatación.....	29
3.5 Métodos de evaluación de la corrosión en el acero de refuerzo.....	30
3.5.1 Potencial de corrosión	30
3.5.2 Impedancia electroquímica.....	32

4. Técnica experimental.....	38
4.1 Metodología y condiciones experimentales.....	38
4.2 Procedimiento experimental	42
5. Resultados experimentales.....	44
5.1 Prueba de fenolftaleína.....	44
5.2 Resultados de Potencial.....	44
5.3 Resultados de la técnica de impedancia electroquímica.....	50
6. Discusión de resultados.....	68
6.1 Potencial de corrosión.....	68
6.2 Discusión de resultados obtenidos utilizando la técnica de impedancia electroquímica.....	69
6.3 Valores del circuito eléctrico equivalente.....	70
Conclusiones.....	84
Bibliografía.....	86

INTRODUCCIÓN

La reducción del tiempo de vida de servicio de las estructuras de concreto es una consecuencia de los procesos de corrosión sufridos por agentes agresivos contenidos en el medio, tales como el CO_2 y SO_2 .

En el presente trabajo se estudian los cambios que produce la carbonatación en las propiedades físicas y químicas del concreto y el efecto que tienen estos cambios en la rapidez de corrosión en el acero de refuerzo durante la etapa de curado y exposición tales como agua, CO_2 y atmósfera natural. Para ello se recurrió a la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica aportando información cuantitativa.

Los resultados obtenidos en ésta técnica son presentados mediante diagramas de Nyquist, Bode y Ángulo de fase; de ellos se puede obtener información como resistencia del electrólito (concreto), resistencia a la transferencia de carga que es inversamente proporcional a la rapidez de corrosión, capacidad de la doble capa y la existencia de fenómenos difusivos en el sistema en estudio. Al mismo tiempo se realizó un seguimiento de potencial de corrosión de la varilla de acero de refuerzo.

De acuerdo al sistema estudiado se puede observar que en la carbonatación, el CO_2 del medio al reaccionar con los productos de hidratación del concreto, es decir, los OH^- forman carbonatos, disminuyendo la cantidad de OH^- y la conductividad, por ende aumentando la resistencia eléctrica del concreto.

Como consecuencia de este proceso baja el pH del electrólito (concreto), pasando la varilla embebida en él de un estado de pasividad a un estado activo, esto se puede corroborar con el potencial de corrosión.

CAPÍTULO 1.

ASPECTOS GENERALES

El problema de la corrosión.

Las estructuras de concreto están reforzadas interiormente por varillas de acero, la excelente unión entre ambas garantiza la transferencia de propiedades de un material a otro y además facilita la acción protectora del concreto contra la corrosión del acero. Esta acción protectora en condiciones normales, es decir, un medio no agresivo, es un medio perfectamente compatible con el acero precisamente por el alto valor de pH causándole un estado de pasividad, es decir, evitando la corrosión.

Los fenómenos de corrosión están normalmente asociados con defectos de la construcción, con un medio especialmente agresivo o con cambios en las condiciones de servicio de las estructuras.

Cuando por cualquier circunstancia (carbonatación del cemento o presencia de cloruros) la situación se altera y la pasividad desaparece, las armaduras se corroen mediante un mecanismo electroquímico con una rapidez que será función de las causas que han originado el fenómeno.

El proceso de carbonatación consiste en la reacción del CO₂ de la atmósfera con los hidróxidos formados durante la hidratación del cemento.

La siguiente reacción ilustra este fenómeno



La despasivación de la varilla se debe principalmente al descenso de pH aproximadamente a 9, que hace pasar al acero de la zona de pasividad a la de corrosión.

La corrosión de las varillas induce una expansión volumétrica en la interfase concreto-metal a partir de que el volumen molar de los productos de corrosión es mayor que el volumen molar del metal original, la acumulación de productos de corrosión voluminosos producen así altas presiones internas; si estas presiones producen fuerzas excedentes a las del concreto ocurre el agrietamiento permitiendo así el acceso directo del medio agresivo al metal y reduciendo la resistencia de la estructura, sus propiedades mecánicas y la unión entre el acero de refuerzo y el concreto.

Evaluación de la corrosión del acero embebido en concreto

En la actualidad existen diversas técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión del acero embebido en concreto, tanto en el laboratorio como en el campo. Algunas de ellas son las siguientes

Mediciones de potenciales de corrosión. Es una técnica electroquímica que perturba mínimamente al sistema, ya que no se hace fluir corriente eléctrica entre el metal y el electrolito. Esta es una medición de un parámetro termodinámico, el potencial revela el estado superficial de las varillas, pero no da información acerca de la cinética o rapidez de corrosión. Consiste en medir la diferencia de potencial eléctrico (potencial mixto o de corrosión) entre el material de estudio (acero de refuerzo) y un electrodo de referencia. El potencial de corrosión del acero de refuerzo indica si éste se encuentra en un estado de activación o inmunidad, en términos de la probabilidad de que se esté llevando a cabo un proceso de corrosión. Este método utilizado en inspección civil, está normalizado por la ASTM (American Society of Testing Materials)

Evaluación del frente de carbonatación: La medida del avance del frente o profundidad de carbonatación en el concreto se basa en determinar la reducción

de alcalinidad del concreto y que puede ponerse de manifiesto mediante un indicador de pH, que hace visible por cambio de coloración.

Para hacer la evaluación de la reducción de la alcalinidad se utiliza fenolftaleína (intervalo de pH 8.3-10) presentando una coloración roja en un medio alcalino y una incolora en un medio ácido y timolftaleína (intervalo de pH de 9.3 a 10.5) tomando una coloración azul en un medio básico y una incolora en un medio ácido. La aplicación de estos indicadores se realiza con goteros o brochas sobre la superficie a estudiar.

Técnicas electroquímicas. En la actualidad existen diversas técnicas electroquímicas para la evaluación de la rapidez de corrosión del acero embebido en concreto tanto en el laboratorio como en el campo. Las técnicas electroquímicas que suministran información acerca de la cinética de corrosión son:

- Espectroscopía de impedancia faradéica
- Espectroscopía de ruido electroquímico

Estas técnicas tienen sus ventajas y limitaciones, sin embargo operan bajo el siguiente principio: cuando se hace actuar a un metal como electrodo de trabajo en una celda electroquímica, el potencial del mismo cambia con el tiempo en función del propio sistema metal-elctrolito y de la polarización que se aplica mediante una fuente de potencial corriente eléctrica externa. En otras palabras se aplica un estímulo eléctrico y se registra su respuesta.

La técnica utilizada en este trabajo fué Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En general las consecuencias de la corrosión del las armaduras pueden ser las siguientes.

- a) Sobre el acero, con una disminución de sección y por tanto de su capacidad mecánica .

b) Sobre el concreto, ya que los productos de corrosión del acero más voluminosos que sus elementos de partida generan tensiones que pueden agrietar el material.

c) Sobre la adherencia acero-concreto, debido precisamente a la naturaleza expansiva de los productos de corrosión.

Por ello es necesario tratar de prevenir la corrosión en el acero de refuerzo.

Control y prevención de la corrosión en el acero de refuerzo.

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

- a) La selección de mejores materiales y más resistentes a la corrosión.
- b) La existencia de una barrera física entre el metal y el ambiente o el concreto y el ambiente.
- c) La modificación de las condiciones ambientales
- d) Una combinación de las anteriores

Diseño y construcción del concreto:

La primera y más elemental prevención de corrosión consiste en el buen diseño y práctica de construcción. El concreto en sí es una barrera física que protege al acero por su baja conductividad; el grosor y la relación agua-cemento son variables indispensables para que la permeabilidad y porosidad del concreto aumenten o disminuyan las condiciones de agresividad. El uso de agua o arena que contengan cloruros o aditivos como el cloruro de calcio como acelerantes en el curado deben evitarse.

Otro método utilizado es aquel que aísla las fuentes externas de cloruros como son pinturas o recubrimientos orgánicos y algunas membranas impermeables al agua y al ingreso de los cloruros, prefabricadas o aplicadas en forma líquida. Una alternativa es el uso de polímeros impregnados en los poros del concreto o bien aplicados como capas los cuales son casi impermeables, fuertes y durables. Es

indispensable que el concreto esté seco durante su aplicación y a la vez prevenir la evaporación del monómero para obtener buenos resultados.

Los aditivos del concreto como las sustancias químicas llamadas inhibidores de la corrosión también han sido utilizados, mezclados con el concreto. Los principales compuestos están basados en cromatos, nitritos, y fosfatos. Algunos han dado resultados negativos, ya que reducen las propiedades a la compresión del concreto aunque previenen la corrosión del acero. El nitrito de calcio parece el inhibidor más adecuado en la actualidad.

Como práctica de construcción extra se utilizan sobre capas de cemento portland sobre concreto reforzado nuevo, las cuales brindan sobreprotección a la penetración de los cloruros.

Protección del acero de refuerzo.

Para prevenir la corrosión del acero de refuerzo o se utilizan materiales más resistentes a la corrosión o bien el acero convencional se protege recubriéndolo para aislarlo del contacto con el oxígeno, la humedad o los cloruros; o bien modificando su potencial electroquímico. Los aceros inoxidable se utilizan en casos muy especiales ya que resultan muy caros en las aplicaciones comunes.

Se han evaluado diversos recubrimientos no metálicos pero de éstos solo los epóxicos aplicados por fusión en caliente son utilizados.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS.

2.1 Analizar el efecto de la presencia del CO₂ en la etapa de curado del concreto.

2.2 Estudiar el fenómeno de carbonatación del concreto expuesto en tres diferentes medios (Agua, CO₂ y Atmósfera natural).

2.3 Introducir mediciones electroquímicas para el estudio de la rapidez de corrosión del acero de refuerzo.

2.4 Probar la sensibilidad de la técnica de impedancia electroquímica para la medición de la rapidez de corrosión del acero embebido en concreto.

CAPÍTULO 3.

MARCO TEÓRICO

3.1. Generalidades del concreto

El concreto es básicamente una mezcla de dos componentes: agregados y pasta. La pasta compuesta de cemento y agua une a los agregados arena y grava o piedra triturada para formar una masa semejante a una roca, la pasta endurece debido a la reacción entre el cemento y el agua.

Arena

Está compuesta por silicatos y óxidos metálicos de tamaño muy pequeño y casi uniforme.

Grava

Formada al igual que la arena por silicatos, partículas metálicas, óxidos metálicos además de piedras por lo que el tamaño de las partículas no es uniforme.

Acero

Es una aleación que contiene hierro como base y carbono pudiendo contener Mn, Cr, Ni, Mo; ésta debe poseer propiedades de alta resistencia a la tensión.

Cemento

El cemento es una mezcla de clinker con un pequeño porcentaje de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) los cuales se muelen hasta lograr un tamaño de partícula muy fino. Por su parte el clinker se obtiene al calcinar en un horno rotatorio a aproximadamente 1500°C una mezcla de caliza (CaCO_3) y arcilla (SiO_2), (Al_2O_3), (Fe_2O_3), así pues la pasta de cemento está compuesta básicamente de cal y sílica

El cemento se clasifica básicamente en:

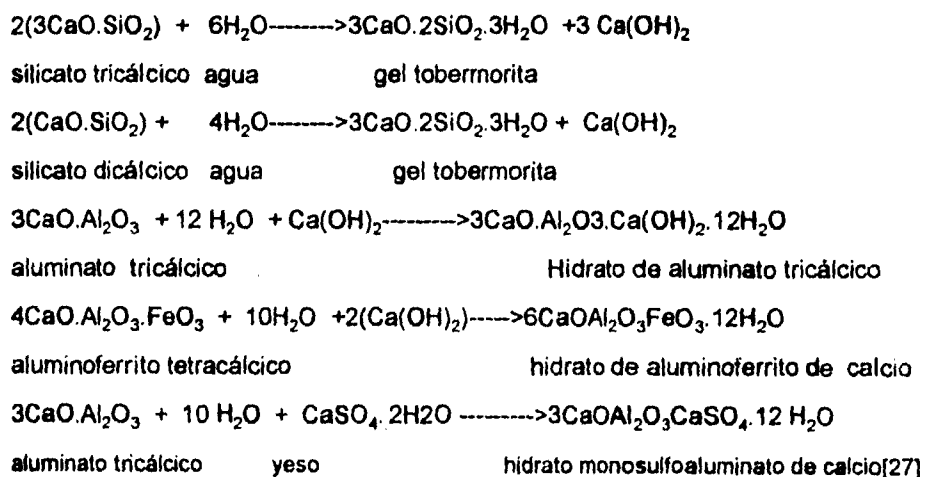
- cemento portland
- cemento compuesto

- cemento de escoria
- cemento natural
- cemento de alúmina

La pasta compuesta de cemento portland, agua, y aire constituye generalmente del 25 al 40 % del volumen total del concreto y los agregados constituyen aproximadamente del 60 al 75 %.

La propiedad de liga de la pasta de cemento portland se debe a la reacción química entre el cemento y el agua, llamada hidratación.

El cemento portland no es un compuesto químico sencillo sino una mezcla de muchos compuestos cuatro de ellos forman el 90 por ciento o más del peso del cemento portland, estos son silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y el aluminio ferrito tetracálcico. las reacciones son las siguientes:



La calidad del concreto endurecido está determinada por la cantidad de agua utilizada en relación con la cantidad de cemento

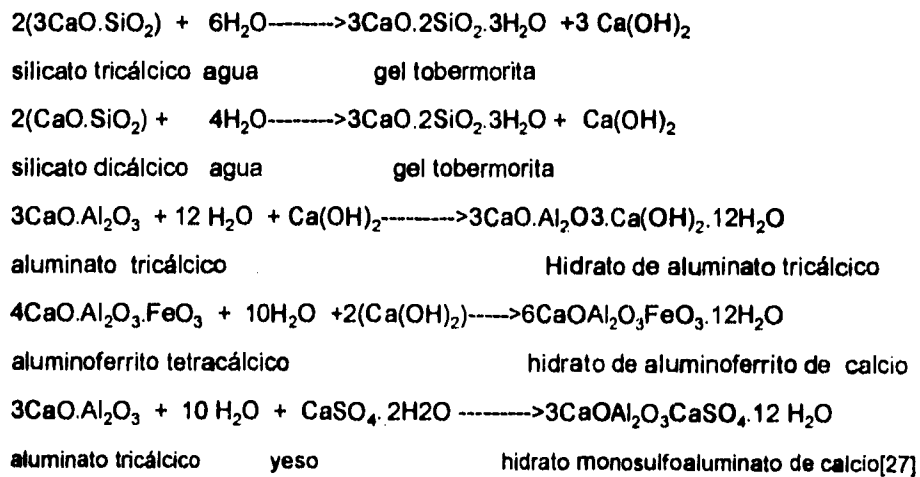
La relación mínima de agua/cemento para hidratar totalmente es aproximadamente de 0.22 a 0.25.

- cemento de escoria
- cemento natural
- cemento de alúmina

La pasta compuesta de cemento portland, agua, y aire constituye generalmente del 25 al 40 % del volumen total del concreto y los agregados constituyen aproximadamente del 60 al 75 %.

La propiedad de liga de la pasta de cemento portland se debe a la reacción química entre el cemento y el agua, llamada hidratación.

El cemento portland no es un compuesto químico sencillo sino una mezcla de muchos compuestos cuatro de ellos forman el 90 por ciento o más del peso del cemento portland, estos son silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y el aluminio ferrito tetracálcico. las reacciones son las siguientes:



La calidad del concreto endurecido está determinada por la cantidad de agua utilizada en relación con la cantidad de cemento

La relación mínima de agua/cemento para hidratar totalmente es aproximadamente de 0.22 a 0.25.

Algunas de las ventajas que se obtienen al reducir el contenido de agua son las siguientes.

- ♦ Se incrementa la resistencia a la compresión y a la flexión.
- ♦ Se tiene menor permeabilidad y por ende mayor hermeticidad y menor absorción.
- ♦ Se logra una mejor unión entre capas sucesivas y entre el concreto y el refuerzo.
- ♦ Se reducen las tendencias a agrietamientos por contracción.

Cuando el concreto fragua su volumen bruto permanece casi inalterado pero el concreto endurecido contiene poros llenos de agua y aire, mismos que no tienen resistencia alguna. La resistencia está en la parte sólida de la pasta, en su mayoría en el hidrato de silicato de calcio y en las fases cristalinas. Entre menos porosa sea la pasta de cemento mucho más resistente es el concreto.

3.1.1 Fraguado del concreto

Durante el periodo que empieza cuando el cemento y agua se ponen en contacto (a temperatura ambiente) y durante el periodo de agitación mecánica o amasado, se producen reacciones químicas relativamente rápidas a lo largo de 5 minutos. La rapidez disminuye; después empieza un periodo durante el cual la pasta permanece plástica. Este periodo ha sido llamado periodo latente y suele durar 40 -120 minutos dependiendo de las características del cemento.

La cantidad de cemento consumida en la reacción inicial es pequeña quizá el 1 % y la parte insoluble del producto de reacción que es la mayoría se adhiere a las superficies de los granos de cemento.

La fase líquida de la muestra se ha transformado en una solución acuosa con pH próximo a 13, siendo los iones principales Ca^+ , Na^+ , K^+ , OH^- , SO_4^{2-} . Las

partículas de cemento se hallan en un estado floculante, es decir que tienden a adherirse.

Al final del período latente, se presenta un período de reacciones químicas relativamente rápidas, que dura en general alrededor de 3 horas. Durante este tiempo la pasta pierde su plasticidad y, si es una pasta preparada de acuerdo a los métodos estándar de ensayo, pasa a través de unos grados de consistencia, arbitrariamente definidos que se conocen como principio y fin del fraguado. [26]

En general el **fraguado** es el espesamiento inicial que sucede normalmente en pocas horas y el **endurecimiento** es un proceso más lento y origina propiedades mecánicas con el cemento portland a temperatura ambiente, la resistencia mecánica aumenta en forma notable al menos durante dos años.[26]

Las normas alemanas prescriben para los cementos normales que el comienzo del fraguado se verifique una hora después de preparada la masa y termine 12 horas más tarde.[17]

Después del fin del fraguado, continúan las reacciones químicas con una rapidez de reacción decreciente hasta que se consume todo el cemento, o hasta que pierde una o más condiciones necesarias de reacción. El producto sólido de estas reacciones, gel del cemento, tiende a llenar canales capilares de la pasta fresca, reduciendo rápidamente el volumen y tamaño de los capilares. Al mismo tiempo se forma gel de cemento en los espacios, que se vuelven disponibles al consumirse partículas de cemento. Si las condiciones son tales que permiten reacciones completas los granos originales de cemento se agotan enteramente y se sustituyen por sólidos nuevos, que son distintos química y físicamente de los materiales de partida. Se cree que el producto principal pertenece al tipo de materiales llamado gel tobermorita. Bajo otras condiciones, permanecerá algo de cemento, los residuos de las partículas mayores, como un constituyente de la pasta endurecida.[28]

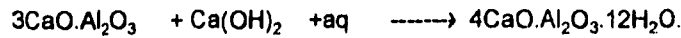
3.1.1.1 Naturaleza química de los procesos de fraguado.

En las investigaciones de Le Chatelier se llegó a la conclusión que :

La reacción fundamental que produce el endurecimiento es el desdoblamiento de un silicato cálcico básico en silicato monocálcico e hidróxido cálcico:



Adicionalmente se forma un aluminato cálcico básico, cuya rapidez de hidratación interviene en el fraguado de los diferentes cementos:



El aluminato tetracálcico fue cambiado más tarde por Le Chatelier en aluminato tricálcico como producto formado en esas condiciones, pero seguía creyendo que en condiciones especiales y en estado de equilibrio meta estable se podía formar un aluminato tetracálcico. Señalaba que seguramente el hierro no tomaba parte en el fraguado de cementos portland.

Kleinlogel [17] ha resumido de la manera siguiente las investigaciones sobre el fraguado del concreto:

"La hidratación del cemento se lleva a cabo al formarse aluminato tricálcico hidratado amorfo con o sin alúmina amorfa. El compuesto que reacciona después es el silicato tricálcico cuya hidratación empieza dentro de las 24 horas.

La resistencia inicial (24 hrs) de los cementos se debe probablemente a la hidratación de la cal libre, de los aluminatos y la iniciación de la hidratación del silicato tricálcico.

El aumento de resistencia entre las veinticuatro horas y siete días depende de la hidratación del silicato tricálcico aunque puede contribuir algo la hidratación posterior de los aluminatos. A esta hidratación se debe la disminución de resistencia que entre los siete y veintiocho días muestran los cementos ricos en alúmina esto es debido a la cristalización del aluminato.

