

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

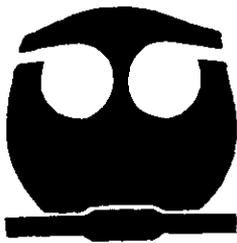
FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LA CINETICA DE CORROSION DEL REFUERZO DE ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO EN DIFERENTES CONDICIONES DE EXPOSICION EN MEDIO MARINO".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS (ING. QUIMICA) PRESENTA: M. EN C. TEZOSOMOC PEREZ LOPEZ

ASESOR: DR. JOAN GENESCA LLONGUERAS



MEXICO, D.F.

280712

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIAS.

Este trabajo lo dedico a mis compañeros que son parte de mí:

Estela, Ángel Navani y Ameyalli Biani.

Gracias por su paciencia, comprensión y compañía.

A José Guadalupe Pérez Lara y Josefina López, por darme la vida y el ejemplo de voluntad y fé.

A mis hermanos Xóchitl, Galleta, Chico, Eren, Norma y Jano. Gracias por su apoyo y compañía.

AGRADECIMIENTOS.

A todas las personas que han participado en mi formación personal, académica y profesional.

A la Facultad de Química de la UNAM por el privilegio de pertenecer a su comunidad.

Al Programa de Corrosión del Golfo de México, de la Universidad Autónoma de Campeche por permitirme desarrollar este trabajo en sus instalaciones y todo el apoyo recibido.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo recibido.

A mis compañeros del grupo de corrosión de la Facultad de Química de la UNAM: Jorge, Homero, Víctor, Carlos, Balby, Toño, Rosy, Mary por su amistad y apoyo.

A mis compañeros del Programa de Corrosión: Narciso Acuña, Víctor, Don Felipe y Maricarmen.

A Miguel Sosa, Lidia Aguilar, Luz María Gómez, Roger Chío y Román Pérez por su apoyo en la etapa experimental de este trabajo.

A Javier Reyes y Mayte Zamora, grandes amigos.

A los integrantes del jurado por sus valiosas observaciones y recomendaciones.

Muy en especial al Dr. Joan Genescá por su invaluable apoyo y disposición para la realización del presente trabajo.

ÍNDICE

| | |
|---|-------|
| INTRODUCCIÓN. |1 |
| RESUMEN. |4 |
| HIPÓTESIS. |5 |
| OBJETIVOS. |5 |
| CAPÍTULO 1. | |
| GENERALIDADES. | |
| 1.1 Fundamentos de Corrosión. |6 |
| 1.1.1 Termodinámica. |6 |
| 1.1.2 Cinética de corrosión. | ...13 |
| 1.2 Concreto armado. | ...18 |
| 1.3 Corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. | ...25 |
| 1.4 Modelo de difusión de cloruros. | ...32 |
| 1.5 Técnicas electroquímicas utilizadas para estimar el estado de corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. | ...37 |
| CAPÍTULO 2. | |
| MÉTODOS EXPERIMENTALES. | |
| 2.1 Elaboración de probetas. | ...46 |
| 2.2 Condiciones de exposición. | ...48 |
| 2.3 Resistencia de compresión (f'c). | ...49 |
| 2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB). | ...49 |
| 2.5 Determinación de la penetración de cloruros. | ...50 |
| 2.6 Mediciones electroquímicas. | ...50 |
| CAPÍTULO 3. | |
| RESULTADOS Y ANÁLISIS. | |
| 3.1 Resistencia de compresión. | ...52 |
| 3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB). | ...52 |
| 3.2.1 Análisis de la distribución de elementos en el contorno de los cilindros. | ...59 |
| 3.2.2 Análisis de la distribución de elementos en la interfase acero-concreto. | ...60 |
| 3.3 Penetración de cloruros. | ...63 |
| 3.4 Potencial de corrosión (Ecor). | ...69 |
| 3.4.1 Etapa de curado. | ...69 |
| 3.4.2 Periodo de exposición. | ...70 |
| 3.4.2.1 Atmosférica (ATM). | ...70 |
| 3.4.2.2 Inmersión-secado (H-S). | ...71 |
| 3.4.2.3 Inmersión (INM). | ...72 |
| 3.5 Resistencia de Polarización (Rp). | ...76 |
| 3.5.1 Etapa de curado. | ...76 |
| 3.5.2 Periodo de exposición. | ...77 |
| 3.5.2.1 Atmosférica (ATM). | ...77 |
| 3.5.2.2 Inmersión-secado (H-S). | ...77 |
| 3.5.2.3 Inmersión (INM). | ...77 |
| 3.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). | ...83 |
| 3.6.1 Curado. | ...83 |
| 3.6.2 Exposición. | ...83 |
| 3.6.2.1 Atmosférica (ATM). | ...83 |
| 3.6.2.2 Inmersión-secado (H-S). | ...84 |
| 3.6.2.3 Inmersión (INM). | ...85 |