El silicato bicálcico al hidratarse forma una masa porosa muy granulada que permite el paso fácil de las soluciones y aunque químicamente es más resistente a la acción de éstas que el silicato tricálcico, deja un gran número de vacíos en los que pueden cristalizar las sales disueltas, y por tanto, es casi incapaz de resistir la acción mecánica de la congelación de las sales de la solución."

Por otra parte el silicato tricálcico hidratado con su estructura muy densa, compuesto del silicato gelatinoso (coloidal) entremezclado con cristales de hidrato de cal, es probablemente muy susceptible a los esfuerzos producidos por alternativas de humedad y sequedad, ya que el material coloidal de esta clase está sometido a un cambio considerable de volumen como resultado de los ligeros cambios de humedad.[5].

Cuando la reacción prosigue las partículas existentes entre los granos de clinker aumentan y se van apretando progresivamente hasta que el material puede igualmente considerarse como una masa de partículas en mutuo contacto. La diferenciación del gel se produce también porque se encuentra más densamente compacto en algunas regiones y menos que en otras, por lo que se producen poros. [29].

3.1.2 Curado del concreto

Se llama curado al procedimiento que se utiliza para promover la hidratación del cemento; el cual consiste en un control de movimiento de humedad hacia afuera y hacia dentro del concreto, es decir, dejar la pasta en reposo mientras se producen el fraguado y el endurecimiento. [26]

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

La necesidad de hidratar proviene del hecho de que la hidratación del cemento sólo se logra en capilares llenos de agua. Por eso es necesario evitar la pérdida de humedad de los capilares causada por evaporación. Además el agua que se pierde internamente por autodesecación se tiene que reemplazar con agua del exterior, es decir, se debe hacer posible el ingreso del agua hacia el concreto. La hidratación sólo puede llevarse a cabo si el agua que contiene la pasta de cemento es por lo menos el doble del agua ya combinada. Por lo tanto la autodesecación es muy importante en mezclas con relaciones agua/cemento inferiores a 0.5.

Anteriormente se pensaba que siempre y cuando una mezcla contuviera más agua de la requerida para la reacción química con el cemento, una ligera pérdida de agua durante el proceso de endurecimiento no afectaría adversamente al fraguado ni a la adquisición de resistencia.[20].

La diferencia entre la temperatura del concreto y la del aire también afecta la pérdida de agua.

Al mezclar cemento portland con agua, se lleva a cabo la reacción química denominada hidratación. El grado hasta el cual se llegue a completar la reacción influye en la resistencia, la durabilidad y en la densidad del concreto. La mayoría de los concretos frescos contienen una cantidad de agua considerablemente mayor a la requerida para que tenga lugar la hidratación completa del cemento, sin embargo, cualquier pérdida de agua apreciable por evaporación retrasará, o evitará la completa hidratación.

Los objetivos del curado son por consiguiente:

1. Prevenir o reaprovisionar la pérdida de humedad del concreto.
 2. Mantener una temperatura favorable en el concreto durante un período definido.
- Con un curado adecuado el concreto se volverá más fuerte, impermeable y resistente a los esfuerzos a la abrasión, congelación y deshielo.

La pérdida de agua va a provocar que el concreto se contraiga, creando así esfuerzos de tensión en el concreto. Si estos esfuerzos se presentan antes de que el concreto haya adquirido resistencia a la tensión adecuada se podrían tener como resultado agrietamientos superficiales. Todas las superficies expuestas, incluyendo rebordes y las juntas que queden expuestas, deberán protegerse contra la evaporación de la humedad.

El aumento de la resistencia continuará con la edad mientras esté presente algo de cemento sin hidratar, a condición de que el concreto permanezca húmedo o tenga una humedad relativa superior a aproximadamente el 80 % y permanezca favorable la temperatura del concreto.

Si se vuelve a saturar el concreto luego de un período de secado, la hidratación se reanuda y la resistencia vuelve a aumentar. Sin embargo lo mejor es aplicar el curado húmedo al concreto de manera continúa desde el momento que se ha colocado hasta cuando ha alcanzado la calidad deseada debido a que el concreto es difícil de restaurar.

El concreto ni endurece ni se cura con el secado. El concreto (o de manera precisa el cemento en él contenido) requiere de humedad para hidratarse y endurecer. El secado del concreto únicamente está relacionado con la hidratación y el endurecimiento de manera indirecta. Al secarse el concreto deja de ganar resistencia; el hecho que esté seco no es indicación que haya experimentado la suficiente hidratación para lograr las propiedades físicas deseadas.

Tal como se mencionó el concreto debe seguir reteniendo suficiente humedad durante todo el período de curado para que el cemento pueda hidratarse. El concreto recién colado tiene agua abundante, pero a medida que el secado progresa desde la superficie hasta el interior el aumento de resistencia continuará a a cada profundidad únicamente, mientras la humedad relativa en ese punto se mantenga por encima del 80%.

Así mismo el concreto se contrae al secarse, del mismo modo que lo hacen la madera, el papel y la arcilla (aunque no tanto). La contracción por secado es una causa fundamental de agrietamiento, el ancho de las grietas es función del grado de secado.

La superficie del concreto se seca rápidamente en tanto el interior le lleva mucho más tiempo.

3.2.2.1 Métodos de curado

En este apartado se proporcionará una visión general de los diferentes métodos de curado ya que los procedimientos varían ampliamente dependiendo de las condiciones que prevalezcan en la obra y de la forma dimensiones y posición del elemento.

Se puede aplicar un curado húmedo manteniendo el concreto en contacto con una fuente de agua, esto se puede lograr inundando (encharcando), o cubriendo el concreto con arena, tierra, aserrín, o paja mojados o esteras de yute o algodón periódicamente mojadas. Naturalmente una provisión continua de agua es mas eficaz que una intermitente.

En caso de un elemento con una relación de superficie /volumen pequeña el curado puede mejorar engrasando o mojando las cimbras antes del colado o también durante el endurecimiento el concreto se debe envolver en hojas de polietileno o de algún material de recubrimiento

3.2 ¿Qué es la corrosión ?

La oxidación espontánea de los metales denominada corrosión representa un ataque destructivo de los mismos por el medio ambiente, a través de reacciones electroquímicas. Estas se presentan cuando el metal está en contacto con medios electrolíticos como agua, disoluciones salinas o simplemente la humedad de la atmósfera o de los suelos.

La corrosión es un proceso electroquímico que para que se lleve a cabo requiere de los siguientes elementos.

- 1) Ánodo
- 2) Cátodo
- 3) Conductor eléctrico
- 4) Conductor iónico

El ánodo es la superficie en la que tiene lugar la reacción de oxidación, al disolverse dicha superficie se liberan electrones, la oxidación o disolución del metal es posible debido a una diferencia de potencial entre el ánodo y la superficie que actúa como cátodo, de este modo el metal disuelto pasa a formar iones, los cuales pasan a través del electrólito y llegan hasta el cátodo. El cátodo es la superficie sobre la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con iones presentes en el electrólito efectuándose así la reacción de reducción.

El contacto eléctrico es una unión metálica entre el ánodo y el cátodo encargado de transportar los electrones generados en el ánodo hasta el cátodo.

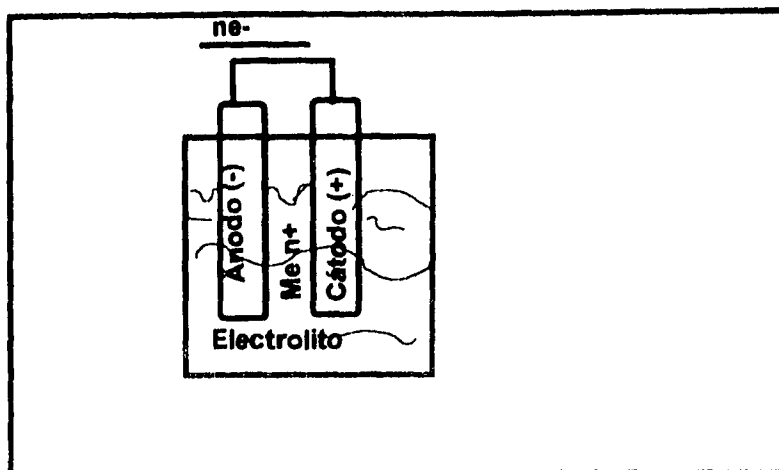


Figura 3.1 Celda de corrosión

Los procesos de corrosión no son sencillos pues en el curso de los mismos como ya se mencionó anteriormente tienen lugar dos reacciones simultáneas, la oxidación del metal y la reducción del oxidante, ambas sobre una misma superficie. En medio acuoso las reacciones son las indicadas en la figura 3.2 formando productos que no siempre constituyen una protección para el metal.

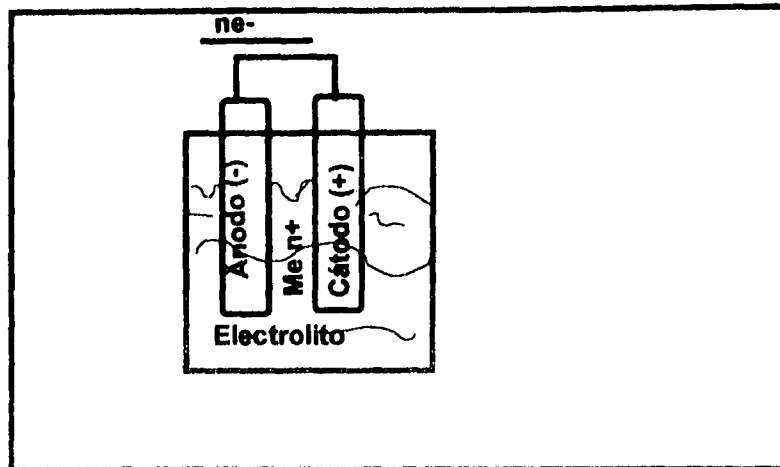


Figura 3.1 Celda de corrosión

Los procesos de corrosión no son sencillos pues en el curso de los mismos como ya se mencionó anteriormente tienen lugar dos reacciones simultáneas, la oxidación del metal y la reducción del oxidante, ambas sobre una misma superficie. En medio acuoso las reacciones son las indicadas en la figura 3.2 formando productos que no siempre constituyen una protección para el metal.

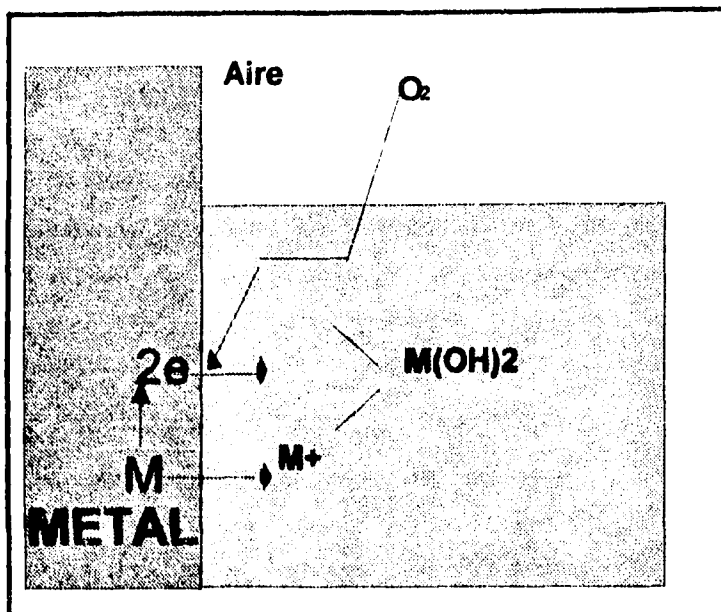


Figura 3.2 Modelo simplificado de corrosión

Este proceso está gobernado por la cinética de oxidación del metal y de la reducción del oxidante cuyas reacciones no es necesario que tengan lugar en el mismo punto de la superficie del metal. Ello supone el desplazamiento de los electrones antes de combinarse con el oxidante, de modo que los puntos donde se producen las reacciones elementales de oxidación y reducción pueden variar de posición sobre la superficie del metal y es posible que estos cambios de lugar controlen la cinética del proceso.

3.2.1 Formas de corrosión

La corrosión se manifiesta bajo formas muy diferentes según las características metalográficas, mecánicas o geométricas del metal y las condiciones del medio agresivo. Esta puede presentarse en toda la superficie del metal en forma de un ataque generalizado como en el caso de la corrosión atmosférica del acero, que puede ser uniforme o no uniforme según que se produzca con igual intensidad o no en toda la superficie.

Si la corrosión se presenta en zonas determinadas del metal, se tiene un ataque localizado que a veces tiende a profundizar muy rápidamente y puede tomar aspectos característicos distintos. La localización puede ser debida a factores externos, como el caso de la aireación diferencial, o la existencia de zonas de ataque preferente en la superficie del metal. En este último caso suele producirse un ataque selectivo bajo formas muy diversas de acuerdo con las características estructurales del metal.

Entre las formas de corrosión localizada destacan las picaduras las cuales consisten en un ataque profundo en zonas muy pequeñas. También aparecen picaduras sobre metales pasivos bajo determinadas condiciones como por ejemplo en presencia de iones cloruro. La picadura suele iniciarse en microheterogeneidades del metal tales como defectos de composición, imperfecciones geométricas, factores mecánicos o simplemente depósitos de polvo. [8].

3.3 Corrosión del acero de refuerzo

Como ya se mencionó anteriormente el ataque por corrosión en el acero de refuerzo es poco probable debido a la alta alcalinidad, pH entre 13 y 14, que

presenta el concreto dando así un estado de pasividad al acero. Cuando por cualquier circunstancia (carbonatación del cemento o presencia de cloruros, principalmente), la situación se altera y la pasividad desaparece, las estructuras se corroen mediante un mecanismo electroquímico con una velocidad que será función de las causas que han originado el fenómeno.

Existen dos diferentes configuraciones en las cuales el acero de refuerzo se puede corroer en estructuras de concreto. La primera es conocida como micropila de corrosión y ocurre cuando coexisten muy cerca un gran número de regiones anódicas y catódicas esto puede ocurrir cuando la capacidad de ataque de oxígeno es completamente uniforme y la despasivación es causada por la carbonatación o adición de cloruros . (figura 3.3a)

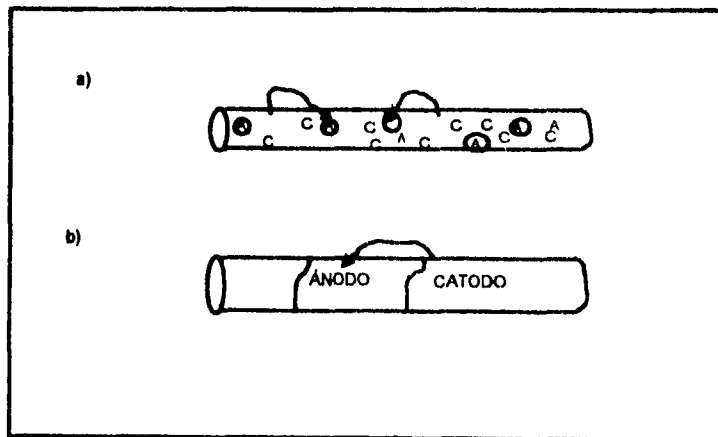


Figura 3.3 corrosión del acero de refuerzo
a) microcelda de corrosión b) macrocelda de corrosión

La otra forma es llamada macropila de corrosión (figura 3.3b) la cual ocurre cuando las regiones catódicas y anódicas se encuentran localizadas a grandes

distancias una de otra, éstas pueden ser de varios centímetros o hasta de varios metros. Esta macropila se forma generalmente cuando existe despasivación diferencial de la estructura, la cual está presente en estructuras marinas que se encuentran parcialmente sumergidas. La velocidad de corrosión de este proceso es aumentada debido a la despasivación diferencial de la estructura.

La facilidad de transferencia de iones entre las zonas catódicas y anódicas está determinada por la conductividad iónica del concreto, por lo cual la formación de macropilas sólo puede ocurrir a ciertos valores de alta conductividad.

En la práctica la corrosión del acero de refuerzo ocurre como formación de macro y micropilas. Cuanto menor sea la relación de áreas ánodo-cátodo mayor será el riesgo de una elevada velocidad de corrosión. Ciertos iones como cloruros, sulfuros y sulfatos pueden provocar una corrosión por picaduras, si se encuentran en el concreto por encima del límite que los hace agresivos a este medio específico.[3].

El concreto macroscópicamente es un medio de resistividad homogénea la cual varía considerablemente con el contenido de humedad, y es del orden de algunos Kohm-cm; mientras un concreto seco presenta valores típicos de aisladores eléctricos. y microscópicamente actúa como un electrolito no homogéneo. Este electrolito conduce la corriente eléctrica por medio de un flujo de iones ya que cualquier concreto húmedo contiene suficiente electrolito como para conducir una corriente capaz de causar corrosión. Mientras más seco esté un concreto menor será su conductividad

3.4 Mecanismos de corrosión en el acero de refuerzo

3.4.1 Carbonatación del concreto

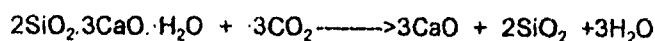
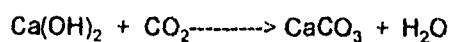
Como ya se mencionó anteriormente el concreto es un material que contiene en sus poros una solución acuosa de carácter fuertemente alcalino (pH

entre 13 y 14). Este elevado pH es el que garantiza la conservación del acero de las armaduras por tiempo indefinido mientras no cambien las condiciones de servicio. Además de esta protección de tipo electroquímico, el concreto es una barrera física que aísla el acero de la atmósfera y los posibles agentes agresivos. Aunque el agente más conocido que promueve la corrosión en las armaduras es el ión cloruro (del cual se hablará más adelante) existe otro mecanismo que preocupa y que es el responsable de la corrosión de estructuras situadas en ambientes industriales o con escaso espesor de recubrimiento. Este fenómeno es conocido como carbonatación debido a que el agente habitual que lo provoca es el CO₂ atmosférico, que reacciona con los constituyentes del concreto formando carbonato de calcio.

Cuando la humedad ambiental es suficiente, los poros del concreto están llenos por un líquido acuoso constituido principalmente por los iones Ca²⁺, Na⁺, K⁺ y SO₄²⁻. La cantidad relativa de cada una de ellos depende del tipo y proporción de cemento utilizado y de la relación agua cemento.

El proceso de carbonatación consiste en la reacción de los constituyentes ácidos del medio con la fase líquida intersticial saturada en hidróxido de calcio del concreto y con los compuestos hidratados del cemento en equilibrio con dicha fase líquida.

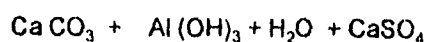
Venuat y Alexandre proponen para la carbonatación las principales reacciones:



dando lugar a los aluminatos:



y los sulfialuminatos, a las mismas sustancias más sulfato de cálcico.



Las características físicas del concreto como aislante están relacionadas con la estructura de red de poros (Fig 3.4a) que se genera debido al exceso de agua. La permeabilidad del hormigón a una determinada sustancia no depende sólo del tamaño y el número de poros sino que influyen en ella también fenómenos de adsorción, las reacciones químicas que pueden existir, etc.

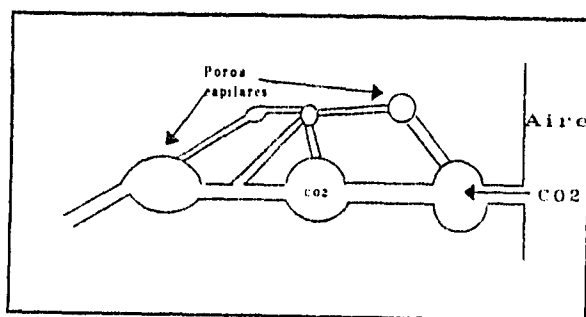


Figura 3.4. Esquema simplificado de poros del hormigón

En un concreto homogéneo y denso, el avance del frente de carbonatación suele producirse de una forma paralela a la superficie. Ahora bien, en un concreto poroso o mal compactado el avance del frente se produce de forma heterogénea con zonas de mayor penetración.

La despasivación de la estructura se debe principalmente por el descenso del pH a aproximadamente 9, que hace pasar al acero desde la zona de pasividad a la de corrosión que se produce en el proceso de carbonatación, esto se puede observar en la (Figura3.4.b)

El proceso de carbonatación es generalmente lento a causa del bajo contenido de CO_2 en la atmósfera de forma que en estructuras densas y bien ejecutadas sólo se hace patente después de años y decenios.

La práctica informa que en un ambiente interior seco no se producen, por lo regular, daños por corrosión aunque el recubrimiento de hormigón esté carbonatado. Los casos característicos de corrosión de las armaduras, con formación de una cantidad tal de productos expansivos que provocan el agrietamiento del concreto, suelen estar asociados a la carbonatación de concreto húmedo.

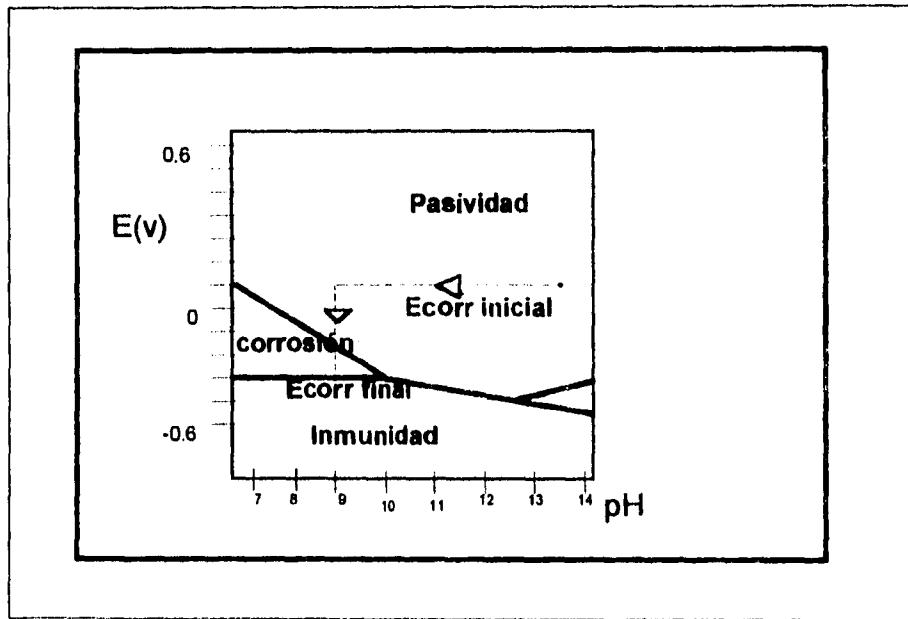
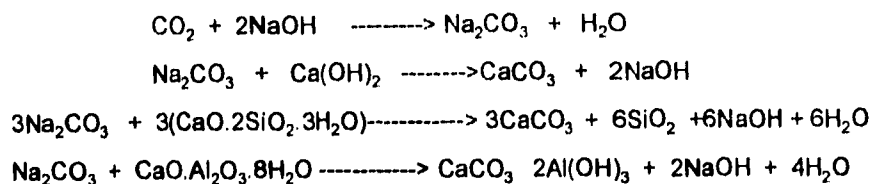


Figura 3.5 Diagrama de Pourbaix

La carbonatación supone por un lado la transformación de los hidróxidos de calcio, sódico y potásico en carbonatos y agua y por otro lado supone la incorporación de moléculas de CO_2 a las fases hidratadas del cemento para finalmente dar lugar a óxidos de silicio, aluminio y hierro junto con carbonato cálcico como productos finales de la descomposición de los silicatos, aluminatos y ferrialuminatos cálcicos hidratados.[1].

Las reacciones propuestas por Shiells son



Esta neutralización del concreto produce una transformación de su textura cristalina interna y en cuanto al riesgo de corrosión se refiere desencadena la despasivación de las armaduras y por tanto su corrosión generalizada.

3.4.1.1 Rapidez de carbonatación en concreto denso

La carbonatación es un fenómeno que progresa por difusión desde la superficie del concreto. El aire atmosférico penetra a través de los poros y el CO_2 contenido en él, reacciona con los distintos componentes líquidos y sólidos del material.

En general el proceso es lento porque la concentración habitual del CO_2 en la atmósfera es de 0.03% en volumen, sin embargo en atmósferas urbanas e industriales esta proporción puede ser mucho más elevada, conteniendo además el aire SO_2 que también neutraliza al concreto.

Las variables de las que depende la rapidez de carbonatación (según Andrade)[2] son:

a) dependientes del medio externo:

Contenido en componentes ácidos del medio (% CO_2 , % SO_2 etc)

Humedad ambiental

Temperatura

b) dependientes del propio hormigón:

Relación agua cemento

Proporción de cemento en el concreto

Tipo de cemento
 Compactación y curado del concreto
 Humedad contenida en los poros.

Vennuat también propone las variables, siguientes:

El estado de hidratación y la proporción de agua en el material en el momento de la carbonatación[1]

De las condiciones de tratamiento: humedad relativa, proporción del CO₂, temperatura y presión.

Dimensión de las piezas.

3.4.1.2 Proceso de corrosión en el concreto carbonatado

Cuando el frente de carbonatación alcanza la armadura, ésta se despasiva por efecto del descenso de pH que hace pasar el acero desde la zona de pasividad a la de corrosión tal como muestra la figura 3.4.1b.

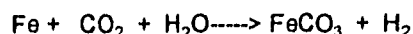
Esta variación del potencial sigue la ecuación de Nemst

$$E = E_0 + 0.059 \log H^+$$

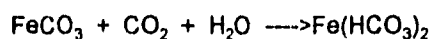
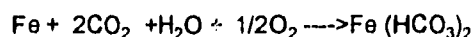
La simple desaparición de la capa pasiva no garantiza el mantenimiento de la elevada rapidez de corrosión, ya que un mínimo de humedad es necesario para que el proceso de corrosión se mantenga activo. Durante el proceso de carbonatación esta humedad es aportada por la que se genera durante el propio proceso. Como para que se produzca carbonatación, el intervalo de humedades óptimo está entre 50-80 % y para que exista corrosión activa la HR(humedad relativa) ha de ser superior a 80 %, es fácil deducir que la situación más agresiva resulta la intermitencia de periodos de humedad-sequedad.

Según Imre Biczók [14] puede producirse corrosión del acero debida a la acción del aire que penetra en los poros, suponiendo que existan simultáneamente agua y O₂. La oxidación del acero es un proceso lento que puede durar años. En

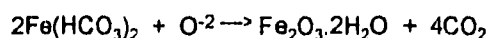
presencia de anhídrido carbónico puede observarse una intensa corrosión en los tubos de acero y otros elementos. La formación de la herrumbre tiene lugar según la pureza del hierro de acuerdo con las reacciones siguientes que se producen gradualmente con mayor o menor rapidez.



Esta reacción se efectúa con mayor rapidez cuando los iones H^+ liberados en el cátodo no se transforman en hidrógeno si no que debido a una polarización del cátodo (acción del oxígeno ionizado) pasan del estado iónico al del agua:



que por acción del oxígeno ionizado se oxida.



Con la formación de la herrumbre se da un aumento de volumen y por ende la capa de concreto adherida se desprende de la armadura oxidada, de forma que en algunos casos, en muy corto plazo armadura y concreto son destruidos a la par.

Debe notarse que la carbonatación no es la causa primaria de la oxidación, sino que la oxidación se produce por la penetración hasta la armadura del CO_2 , O_2 y humedad a través de las grietas y acumulaciones de grava de un concreto preparado incorrectamente.

Aunque el contenido de agua del hormigón alcanza valores superiores a 50-60 % la humedad relativa del aire, no corroe a un concreto bien elaborado pues la cal liberada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por la pasta endurecida del cemento evita la disolución anódica del hierro. [14].

3.4.1.3 Carbonatación y corrosión localizada en concreto fisurado

En un concreto denso, el avance del frente de carbonatación suele producirse de una forma paralela a la superficie. En un concreto poroso o mal compactado el

avance del frente se produce de forma heterogénea con zonas de mayor penetración.

También en las fisuras que se originan por las acciones mecánicas de servicio del concreto, se genera un avance localizado del frente de carbonatación, cuando el concreto está sometido a esfuerzos mecánicos esta carbonatación puede generar corrosión localizada cuya importancia dependerá de la calidad del espesor de recubrimiento más la anchura o número de fisuras.

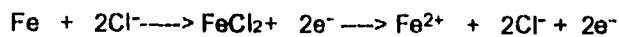
3.4.2 Otros mecanismos de corrosión: contaminación de cloruros y sulfatación.

Una causa muy frecuente de la pérdida de pasividad es debida a la penetración de iones agresivos, principalmente el ión cloruro hacia la intercara acero concreto. Los cloruros pueden ser introducidos en el concreto de dos formas:

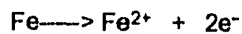
- Por medio de los ingredientes de mezclado.
- A través del medio ambiente que rodea la estructura.

Únicamente los cloruros libres que entran a través del ambiente son los que tiene efecto corrosivo. Por lo tanto el problema de la corrosión del acero de refuerzo por medio de contaminación de cloruros es por el ingreso de iones cloruro hacia la estructura del concreto a través del medio ambiente.

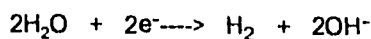
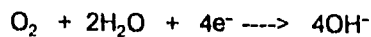
En presencia de iones cloruro, oxígeno y agua en concreto las reacciones anódica y catódica se pueden representar como:



La resultante de la ecuación anterior se representa como



Reacciones catódicas:

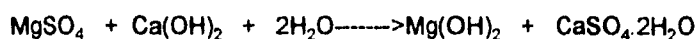


La reacción anódica no implica necesariamente la formación del FeCl_2 , ya que este es inestable, sino tan sólo como producto intermedio y así poder entender el mecanismo de ataque de los cloruros al hierro.

Sulfatación.

Los sulfatos presentes en el ambiente son conocidos como una causa de deterioración del concreto y corrosión del acero de refuerzo. Éstos reaccionan con el aluminato tricálcico y con la cal del cemento portland de los cementos.

El producto de reacción incrementa el volumen y causa una expansión y rompimiento de la matriz. Cuando el concreto está en contacto con soluciones de sulfato de magnesio el valor de pH decrece significativamente y causa corrosión generalizada. De acuerdo a la siguiente reacción existe un intercambio entre el ión calcio y el ion magnesio en el agua formando hidróxido de magnesio insoluble, con la reducción subsecuente de los iones oxhidrilo.



La formación de precipitados de hidróxido de magnesio causa la penetración de iones magnesio dentro del concreto los cuales son confinados en una zona delgada exterior cerca de la superficie.[29]

3.5 Métodos de evaluación de la corrosión en el acero de refuerzo.

3.5.1 Potencial de corrosión.

Cuando la rapidez total de la reacción de oxidación iguala la rapidez total de la reacción de reducción, tendremos el potencial en estado estable de la corrosión del acero. Este potencial característico es conocido como potencial mixto o potencial de corrosión y es generalmente denotado por E_{corr} por lo que las reacciones anódica y catódica se polarizan lejos de potenciales reversibles del ánodo y cátodo a partir de un potencial de corrosión.

Esencialmente el potencial de corrosión del acero de refuerzo es medido con un electrodo externo de referencia, obteniendo un gran número de lecturas sobre la superficie de la estructura de concreto.

Esta técnica no proporciona información sobre la rapidez de corrosión.

Tan sólo da el estado en el que se encuentra la varilla.

Potencial de corrosión referido al electrodo calomel saturado (ESC) (mV)	Probabilidad de corrosión en el acero de refuerzo en concreto (%).
Menos negativo a -278	5
-278 a -428	50
Más negativo a -428	95

Tabla 3.1.

Los intervalos de potenciales de corrosión señalados en este documento de la ASTM, norma ASTM C876-87 [4] fueron basados en pruebas de laboratorio, de muestras de concreto reforzado bajo condiciones cíclicas de húmedación y secado.

Hasson [13] explicó que la conservación de la capa de óxido pasivada en la superficie del acero requiere de un pH elevado y acceso de oxígeno. Incrementando el bloqueo de la difusión del oxígeno al acero de refuerzo en condiciones de humedad y concentración de Cl⁻, la capa pasiva existente en la superficie del metal llega a ser inestable y a veces es eliminada. Como resultado de lo anterior, el potencial de corrosión cambia en dirección negativa aún cuando la rapidez de corrosión sea lenta bajo pequeñas concentraciones de oxígeno. De otro modo si el concreto es desecado, el potencial de corrosión será más positivo por la facilidad de acceso de oxígeno a pesar de la concentración de cloruros en la interfase solución-metal. Sin embargo la rapidez de corrosión está limitada por

la disponibilidad de agua que se requiere para el transporte de los iones cargados dentro del concreto.

3.5.2 Impedancia electroquímica

El método de impedancia faradaica se basa en la impedancia que presenta la reacción de electrodo a la señal de corriente alterna impuesta [8].

El objetivo del método es determinar la impedancia faradaica y su tratamiento matemático es relativamente sencillo. Si por el electrodo pasa una corriente I de amplitud I_m expresada por la relación

$$I = I_m \sin(\omega t)$$

para una impedancia Z determinada se tiene

$$V = V_m \sin(\omega t - \Phi)$$

donde V_m es la amplitud y Φ es la diferencia de fase (ángulo de fase). Definiendo así la impedancia como un vector de módulo

$$Z = V_m / I_m$$

y argumento la ecuación anterior se puede escribir:

$$V = I_m Z [\sin(\omega t) \cos \Phi - \cos(\omega t) \sin \Phi]$$

$$= I_m [Z' \sin(\omega t) - Z'' \cos(\omega t)]$$

$$Z' = [Z] \cos \Phi$$

$$Z'' = [Z] \sin \Phi$$

son los dos componentes del vector impedancia.

Para analizar los datos de impedancia se suele representar el componente Z'' frente al componente Z' para los distintos valores de frecuencia. De este modo se

obtiene un gráfico del componente real-resistencia en función del componente imaginario-capacidad en el plano complejo tal como muestra la siguiente figura:

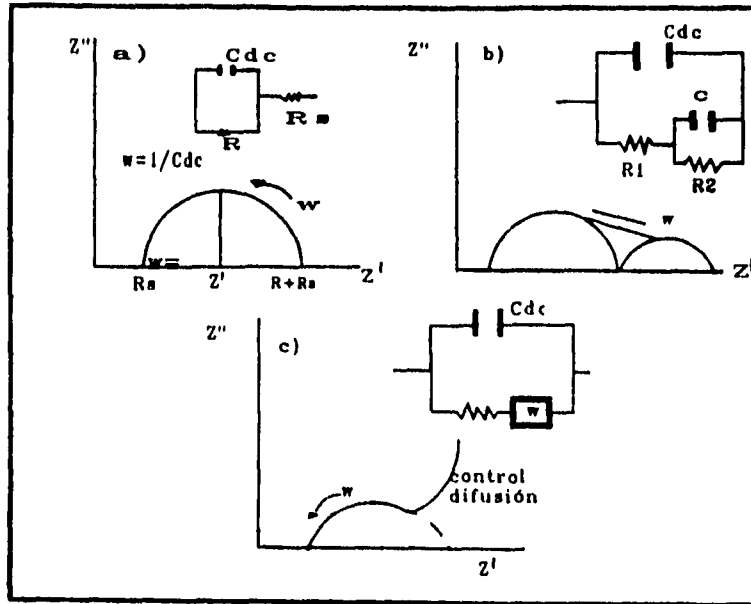


Figura 3.6 Representación de los componentes de la impedancia en el plano complejo para varios tipos de procesos

Los procesos sencillos de transferencia de carga dan una semicircunferencia sobre el eje de la resistencia (figura 3.6a) mientras los procesos más complicados presentan dos o más semicircunferencias (b); en el límite frecuencia alta, la intersección de la curva con el eje Z' corresponde al valor de la resistencia de la disolución R_s y el centro de la semicircunferencia está situado a una distancia $R_s + R_{tc}/2$, es decir, el diámetro de la circunferencia es igual a la resistencia a la transferencia de carga. Luego, en el máximo de la

semicircunferencia $1/\omega C_{dc}$ es igual a R_{tc} , y permite calcular la capacidad de la doble capa. Cuando la reacción está controlada por transferencia de carga y por difusión aparece una impedancia de Warburg. En este caso, a frecuencias bajas se origina una línea recta de pendiente unidad (c).

El objetivo de esta técnica como se mencionó anteriormente es medir la impedancia Z como función de la frecuencia para derivar la velocidad de corrosión o un mecanismo de información de los valores obtenidos.

El uso de circuitos análogos simples para modelar la respuesta es uno de los métodos para llevar a cabo esta meta.

La señal enviada debe ser suficientemente pequeña (10 mv) para no alterar el sistema, entonces la respuesta medida puede ser modelable por un orden lineal de resistores capacitores e inductores.

Resistor	$Z = R$
Capacitor	$Z = 1/(j\omega C) = 1/2\pi fC$
inductor	$Z = j\omega L = 2\pi fL$

La resistencia es la contribución real independiente de la frecuencia mientras los capacitores e inductores tienen una contribución netamente imaginarias.

La utilidad de este método para medir velocidad de corrosión en sistemas complicados se puede considerar para el caso en el que hay considerable capacidad eléctrica intersticial y resistencia al electrolito (concreto)

Para la interpretación de los datos experimentales se suele asignar circuitos eléctricos equivalentes, los cuales son una combinación de elementos del circuito que se comportan de manera similar al del electrodo.

Los principales componentes de estos circuitos eléctricos se refieren a resistencias, las cuales pretenden simular la resistencia de la capa pasiva, proceso de difusión, poros, etc. Los capacitores intentan simular la intercara metal-electrólito, los cuales se comportan de una manera similar en cuanto a que ambos pueden acumular un cierto valor de carga. Este mecanismo es complejo y puede involucrar, por ejemplo, reorientación de moléculas polares, adsorción de sustancias, etc.[21].

La complejidad que posee el sistema acero-concreto es un gran desafío para desarrollar un modelo entendible de polarización para la determinación de velocidad de corrosión. La naturaleza de la impedancia de los fenómenos que ocurren en la intercara acero-concreto no es muy entendida actualmente.

La corrosión del acero en concreto fue inicialmente modelada con un circuito de Randles. Sin embargo, existe otro modelo para el acero en concreto que contiene elementos de difusión, este ha sido propuesto por Mc Donald[18]:

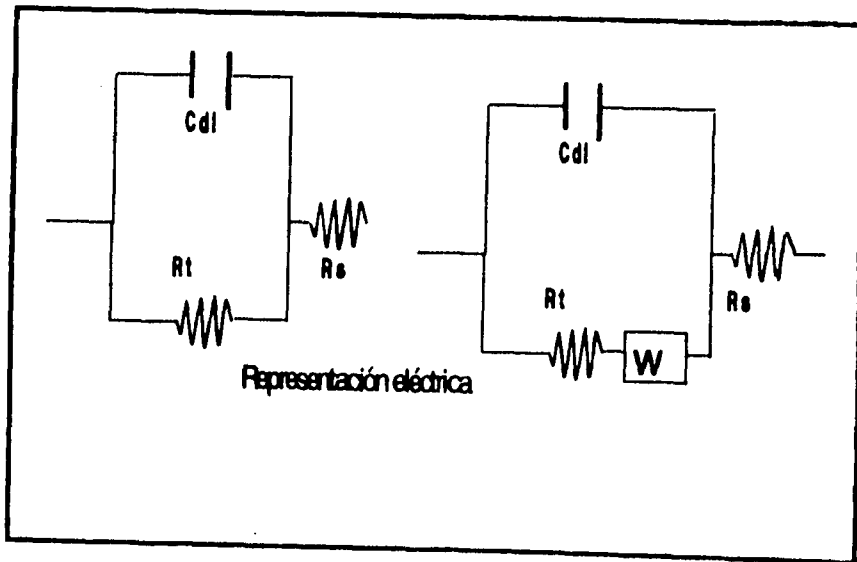


Figura 3.7 Circuitos equivalentes utilizados en sistemas acero-concreto

El circuito más sencillo para simular un proceso eléctrico es el propuesto por Randles el cual ha sido muy utilizado para caracterizar muchos procesos electroquímicos. El significado de cada uno de sus elementos es de gran importancia para iniciar una investigación del comportamiento del acero-concreto.

La resistencia R_s representa a la solución y a la capa de productos de corrosión, la combinación del resistor R_t , y el capacitor C_{dl} representa la intercara de corrosión. C_{dl} intenta simular la doble capa electroquímica metal-solución y R_t es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última magnitud determina la rapidez de corrosión de manera indirecta (ya que la rapidez de corrosión es directamente proporcional a la resistencia a la transferencia de carga) como una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie. En el segundo circuito se introduce un elemento W el cual no tiene interpretación eléctrica pero si electroquímica, determina que existen fenómenos de difusión los cuales pueden deberse a la difusión de iones hacia la varilla o a los productos de formación como puede ser $Fe_2 O_3$, el cual difunde de la interfase al concreto.

Los resultados obtenidos con esta técnica se presentan en diagramas de Nyquist, Bode y Ángulo de fase .

La gran mayoría de los resultados experimentales son analizados por medio de los diagramas de Nyquist (Z' vs Z'') argumentando que tienen mayor sensibilidad para seguir el comportamiento de los parámetros involucrados.[18]

Los diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs $\log f$) no son tan utilizados como los de Nyquist, en estos se distingue más claramente las regiones resistivas y capacitivas además de que nos muestran los cambios de comportamiento a bajas y altas frecuencias.

Los diagramas de Ángulo de fase representan la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo de la frecuencia obteniéndose una curva de máximos que indican la presencia de inductancias y mínimos de capacitancias.

Los diagramas de Nyquist muestran fenómenos involucrados tales como la difusión de especies iónicas. La principal desventaja del diagrama de Nyquist es

que no se puede observar las diferencias en el comportamiento a los distintos valores de frecuencia además que ni las más bajas frecuencias definidas en el equipo son suficientes para definir el semicírculo y entonces se recurre a su extrapolación para su definición a pesar de que en la gran mayoría no son semicírculos exactos.

CAPÍTULO 4.

4. TÉCNICA EXPERIMENTAL

4.1. Metodología y condiciones experimentales.

Para este estudio se requirieron 12 probetas de acero de refuerzo embebidas en concreto las cuales se elaboraron de la siguiente manera:

Se utilizó una relación de agua/cemento de 0.5 para la preparación del concreto utilizando en la mezcla total, tres partes de arena por una de cemento.

Los cilindros utilizados se hicieron de las siguientes medidas: 9 cm. de largo por 2.5 cm. de diámetro, las varillas utilizadas son las comunes en construcciones que normalmente son de hierro dulce (hipoeutectoide tipo perlítico con un contenido en Fe de 98%).

Las probetas se dejaron fraguar durante 6 hrs para después ser curadas en agua y agua con CO₂ durante 28 días (primera etapa) y después ser llevadas a tres diferentes medios de exposición (Agua, Atmósfera natural, y CO₂) (segunda etapa).

Para el curado del concreto se requirió introducir las probetas en frascos con agua. Para estudiar el fenómeno de carbonatación en la etapa de curado, a 6 de las probetas se les burbujó CO₂ disolviendo un alkazeizer en agua como muestra

la figura 4.1. Las 6 probetas restantes se curaron solamente en agua.

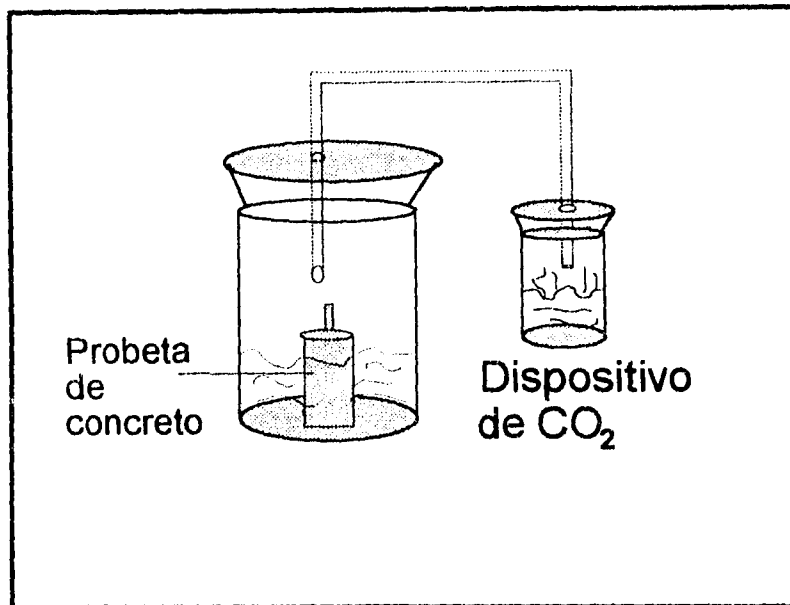


Figura 4.1. Equipo utilizado para la carbonatación de las probetas

Para el estudio de este trabajo se utilizaron tres técnicas experimentales las cuales se mencionarán a continuación:

Medida de potencial de corrosión, el cual como ya se mencionó anteriormente da una idea de la condición del acero de refuerzo embebido en concreto

Determinación del frente de carbonatación mediante indicadores tales como la fenolftaleína y la timolftaleína, esta técnica aunque aún no está normalizada da una idea del pH del concreto.

Técnica de impedancia electroquímica la cual permite conocer parámetros como resistencia del concreto, capacitancia de la película pasivante, y resistencia a la transferencia de carga

Para la medición de potencial de corrosión durante la primera etapa se utilizó un multímetro de alta impedancia y un electrodo de referencia de calomel saturado con el arreglo mostrado en la siguiente figura:

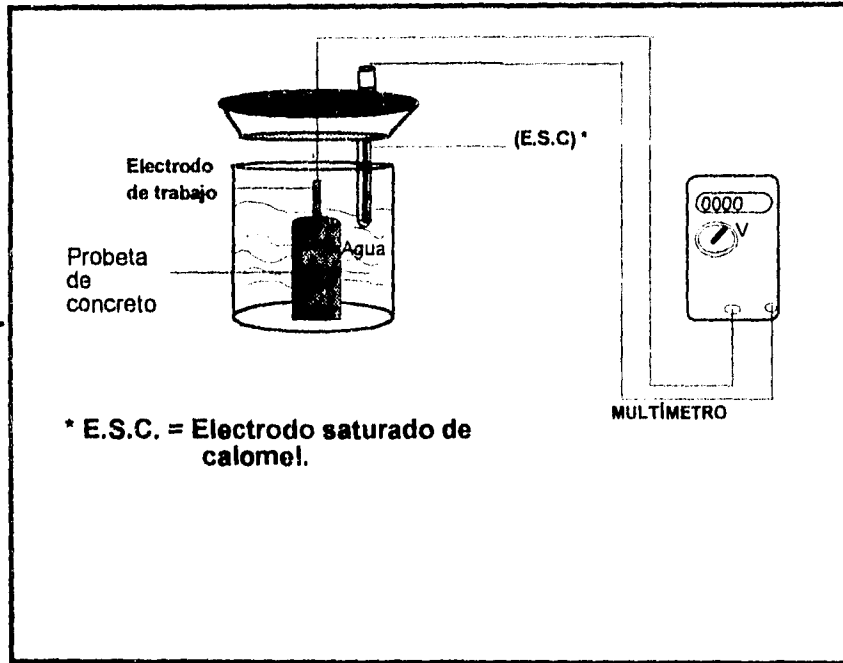


Figura 4.2 Equipo utilizado para la medición de potencial.

Después de la etapa de curado las muestras se llevaron a los tres diferentes medios como se puede observar en la siguiente tabla:

Curado en Agua	Curado en CO ₂	Curado en agua	Curado en CO ₂	Curado en agua	Curado en CO ₂
Medio de exposición: Agua		Medio de exposición CO ₂		Medio de exposición: Atm.Nat.	

En esta segunda etapa de trabajo se realizaron las siguientes mediciones:

- Potencial de corrosión
- Prueba de fenoltaleína
- Método de espectroscopía de impedancia electroquímica

Para el estudio de la velocidad de corrosión por el método de EIS (espectroscopía de impedancia electroquímica) se utilizó el siguiente equipo:

- ◆ Un analizador digital de respuesta de frecuencia para obtener los diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase.
- ◆ Una computadora en la cual se rescataron los resultados obtenidos por medio de un software cuyo nombre comercial es SHEILA (desarrollado por UMIST).
- ◆ Una resistencia de 10 kohms

La siguiente figura muestra el analizador de frecuencia:

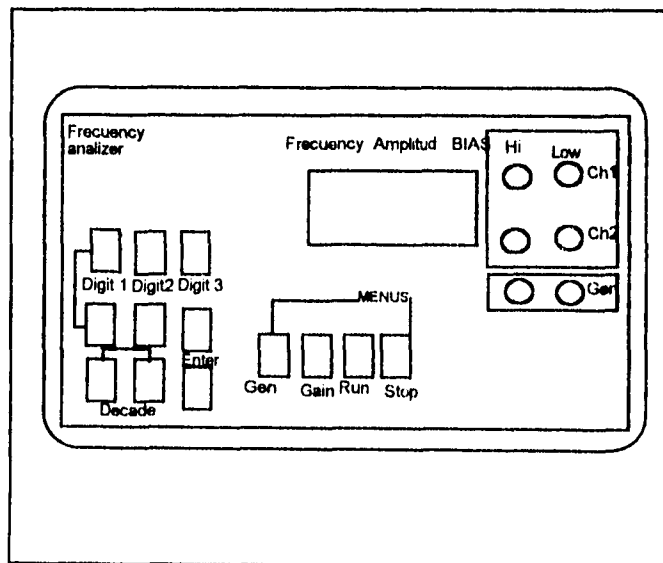


Figura 4.3 Analizador de frecuencia.

Las conexiones del equipo para las mediciones de impedancia se muestra a continuación:

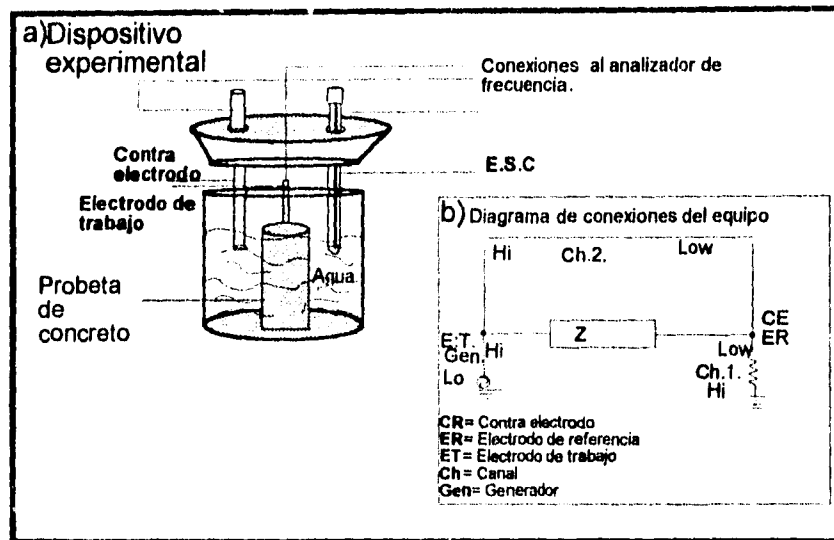


Figura 4.4 Sistema utilizado para medición de impedancia (a) sistema electroquímico (b) diagrama de conexiones.

La amplitud de la señal excitadora fué de 10 mV (ésta debe ser pequeña para que la perturbación sea mínima pero suficientemente grande para que la respuesta sea captada por la sensibilidad del equipo) en un barrido de 10kHz a 100 mHz con 30 puntos por corrida.

Para asegurar que el potencial de reposo no cambió, se hizo medición de potencial de corrosión al principio de la prueba y al final.

4.2 Procedimiento experimental.

Básicamente para llevar a cabo el estudio de la carbonatación en cada probeta se realizaron los siguientes pasos:

1. Medir potencial como muestra la figura 4.2

2. Conectar el sistema electroquímico con el equipo de impedancia como muestra la figura 4.4.
3. Suministrar las condiciones experimentales necesarias al equipo (las cuales ya han sido especificadas anteriormente), al igual que los datos requeridos por la computadora para capturar los resultados de la prueba y almacenarlos en un archivo.
4. Iniciar la prueba de EIS simultáneamente en la computadora y el analizador de frecuencia para la captura de datos.
5. Hacer una segunda medición de potencial para verificar que el sistema no haya sido perturbado.

CAPÍTULO 5.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 Prueba de fenolftaleína

De la prueba de Fenolftaleína hecha a las probetas se encontró que:

En el primer día de curado del concreto, se observó el vire de la fenolftaleína de rosa a incoloro, en la superficie de las probetas curadas en agua con CO₂.

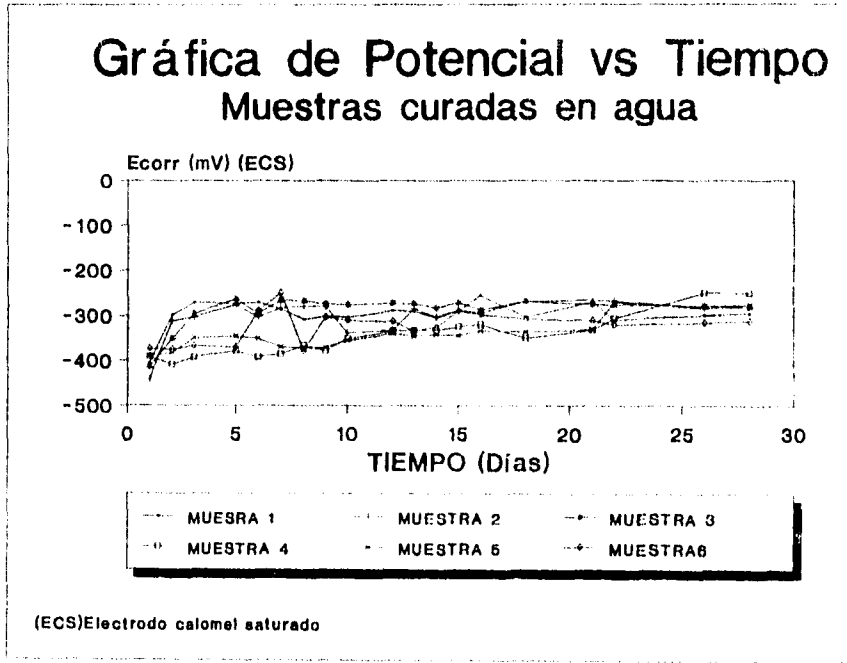
En el segundo día de curado las probetas curadas en CO₂ presentaron un precipitado blanco esto se debe a que superficialmente se carbonataron las probetas formando carbonatos. El vire de la fenolftalina de rojo a incoloro se presentó superficialmente para las probetas curadas en CO₂.

En el día 60 se les realizaron incisiones a las probetas curadas en CO₂ y a las curadas en agua en medio CO₂ hasta llegar a la varilla y presentaron el cambio de coloración de rojo a incoloro.

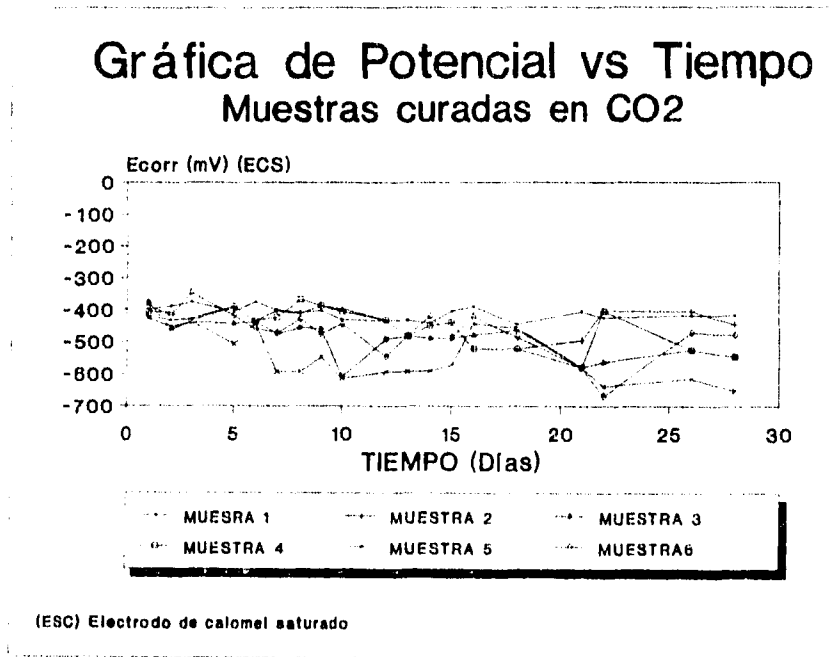
5.2 Resultados de potencial.

Los resultados de potencial de corrosión medidos a 12 probetas durante la etapa de curado (28 Días), se presentan en una gráfica de E_{corr} (ECS) vs Tiempo. Gráfica 5.1a Curadas en agua (6 probetas) y 5.2b Curadas en CO₂ (6 probetas). Los intervalos de E_{corr} encontrados para las probetas curadas en CO₂ se encuentran entre -0.350 a -0.600 V vs ECS mientras que los valores encontrados para las probetas curadas en agua se encuentran entre -0.280 a -0.315 V vs ECS.

Gráfica 5.1 a



Gráfica 5.1b

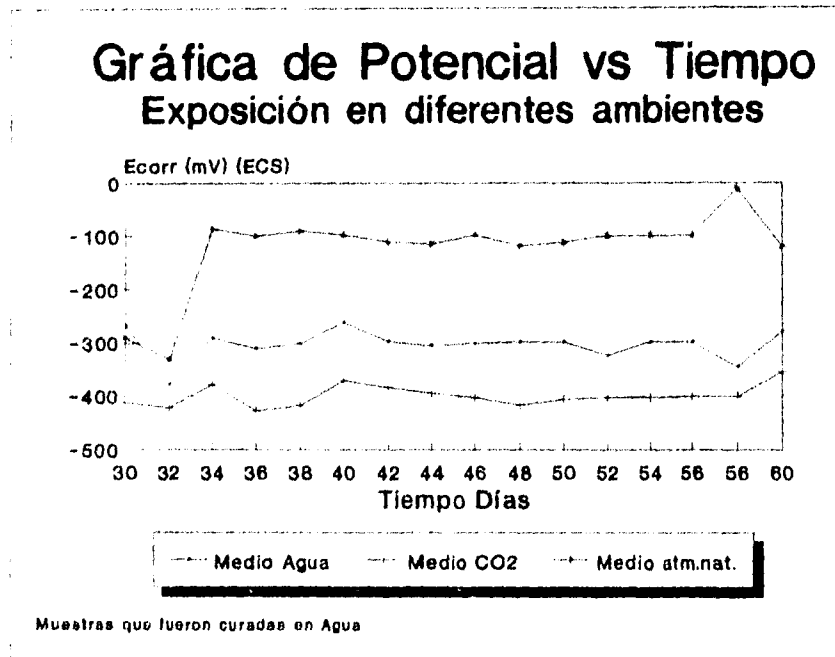


Los resultados obtenidos de E_{corr} medidos durante la etapa de exposición se presentan en seguida en las gráficas (5.2 a y 5.2b).

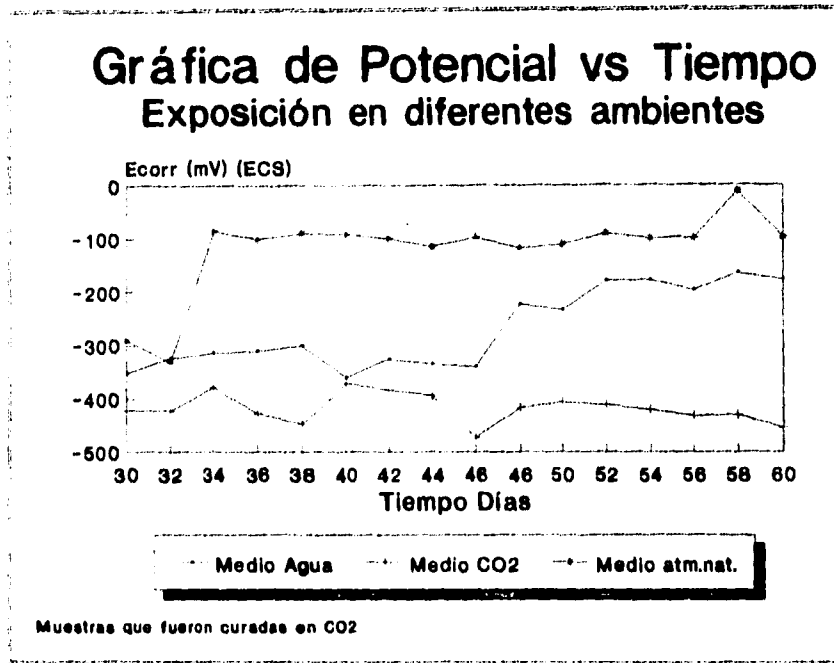
Los intervalos de E_{corr} para las muestras expuestas en atmósfera natural que fueron curadas en agua se encuentran entre -0.090 a -0.110 V vs ECS. mientras las expuestas en agua y CO_2 se encuentran entre (-0.280 a -0.350 y -0.300 a -0.400 V vs ECS), respectivamente.

Para las muestras que fueron curadas en CO_2 y expuestas en atmósfera natural los intervalos se encuentran entre -0.090- 0.100 V vs ECS mientras que para las curadas en agua y CO_2 se encuentran entre (-0.300 a 0.400 y -0.350 - -0.500 V vs ECS), respectivamente.

Gráfica 5.2a



Gráfica 5.2b

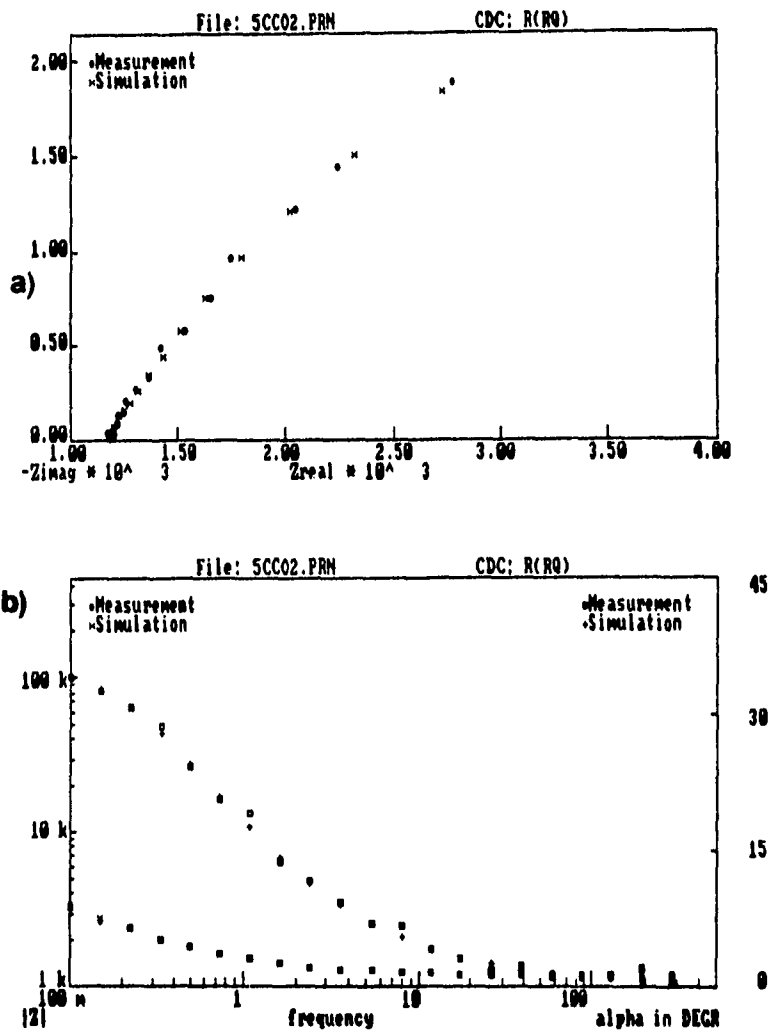


5.3 Resultados de impedancia

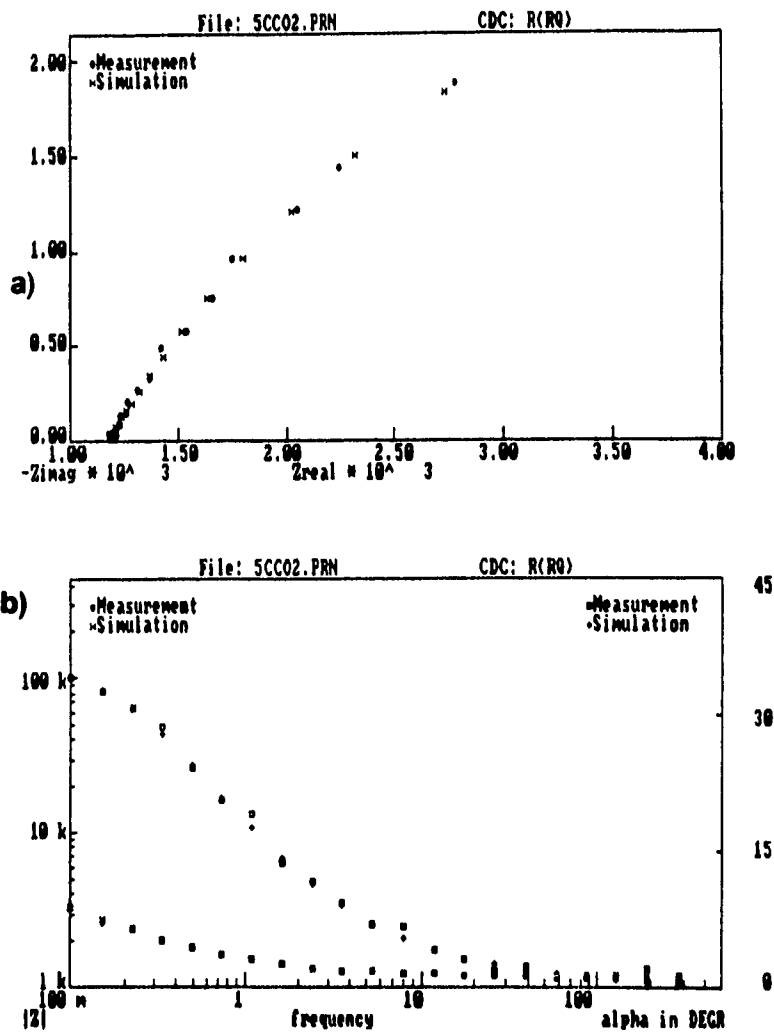
Los resultados obtenidos con la técnica de impedancia electroquímica para las diferentes condiciones se presentan en las siguientes gráficas 5.3 a la 5.19 (Nyquist, Bode y de Ángulo de fase).

En estos diagramas se puede observar que en los primeros días se presenta una tendencia no definida de impedancia a altas frecuencias.

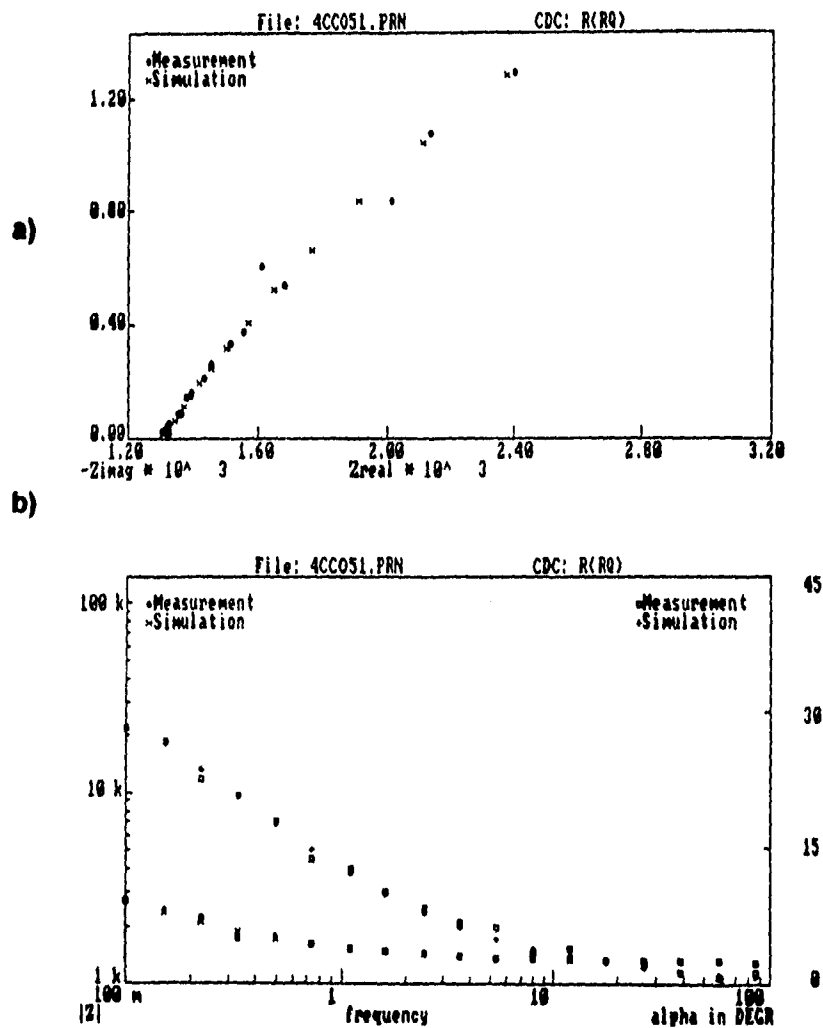
En algunos diagramas se puede observar la tendencia a formar un semicírculo como por ejemplo en los diagramas 5.3, 5.4, 5.5. mientras que en otros se ve que primero se forma un semicírculo y después una línea recta como por ejemplo el diagrama 5.17.



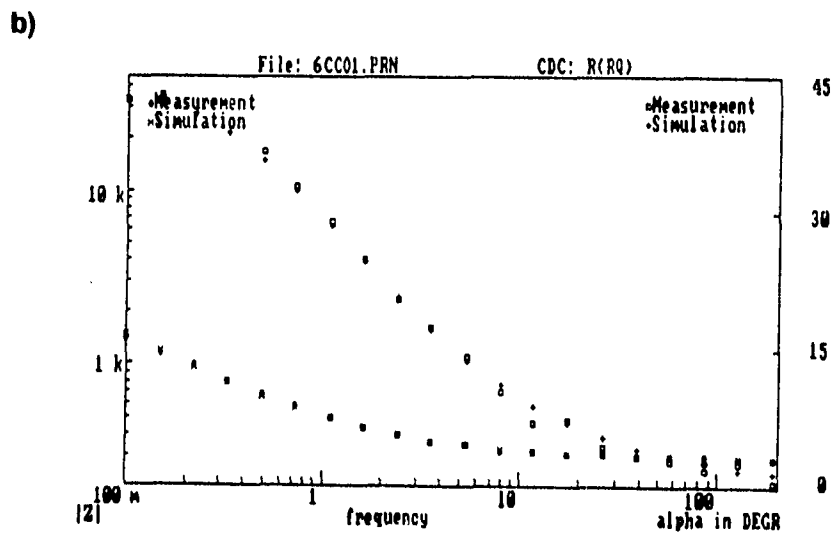
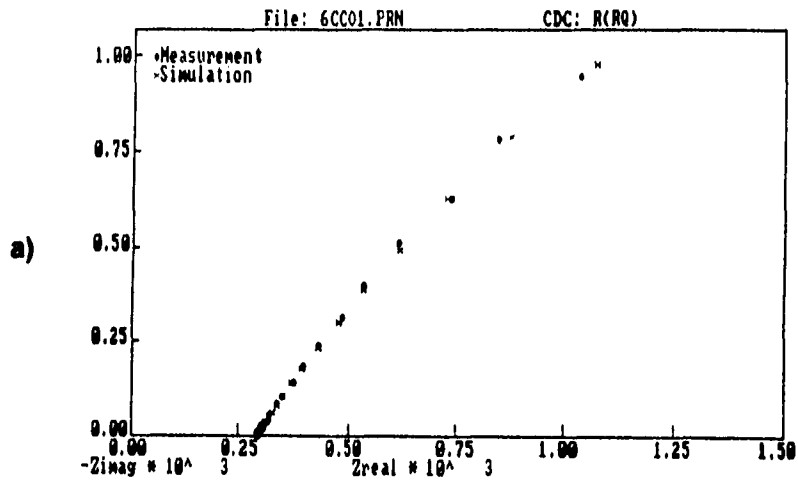
Gráfica 5.3 Muestra curada en CO₂ y expuesta en CO₂. Día 1
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



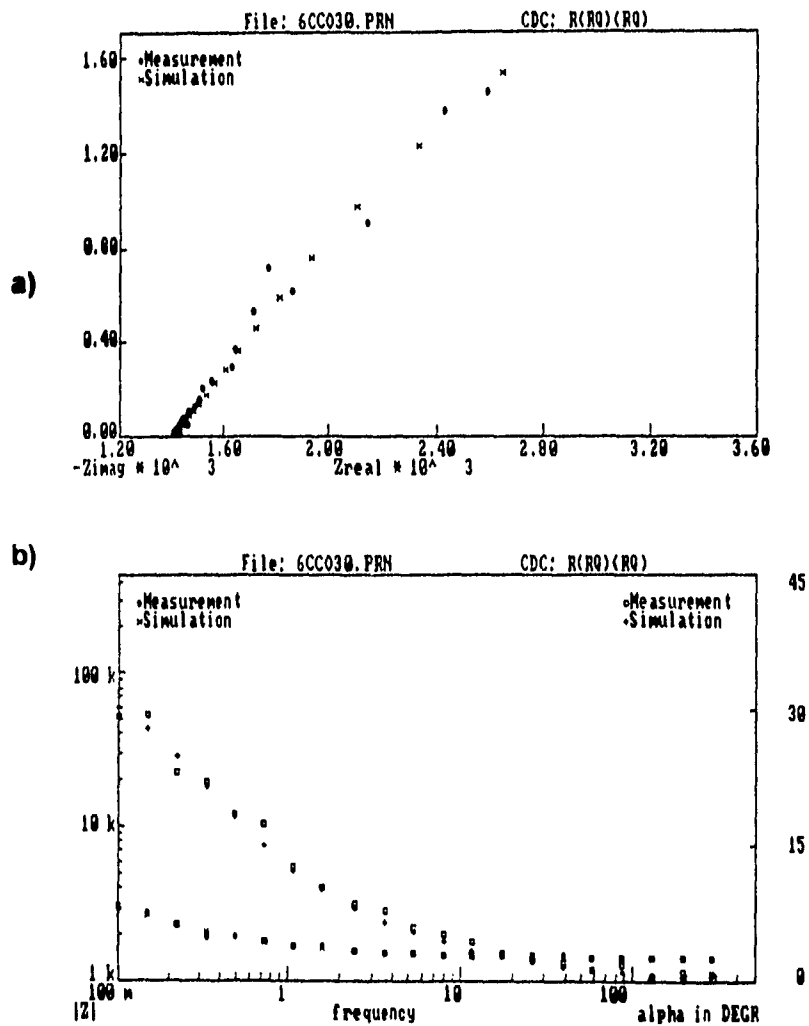
Gráfica 5.3 Muestra curada en CO₂ y expuesta en CO₂. Día 1
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



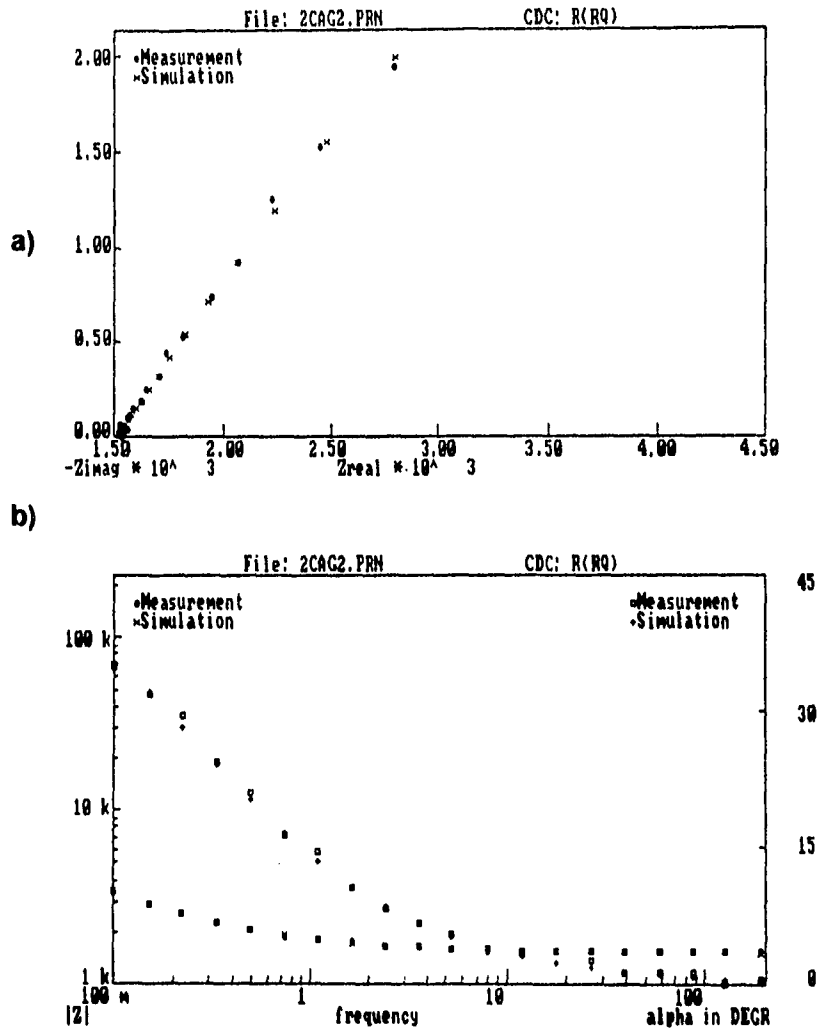
Gráfica 5.4 Muestra curada en CO₂ y expuesta en CO₂. Día 60
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



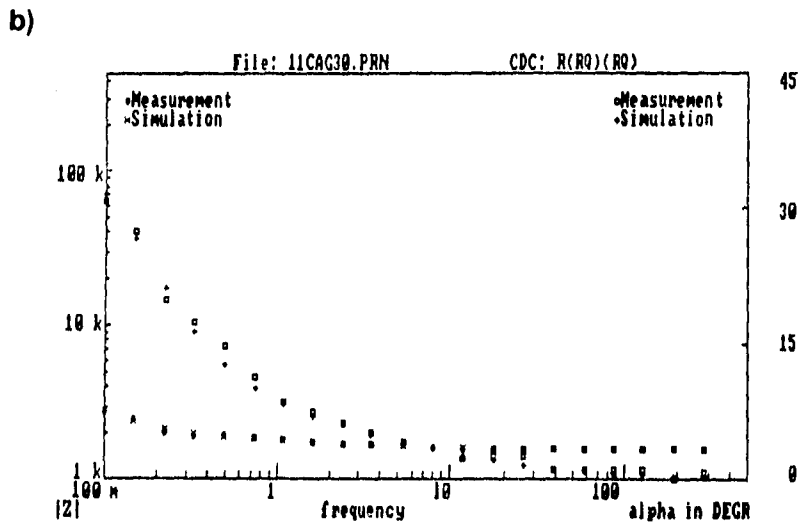
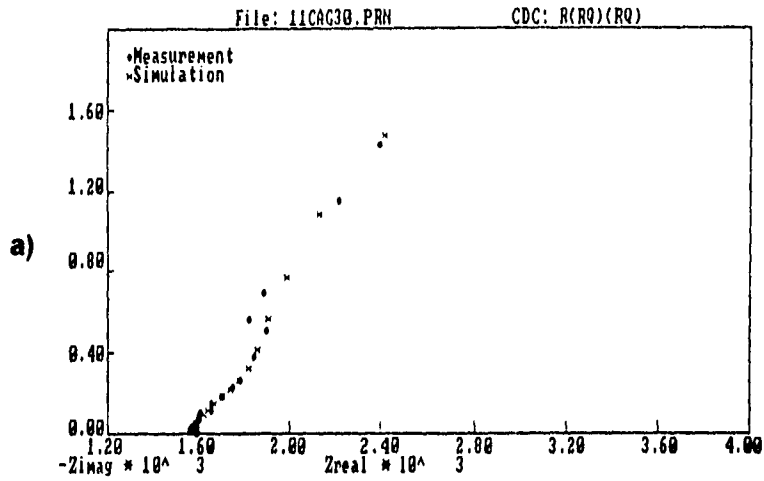
Gráfica 5.5 Muestra curada en agua y expuesta en CO₂. Día 1
a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode y ángulo de fase



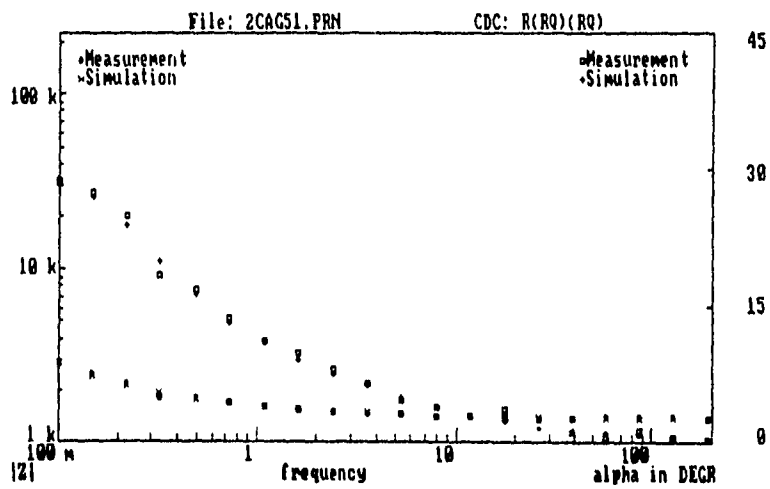
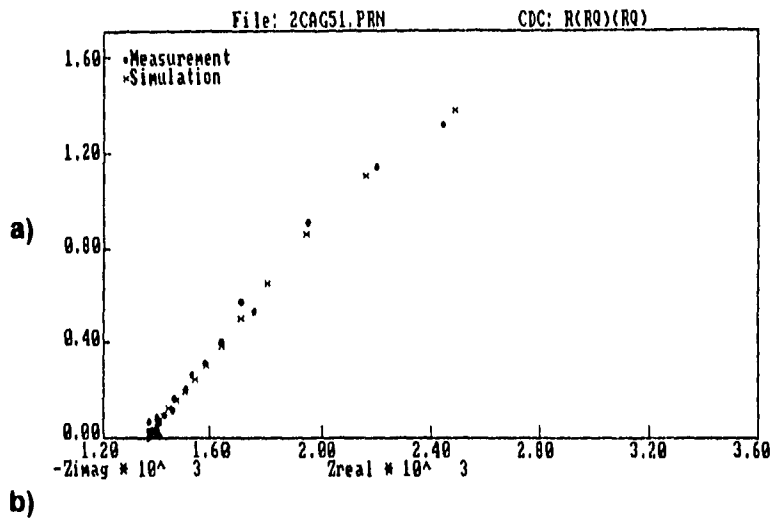
Gráfica 5.6 Muestra curada en agua y expuesta en CO₂. Día 30
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



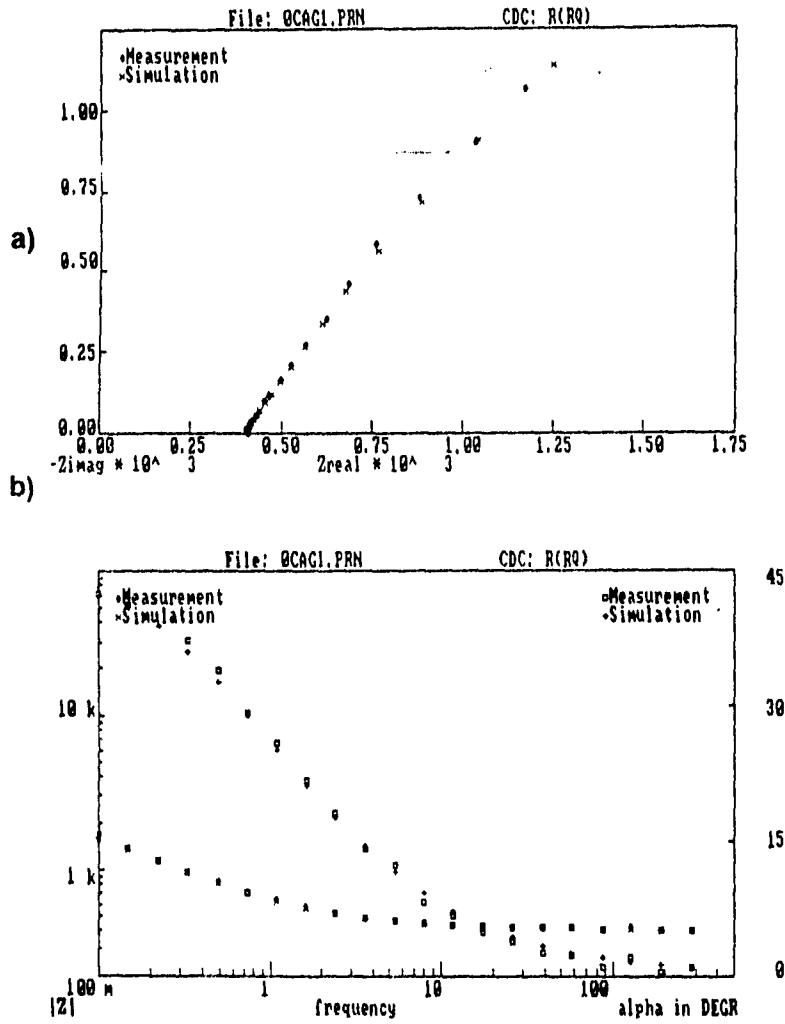
Gráfica 5.7 Muestra curada en agua y expuesta en agua Día 1
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



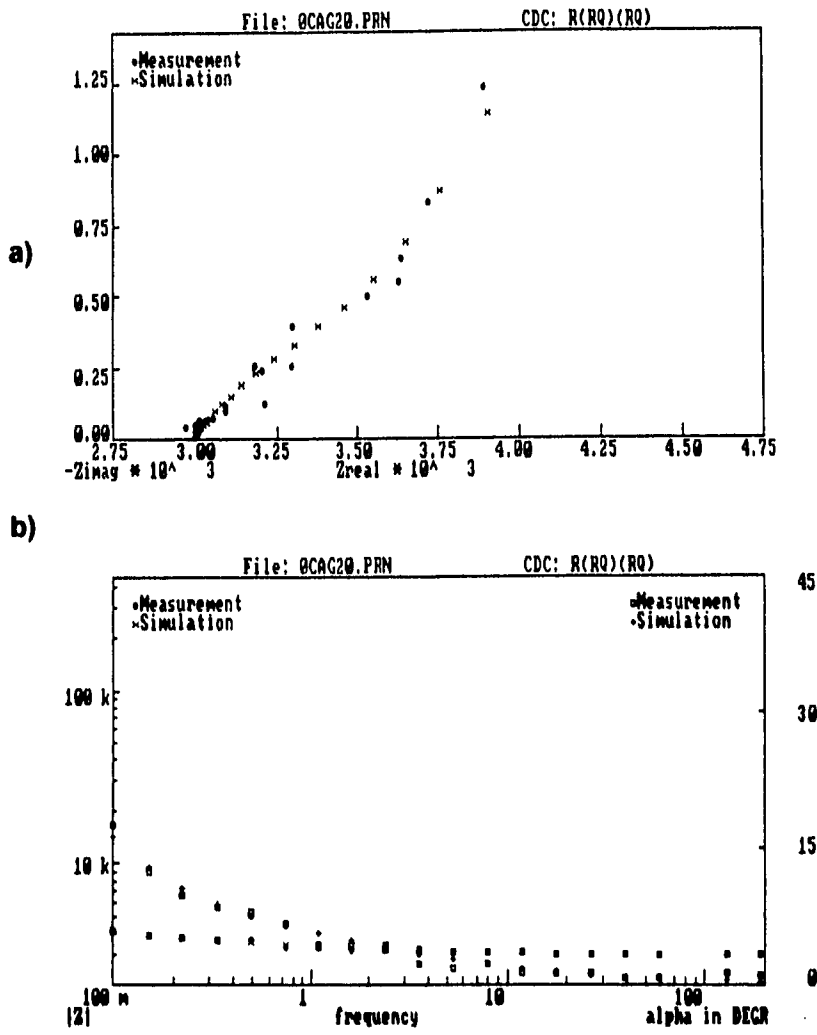
Gráfica 5.8 Muestra curada en agua y expuesta en agua . Día 30
 a) Diagrama de Nyquist , b) Diagrama de bode y ángulo de fase



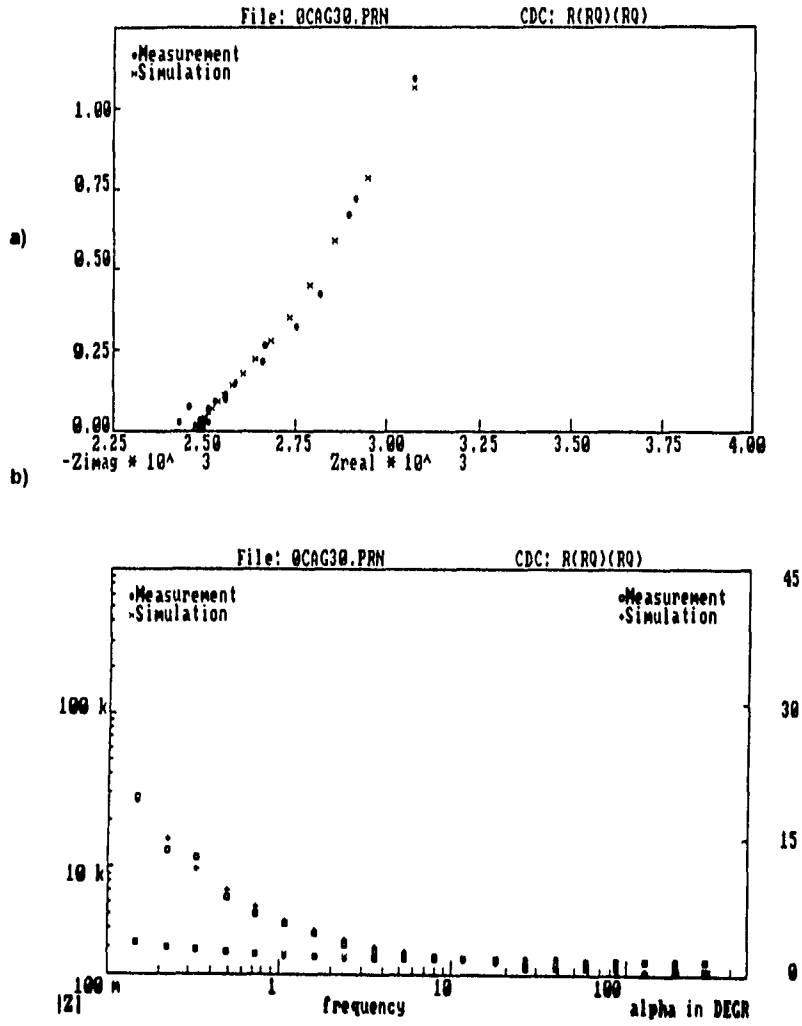
Gráfica 5.9 Muestra curada en agua y expuesta en agua. Día 60
a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



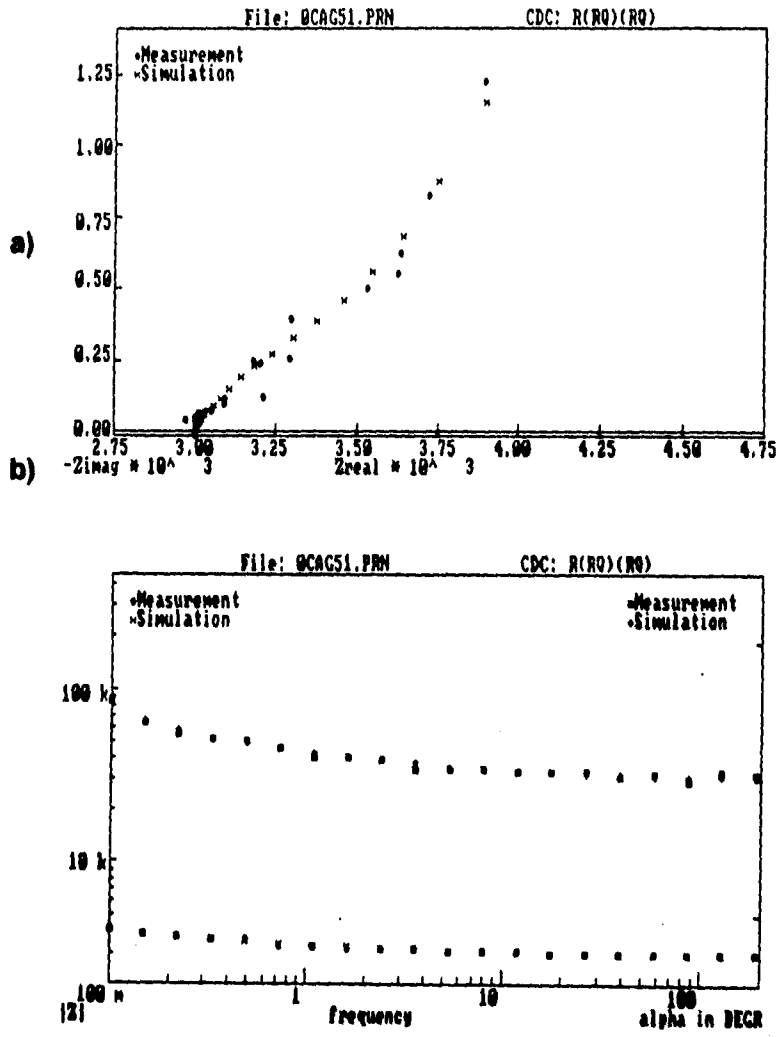
Gráfica 5.10 Muestra curada en CO₂ y expuesta en agua. Día 1
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



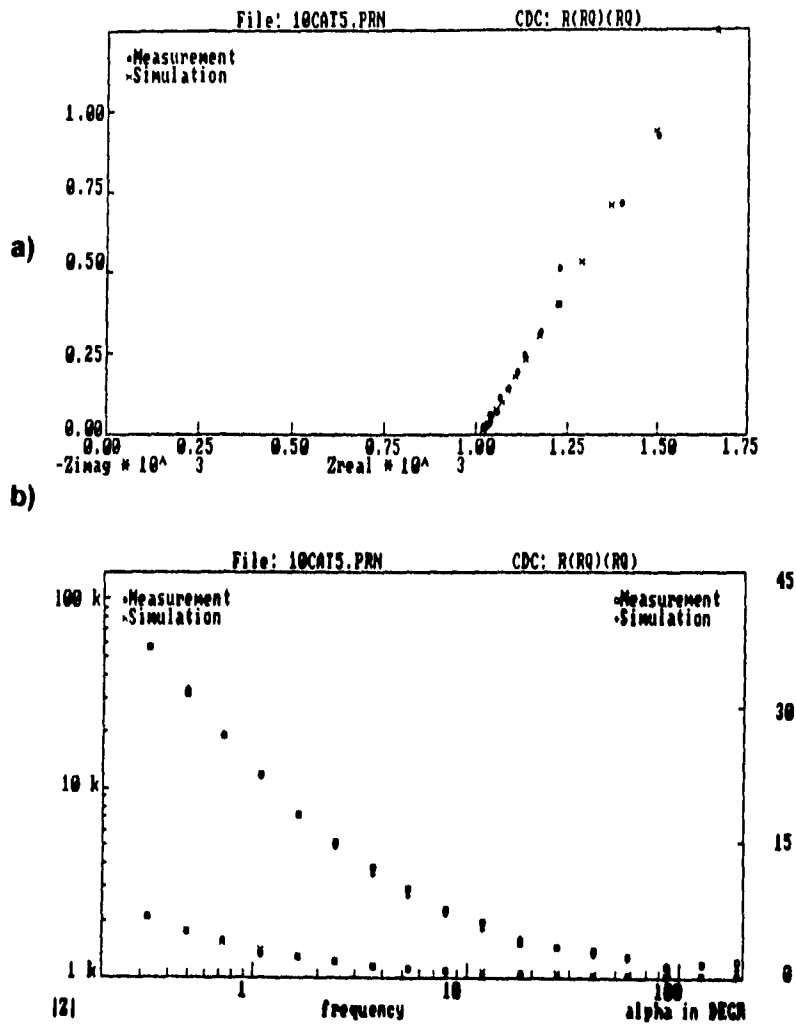
Gráfica 5.11 Muestra curada en CO₂ y expuesta en agua. Día 20
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode y ángulo de fase



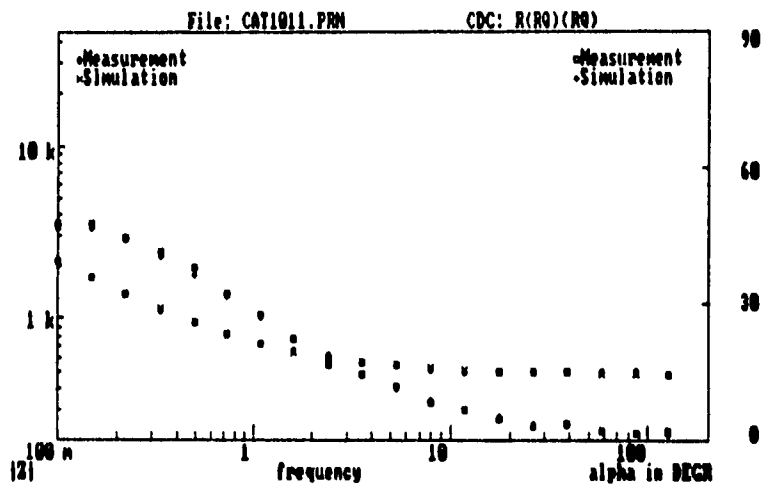
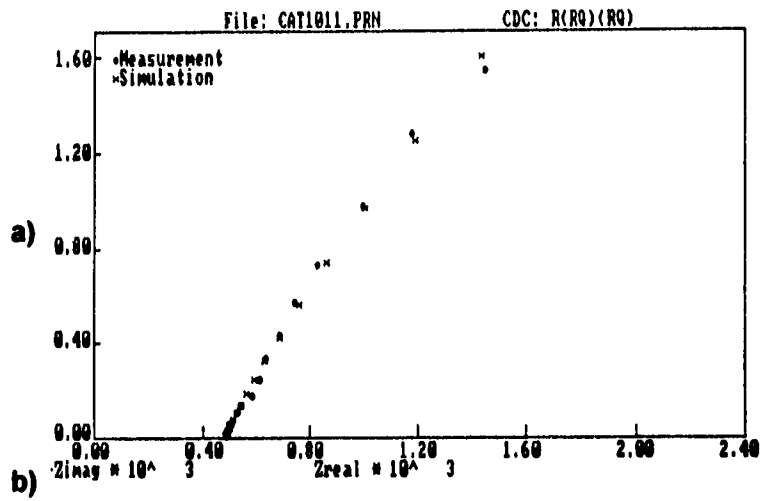
Gráfica 5.12 Muestra curada en CO2 y expuesta en agua. Día 30
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



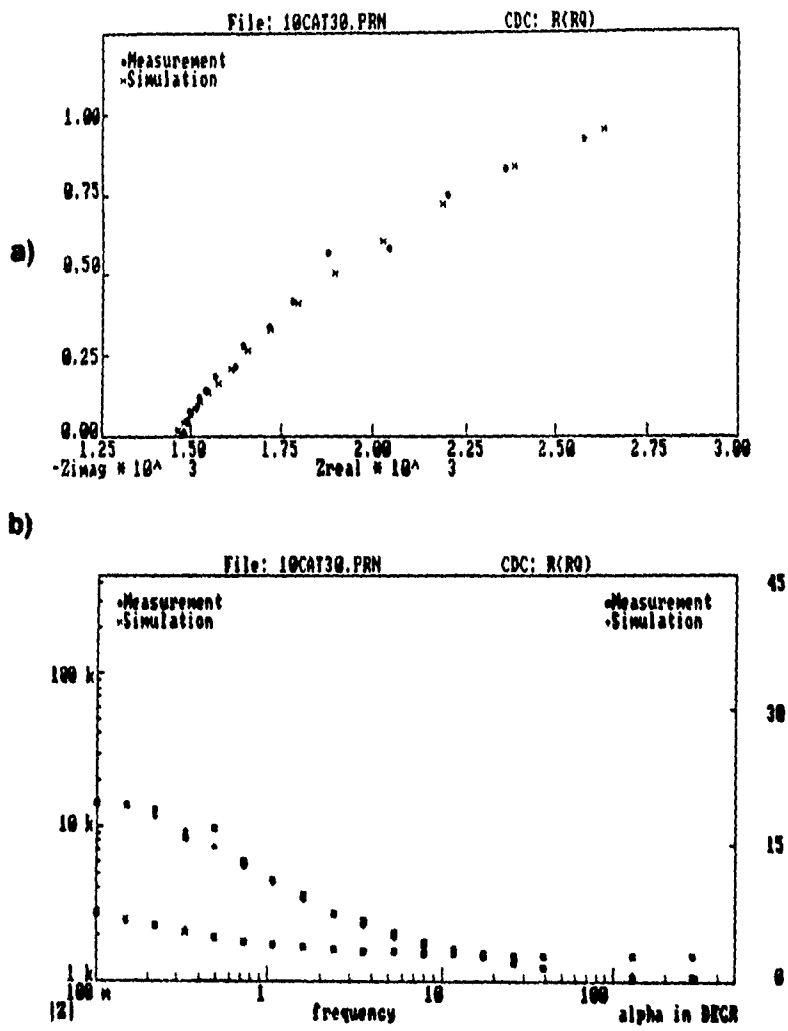
Gráfica 5.13 Muestra curada en CO2 y expuesta en agua. Día 60
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



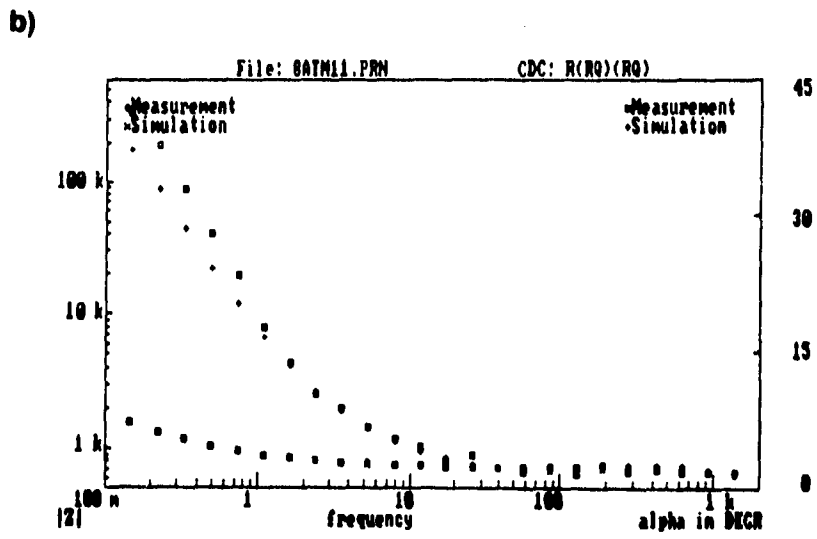
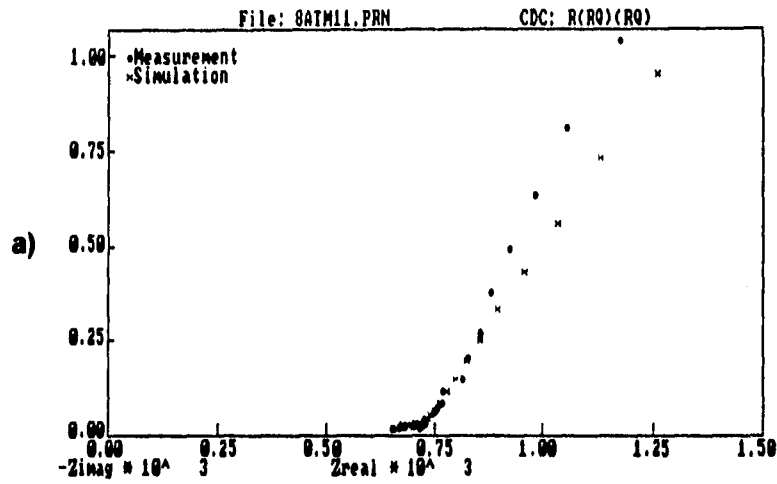
Gráfica 5.14 Muestra curada en agua y expuesta en atmósfera natural. Día 1
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



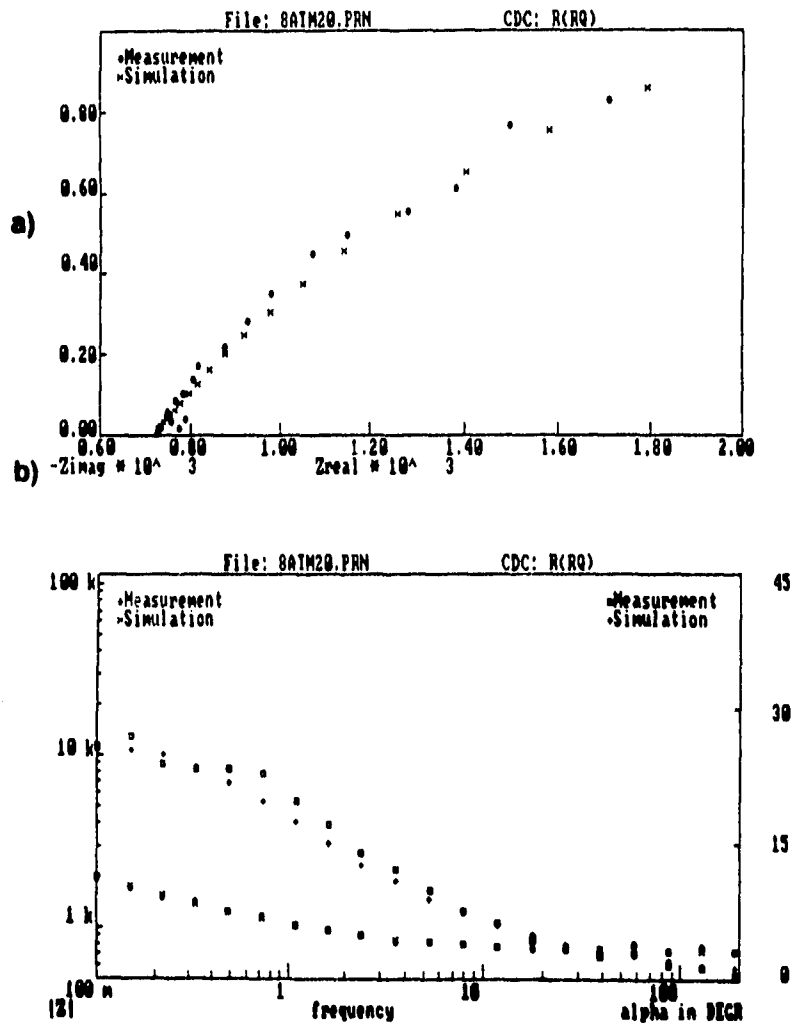
Gráfica 5.15 Muestra curada en agua y expuesta en atmósfera natural. Día 20
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



Gráfica 5.16 Muestra curada en agua y expuesta en atmósfera natural. Día 30
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase

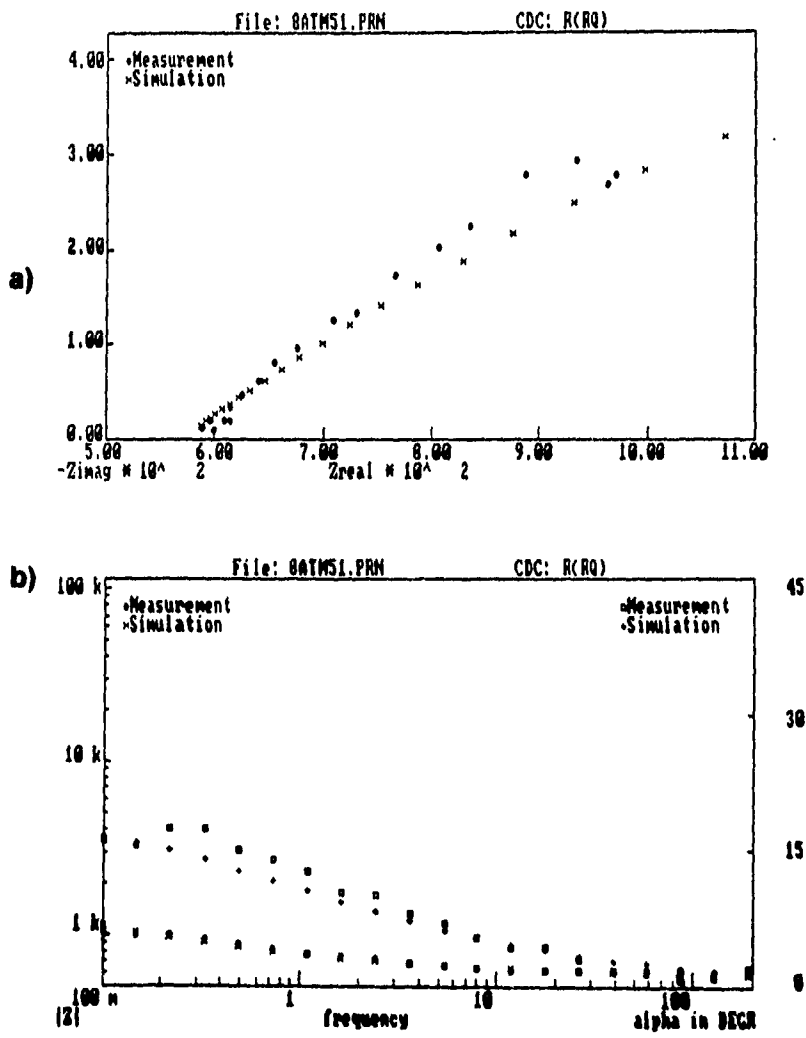


Gráfica 5.17 Muestra curada en CO₂ y expuesta en atmósfera natural Día 1
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase



Gráfica 5.18 Muestra curada en CO₂ y expuesta en atmósfera natural Día 20
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase

CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES



Gráfica 5.19 Muestra curada en CO₂ y expuesta en atmósfera natural Día 60.
 a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de bode y ángulo de fase

CAPÍTULO 6.**DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

A partir de los resultados presentados en la sección anterior se podrá hacer el análisis del efecto de la carbonatación del concreto, de acuerdo a las condiciones de este trabajo.

6.1 Potencial de corrosión

De acuerdo a las gráficas 5.1a y 5.1b se puede observar una gran diferencia en el potencial entre las probetas que fueron curadas en agua con CO₂ y las curadas en agua, observando que el potencial se hace más negativo.

Estos cambios de potencial se pueden atribuir a:

1) Al combinarse el CO₂ con los hidróxidos contenidos en el concreto, se forman carbonatos y por consiguiente baja el pH de la solución, despasivando así la varilla embebida en él.

2) En estos sistemas es muy probable que la penetración de CO₂ a través del concreto sea de una manera heterogénea, siendo así, los cambios de potencial que se registran son el promedio de los potenciales de toda la varilla de acero.

3) Si el potencial se fué a valores más activos es porque la varilla se está corroyendo, para que suceda esto la capa pasiva debe romperse y para ello es necesario que el CO₂ haya reaccionado con toda la solución poro, es decir, que el concreto se haya carbonatado totalmente. El potencial de corrosión medido durante el curado es el de la varilla de acero en contacto con el electrólito (concreto), entonces los cambios de pH debidos a la carbonatación del concreto provocan que el potencial de corrosión se torne más activo como consecuencia de que termodinámicamente las especies que se forman son Fe²⁺ y/o Fe³⁺; para que esto suceda es el Fe⁰ el que interactúa directamente con el electrólito.

Durante la etapa de exposición se puede observar que el potencial de las probetas curadas en CO₂ expuestas al medio atmósfera natural tiende a valores

más positivos (-0.090 a -0.110 V vs ESC), es decir, la varilla se vuelve a pasivar, esto se debe a que la concentración de oxígeno en medio atmósfera es mayor a la concentración de oxígeno en los otros dos medios de exposición: agua y CO₂ cuyos potenciales se encuentran entre (-0.350día 1 a -0.200día 60 y -0.400día 1 a -0.500día 60 V vs ECS), respectivamente.(ver gráfica 5.2b)

En las probetas que fueron curadas en agua se encuentra el mismo efecto que el anterior y tan sólo que al exponerlas en CO₂ tienden a un intervalo de (-0.300día 1 a -0.400 día 60 V vs ECS) es decir son más positivos que las curadas en CO₂. ver gráfica 5.1a

Esto se puede resumir de la manera siguiente de acuerdo a la tabla 3.1:

- ◆ Al exponer las probetas curadas en CO₂ y agua en la atmósfera natural el potencial de corrosión tiende a valores más positivos, es decir, se encuentra en valores en donde la probabilidad de corrosión es de aproximadamente de 5%.
- ◆ Las probetas curadas en agua y CO₂ y expuestas en agua se encuentran en un intervalo de poca probabilidad de corrosión aproximadamente de 20 %.
- ◆ Las probetas curadas en agua y expuestas en CO₂ muestran una tendencia del 50% aproximadamente de probabilidad de corrosión
- ◆ Las probetas curadas en CO₂ y expuestas en CO₂ muestran un 95% aproximadamente de probabilidad de corrosión.

6.2 Discusión de resultados obtenidos utilizando la técnica de impedancia.

De la técnica de impedancia se obtuvieron diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase para los diferentes sistemas.

Una limitación del equipo utilizado en ésta técnica es que sólo llega hasta frecuencias de 10 mHz y en estos valores la respuesta es muy lenta por lo que en este trabajo el barrido de frecuencias se realizó hasta 100mHz, siendo así, los fenómenos asociados a la interfase electrificada no pueden ser observados de

más positivos (-0.090 a -0.110 V vs ESC), es decir, la varilla se vuelve a pasivar, esto se debe a que la concentración de oxígeno en medio atmósfera es mayor a la concentración de oxígeno en los otros dos medios de exposición: agua y CO₂ cuyos potenciales se encuentran entre (-0.350día 1 a -0.200día 60 y -0.400día 1 a -0.500día 60 V vs ECS), respectivamente.(ver gráfica 5.2b)

En las probetas que fueron curadas en agua se encuentra el mismo efecto que el anterior y tan sólo que al exponerlas en CO₂ tienden a un intervalo de (-0.300día 1 a -0.400 día 60 V vs ECS) es decir son más positivos que las curadas en CO₂. ver gráfica 5.1a

Esto se puede resumir de la manera siguiente de acuerdo a la tabla 3.1:

- ◆ Al exponer las probetas curadas en CO₂ y agua en la atmósfera natural el potencial de corrosión tiende a valores más positivos, es decir, se encuentra en valores en donde la probabilidad de corrosión es de aproximadamente de 5%.
- ◆ Las probetas curadas en agua y CO₂ y expuestas en agua se encuentran en un intervalo de poca probabilidad de corrosión aproximadamente de 20 %.
- ◆ Las probetas curadas en agua y expuestas en CO₂ muestran una tendencia del 50% aproximadamente de probabilidad de corrosión
- ◆ Las probetas curadas en CO₂ y expuestas en CO₂ muestran un 95% aproximadamente de probabilidad de corrosión.

6.2 Discusión de resultados obtenidos utilizando la técnica de impedancia.

De la técnica de impedancia se obtuvieron diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase para los diferentes sistemas.

Una limitación del equipo utilizado en ésta técnica es que sólo llega hasta frecuencias de 10 MHz y en estos valores la respuesta es muy lenta por lo que en este trabajo el barrido de frecuencias se realizó hasta 100MHz, siendo así, los fenómenos asociados a la interfase electrificada no pueden ser observados de

acuerdo a la literatura. Con este antecedente se puede decir que por ejemplo en los diagramas 5.3, 5.4, 5.5 en los que se observa una tendencia a formar un semicírculo no se puede asegurar si éste se formará puesto que a bajas frecuencias (menores que 100 mHz) podría formarse después del semicírculo una línea recta como por ejemplo en el caso del diagrama (5.17) esta línea recta se asocia al fenómeno de difusión; este tipo de diagramas se apegan más al sistema por las propiedades que presenta el concreto.

Estudiando los diagramas de Nyquist se aprecia que en las probetas que fueron curadas en agua y expuestas en agua, se tiene un intervalo de resistencias del electrolito (concreto) de 1300Ω hasta llegar a 1900Ω en el día 60, las expuestas en CO_2 presentaron el siguiente intervalo de valores 280 a 4600 Ohms , y las expuestas en atmósfera natural 400Ω a 1500Ω en comparación con las que fueron curadas en CO_2 y expuestas en los mismos medios que se encuentran entre los intervalos de 600 a 1600, 300 a 2900, 500 a 1500 Ohms.

6.3 VALORES DE CIRCUITO EQUIVALENTE

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la simulación de los datos de impedancia realizada, utilizando el programa EQUIVCRT (Equivalent Circuit) desarrollado por B. Boukamp[6] como una herramienta para el seguimiento del comportamiento de cada constituyente del sistema bajo estudio, asociando a cada uno de estos un elemento de circuito eléctrico equivalente cuyos valores se registran con el tiempo.

De la simulación realizada en este programa se proponen dos circuitos eléctricos equivalentes. A primera vista se podría pensar que el mejor ajuste entre los datos obtenidos por impedancia, y los datos calculados por medio del programa de simulación se logra utilizando un circuito eléctrico equivalente, cuyo código de descripción es el siguiente: $R(RQ)(RQ)$. En donde R es la resistencia de alguno de los parámetros del circuito eléctrico equivalente descrito más adelante y Q es el elemento de fase (en inglés CPE) este elemento está en función de

acuerdo al valor que presente n (en la simulación) los valores que pueden tomar son:

$n=0$ = resistencia

$n=1$ = capacitancia

$n = 0.5$ = elemento Warburg

$n = -1$ = inductancia.

Como se puede observar en los gráficos de Nyquist, Bode y Ángulo de fase de la sección anterior muestran la gráfica experimental y la simulada, en donde se propone en unos casos un circuito $R(RQ)$ y en otros un circuito $R(RQ)(RQ)$ que de acuerdo a la literatura, el sistema varilla de refuerzo en concreto muestra un comportamiento que se puede describir con el segundo circuito; a continuación se presenta el análisis desarrollado para cada uno de los elementos de circuito con ayuda del simulador, estos elementos se representan para los circuitos presentados en la figura 6.1 a y b en donde

$R1$ =Resistencia del concreto

$R2$ =Resistencia de la película pasivante

$C1$ = Capacitancia de la película pasivante

$R3$ y $C2$: Parámetros asociados a la interfase.(el seguimiento de los cuales sólo se puede observar a frecuencias menores que 1 mHz)*

* Tesis doctoral Pedro Castro

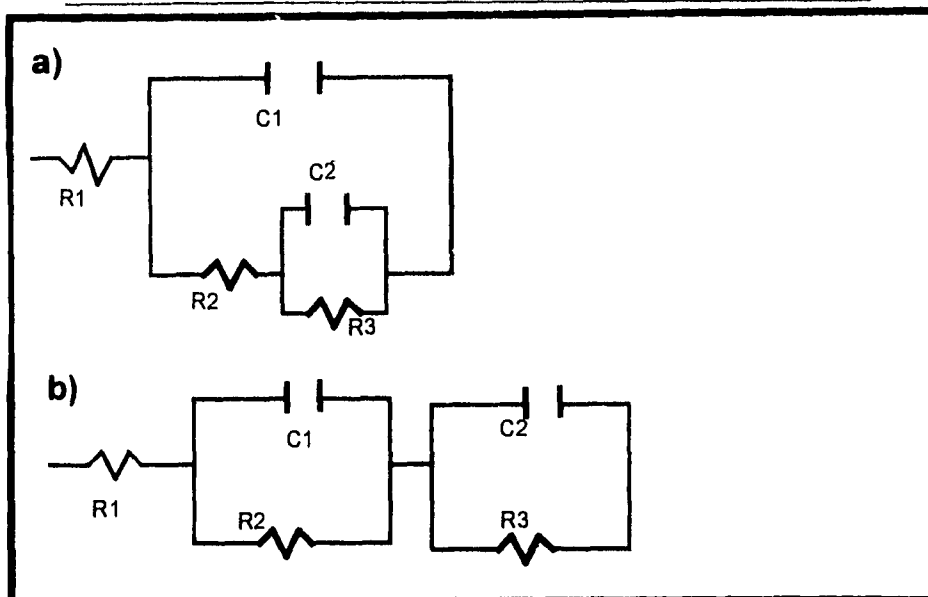


Figura 6.1

El circuito mostrado en la figura 6.1a se asocia a una corrosión localizada mientras el circuito de la figura 6.1b se asocia a una corrosión uniforme el cual se podría proponer para el sistema en estudio.

Tabla 6.1 Valores de la R2 en Ohms

Muestras curadas en agua				
Día	1	20	30	60
Medio agua	6988.1219	1404.2971	3829.45	4187.60
Medio CO ₂	2813.7300	561.1357	247.5002	216.26
Medio atm.nat	5297.8500	4227.1599	4235.34	4288.16

Tabla 6 2 Valores de R2en Ohms

Muestras curadas en agua con CO ₂				
Día	1	20	30	60
Medio agua	9620.9300	5647.0036	4789.30	3741.1148
Medio CO ₂	10692.8999	1018.2158	703.2694	961.3905
Medio atm.nat.	5440.696	3967.34	2592.95	3146.197

Tabla 6.3 Valores de R1 en Ohms

Medio ambiente natural				
Día	1	20	30	60
Medio agua	1.514 E3	1.689 E3	1.916 E3	1.335 E3
Medio CO ₂	0.288 E3	1.209E3	1.404 E3	4.597 E3
Medio atm.nat.	1.009 E3 E3	0.4075 E3	0.987E3	1.453 E3

Tabla 6.4 Valores de R1 en Ohms

Medio ambiente natural				
Día	1	20	30	60
Medio CO ₂	0.397 E3	2.993 E3	2.465 E3	2.991 E3
Medio agua	1.166 E3	1.662 E3	1.234E3	0.654 E3
Medio atm.nat.	1.519 E3	0.653 E3	0.756E3	0.574 E3

Tabla 6.5 Valores de la capacitancia de la película pasivante Faradios

Muestras curadas en agua				
Día	1	20	30	60
Medio agua	5.54E-4	5.80E-4	20.002E-4	6.379e-4
Medio CO ₂	9.823E-4	5.703E-4	6.617E-4	17.842E-4
Medio atm.nat	4.107E-4	8.254E-4	7.32E-4	6.715E-4

Tabla 6.6 Valores de la capacitancia de la película pasivante Faradios

Muestras curadas en agua con CO ₂				
Día	1	20	30	60
Medio agua	8.121e-4	5.427e-4	8.697e-4	5.319e-4
Medio CO ₂	4.923e-4	5.564e-4	10.123e-4	18.3e-4
Medio atm.nat.	35.423e-4	49.53e-4	17.346e-4	16.012e-4

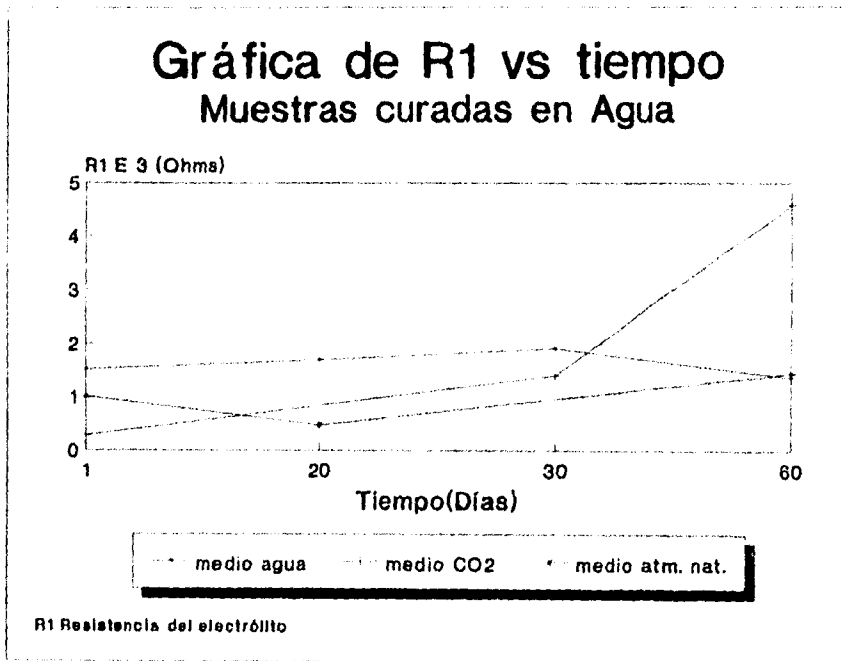
Tabla 6.5 Valores de la capacitancia de la película pasivante Faradios

Muestras curadas en agua				
Día	1	20	30	60
Medio agua	5.54E-4	5.80E-4	20.002E-4	6.379e-4
Medio CO ₂	9.823E-4	5.703E-4	6.617E-4	17.842E-4
Medio atm.nat	4.107E-4	8.254E-4	7.32E-4	6.715E-4

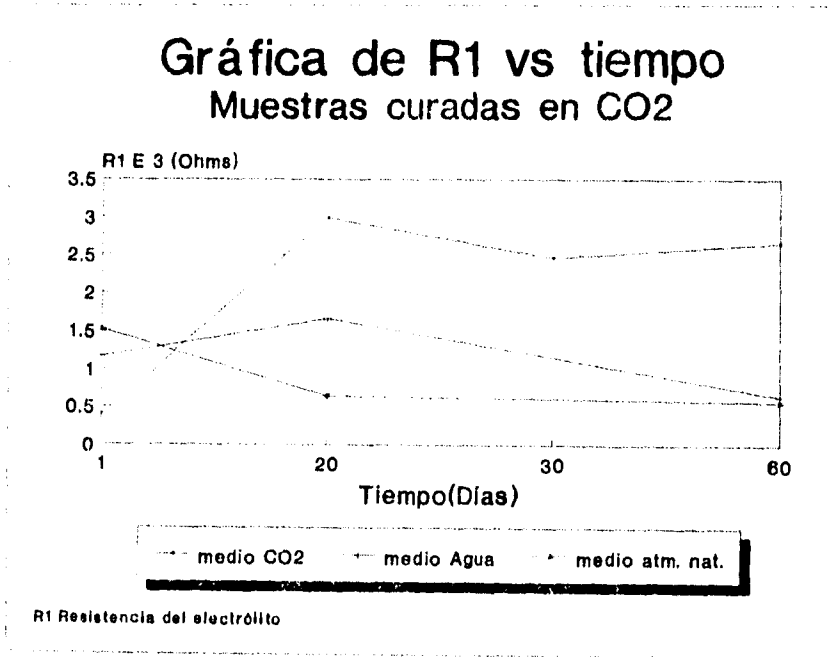
Tabla 6.6 Valores de la capacitancia de la película pasivante Faradios

Muestras curadas en agua con CO ₂				
Día	1	20	30	60
Medio agua	8.121e-4	5.427e-4	8.697e-4	5.319e-4
Medio CO ₂	4.923e-4	5.564e-4	10.123e-4	18.3e-4
Medio atm.nat.	35.423e-4	49.53e-4	17.346e-4	16.012e-4

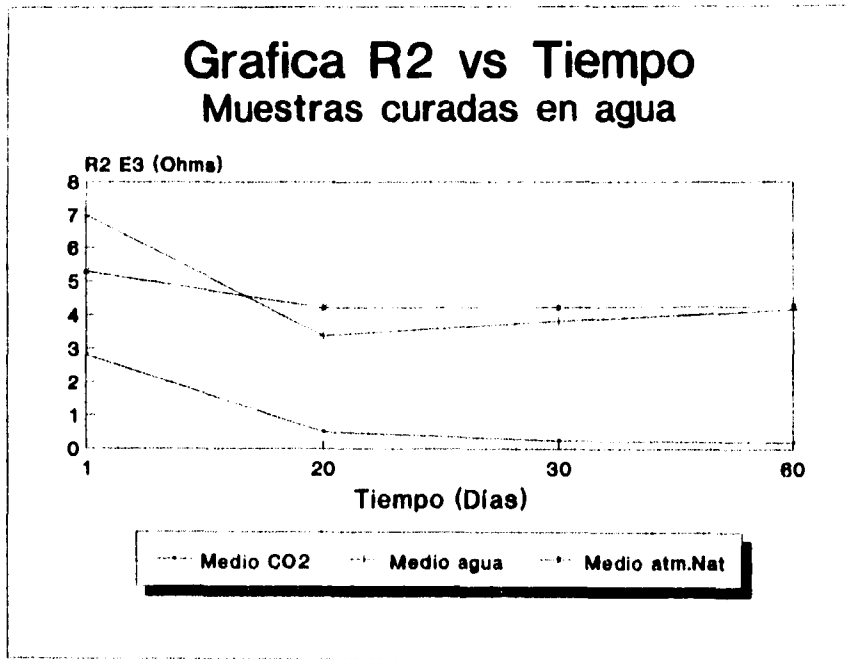
Gráfica 6.1a



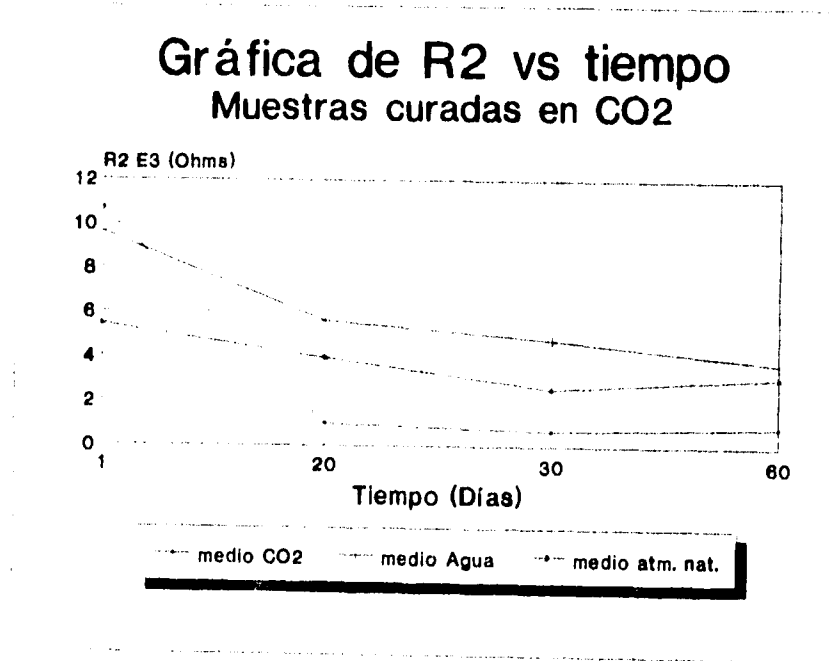
Gráfica 6.1b



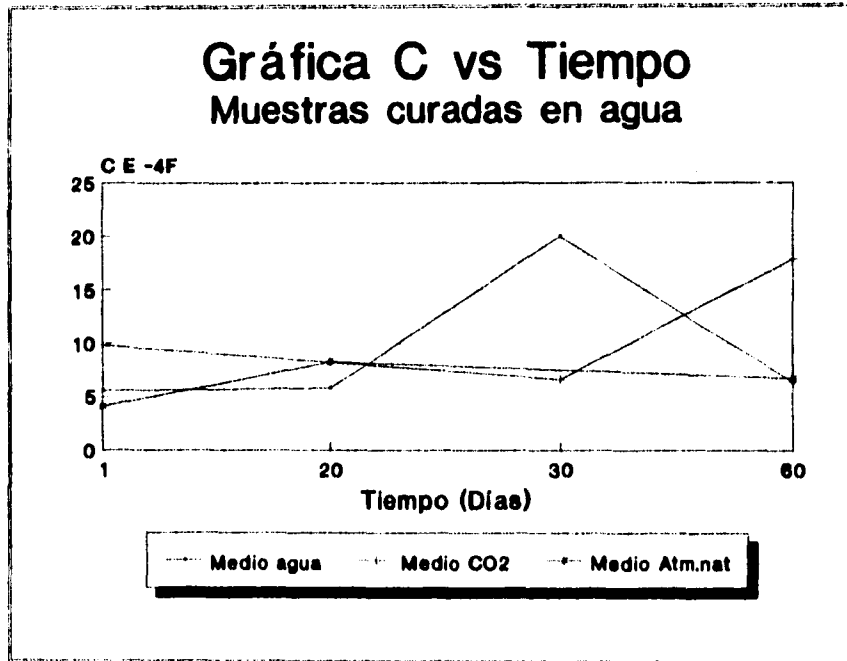
Gráfica 6.2a



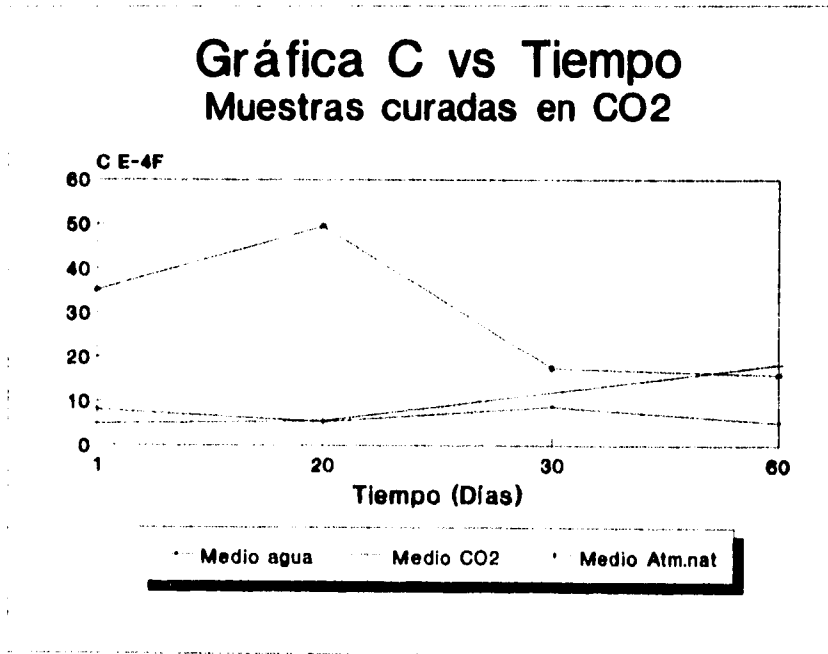
Gráfica 6.2b



Gráfica 6.3a



Gráfica 6.3b



En las probetas que fueron curadas en agua y expuestas en diferentes medios gráfica (6.1a) la R1 (resistencia del concreto) de las probetas expuestas en CO₂ aumenta con respecto al tiempo, esto se atribuye a que al agregar CO₂ a las probetas éstas reaccionan con los OH⁻ del concreto formando carbonatos, disminuyendo así la cantidad de iones y por ende aumentando la resistencia del concreto. En las probetas que estuvieron expuestas en un medio con agua, se puede observar una tendencia constante en la R1. En la atmósfera se observa una disminución de R1 hasta el día 20 y después un aumento al día 60, esto es porque en la atmósfera existe CO₂ en cantidades menores en comparación con la que se agregó experimentalmente.

Comparando los tres diferentes medios se puede apreciar que la tendencia de R1 tiende a aumentar más en las probetas curadas en CO₂ que las curadas en agua.

En la gráfica 6.1b se puede observar que existe un comportamiento similar a las probetas curadas en agua tan sólo que en las probetas expuestas en un ambiente con CO₂ la R1 aumenta más en los primeros días; por lo que se puede decir que la carbonatación en la etapa de curado es determinante para las propiedades del concreto.

En las gráficas 6.2a y 6.2b se presenta R2, es decir, resistencia de la película pasivante en función del tiempo, con estas gráficas se puede observar la tendencia a disminuir este parámetro en las probetas a las cuales se les agregó CO₂.

En la gráfica 6.2b se observa una disminución R2 al exponer las probetas en un medio con CO₂ esto significa que la película pasivante se ve afectada mayormente para estas probetas que para las expuestas en atmósfera natural y agua, que

prácticamente se mantienen en un mismo intervalo y constantes; por ser un ambiente con menor cantidad de CO₂.

Los valores generalmente reportados de Capacitancia de la doble capa se encuentran en un intervalo de 20 a 40 μ F, por lo que se puede observar en las tablas 6.5 y 6.6 que estos valores no podrían representar la capacitancia de la doble capa, por lo que, de acuerdo al circuito propuesto este parámetro podría ser asociado a la película pasivante el cual como se puede observar en la gráfica 6.6 muestra una tendencia a disminuir en las probetas expuestas con CO₂ puesto que la película pasivante se está deteriorando.*

***Climent Miguel y Gutierrez Claudio " Proof UV -Visible Modulated reflectance spectroscopy of breakdown by carbonatation of the passivating layer on iron alkalina solution. Surface Science 330 1995; pp 651-656.**

CONCLUSIONES

De acuerdo al sistema estudiado y a las condiciones experimentales de este trabajo, se puede concluir que la carbonatación del concreto produce las siguientes consecuencias.

1.- Durante la etapa de curado del concreto:

- ◆ Al curar las probetas en agua no se registran grandes cambios de potencial.
- ◆ Al agregar CO_2 a las probetas durante el curado este reacciona con los productos de hidratación del concreto, es decir, los hidróxidos forman carbonatos y por consiguiente disminuye el pH del electrolito, despasivando así la varilla embebida en él, provocando que el potencial tienda a valores más negativos.

2.- Durante la etapa de exposición

- ◆ Al exponer las probetas curadas en CO_2 y agua en la atmósfera natural el potencial de corrosión tiende a valores más positivos, es decir, se encuentra en valores en donde la probabilidad de corrosión es de aproximadamente de 5%.
- ◆ Las probetas curadas en agua y CO_2 y expuestas en agua se encuentran en un intervalo de poca probabilidad de corrosión aproximadamente de 20 %.
- ◆ Las probetas curadas en agua y expuestas en CO_2 muestran una tendencia del 50% aproximadamente de probabilidad de corrosión
- ◆ Las probetas curadas en CO_2 y expuestas en CO_2 muestran un 95% aproximadamente de probabilidad de corrosión.
- ◆ Las probetas curadas en agua y CO_2 y expuestas en CO_2 muestran una tendencia a aumentar la R_1 , es decir, la resistencia del concreto y una tendencia a disminuir la R_2 , es decir, la resistencia de la película pasivante.

CONCLUSIONES

- ◆ Las probetas curadas en agua y CO₂ expuestas en agua y atmósfera natural no mostraron grandes cambios en la R1. La R2 tiende a ser constante entre un intervalo de 4200 a 4300.
- ◆ La capacitancia de la capa porosa muestra una disminución en las probetas expuestas en CO₂ por lo cual se podría decir que la película pasivante se está deteriorando.
- ◆ La técnica de impedancia electroquímica es útil para el estudio del efecto de la carbonatación del concreto en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Andrade C. , Alonso C y otros,, "Corrosión de armaduras en hormigón contaminado por el CO₂ atmosférico", Instituto de la corrosión y del cemento , 1992 pp 328-333.
2. Andrade C y González J., "Comportamiento del acero galvanizado en el hormigón armado", Rev. Iber. Corr. y Prot., vol. XV, No. 4, 1984 pp. 35-40.
3. Andrade C., Maribona, J. y otros, "The effect of macro cells between active and passive areas of steel reinforcements", Corrosion Science, vol.33, No 2, 1992, pp.237-249.
4. ASTM C876-80. "Standard test method for half cell potentials of reinforcing steel in concrete"
5. Bogue Herman Robert., "Química del cemento portland", 2ª ed., Ed. Dossat, Madrid España, 1952. Pag 417-422
6. Boukamp Bernard A. Equivalent circuit (Equivcrt.Pas) Users Manual., 2ª ed. University for technical and social sciences, Department of chemical Technology., 1989., 53p.
7. Castañeda Homero."Estudio del proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto mediante impedancia electroquímica " Tesis UNAM. Facultad de Química. 1994.
8. Costa J.M. "Fundamentos de electrodica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones" Ed. Alhambra. España, 1981. pp 180-194.
9. Gozález J.A. y otros, "Corrosión de las armaduras por carbonatación del hormigón", Rev. Iber. Corros. y prot..vol XV No 4 1984, pp.11-19.

10. Gutierrez Jorge "Estudio del efecto combinado de los iones cloruro y la carbonatación en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo en concreto" , Tesis UNAM. Facultad de Química. México. 1995.
11. Hladky K., L.M. Callow y J.L.Dawson, "Corrosion rates from Impedance Measurements: An introduction", Br. Corrosion J., vol 15, 1980, pp20-25.
12. John D.G., P.C. Searson and J.L.Dawson, "Use of AC Impedance Technique in Studies on steel in concrete in Immersed Conditions", Br. Corrosion J, vol 16, pp102-106.
13. Hasson, C.M. "The effect of chloride cation type on the corrosion of the steel in concrete by chloride salts". *Cements and Concrete Research*", vol. 15. No. 1, 1985 pp 65-78
14. Imre Bicsock "La corrosión del hormigón y su protección" Ed URMO., España. 1972.
15. I Blake Fentress. y otros., "Elaboración, colocación y protección del concreto en clima caluroso y frio"., Instituto del Mexicano del Cemento y Concreto., 1ª ed.1992., 63p.
16. Kending M. y F. Mansfeld, "Corrosion rates from Impedance Measurements: an improved for rapid automatic analysis" .*Corrosion Sci.*, vol 39, 1983.pp 466-467.
17. Kleinlogel A., "Influencia fisicoquímica sobre los hormigones en masa y armados" 2ª ed. Ed.- Labor., Madrid España., 1983. 480p.
18. Macdonald D.D., "Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy" , *Corrosion Sci.*, vol 46,1990. pp 229-242
19. Morales Dominguez, J., Rodríguez López., "Estudio del efecto del estearato de sodio en la hidratación del ferrialuminato tetracálcico,clinker y cemento portland tipo1" Tesis UNAM. Facultad de Química. México 1988.
20. Neville A.M., "Tecnología del concreto" Instituto Mexicano del cemento y concreto., México, D.F., 1978. Tomo 2 p.14-16.
21. Sagües A.A. "Critical Issues in electrochemical corrosion measurement "

Techniques for steel in concrete", Paper No.141, CORROSION /91, N.A.C.E.

Cincinnati Ohio 1991.

22. Sagües A.A. "Equivalent Circuits Representing the Impedance of corroding interface", Corrosion Sci., vol 44,1988. pp 555-557.

23. Silverman D.C. Technical note: "On Ambiguities in modeling electrochemical impedance spectra using circuit analogues", Corrosion Sci., vol 47, 1991, pp87-89.

24. Steven H. Kosmatka y William C. Panarese., Diseño y control de mezclas de concreto. , Instituto Mexicano del Cemento y Concreto A.C.13 ª ed., 1988 232p

25. Taylor H.F.W., Enciclopedia de la química de los cementos., 1 ª ed., Ed. URMO.,

España, 1978.p 14

26. Taylor H: F: W op.cit p.24-27

27. Taylor H.F.W op cit. p.450

28. Taylor H: F: W op.cit p.34

29. Tzyy-Ping Cheng and Ju-Tung Lee, "Corrosion of the reinforcements in artificial sea water and concentrated sulfhate solution". Cement and Concrete Research. vol. 20, No. 2, 1990 pp 243-252.