| | |
|--|-------|
| 3.6.3 Análisis de los diagramas de EIS. | ...90 |
| 3.6.3.1 Curado. | ...91 |
| 3.6.3.2 Exposición. Serie 0.6 Cl. | ...92 |
| 3.6.3.2.1 Humedecido-secado. | ...92 |
| 3.6.3.2.2 Inmersión. | ...93 |
| 3.6.3.2.3 Atmosférica. | ...94 |
| 3.7 Relación del potencial de corrosión (E_{corr}) con la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). | .110 |
| CONCLUSIONES. | .118 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. | .120 |
| APÉNDICE. | .125 |
| Caracterización de los agregados y proporcionamiento de los concretos estudiados. | |

INTRODUCCIÓN.

Contar con un lugar para vivir ha sido una de los principales aspiraciones y necesidades del ser humano. De esta manera, a través de la historia ha elaborado viviendas que le proporcionen seguridad y comodidad. Los materiales utilizados han sido variados, siempre de acuerdo a la disponibilidad que se tenga en cada lugar y al requerimiento particular del medio. Es así como en lugares cálidos se construyen chozas de carrizo y techo de palma ; en otros lugares el uso de madera es predominante y los esquimales emplean bloques de hielo para sus iglúes. En la actualidad, uno de los materiales de uso más común es el concreto armado.

El extenso uso a nivel mundial del concreto en obras civiles como edificios, puentes, pavimentos, presas, etc. lo coloca como el material de construcción más utilizado en la actualidad. El buen desempeño exigido en la industria de la construcción para estructuras de concreto depende tanto de la calidad de sus componentes como de la adecuada elaboración y colocación en obra. Para cumplir con altos niveles de calidad, es necesario seguir especificaciones y recomendaciones al pie de la letra.

El tiempo de vida útil de una estructura es función de su fabricación, de acuerdo al servicio que vaya a prestar y a las condiciones a que será sometido, es decir, una obra de concreto debe ser un "traje a la medida". Es deseable que una obra se mantenga en buen estado estructural, químico y estético por tiempo indefinido sin reparaciones o rehabilitaciones mayores que resulten onerosas. Sin embargo, en la realidad es difícil de conseguir esto, siendo uno de los más graves problemas en la actualidad el deterioro del concreto por la interacción con el medio ambiente, lo que genera inquietud e introduce un término nuevo en el diseño y la manufactura de piezas y obras elaboradas con este material : durabilidad.

La manera en que se lleva a cabo el deterioro del concreto ha sido estudiada en diferentes partes del mundo encontrándose que las principales causas son por reacciones químicas con el dióxido de carbono (carbonatación) y por presencia de cloruros al nivel del refuerzo, lo que origina que el acero sufra corrosión. Una vez que reacciona el acero, sus productos de corrosión resultan más voluminosos que la barra inicial, generando esfuerzos de tensión sobre el concreto y consecuentemente agrietamientos internos que, de continuarse, llegan a fragmentar considerablemente a la estructura.

Los extensos litorales mexicanos son una fuente de recursos alimenticios, además del florecimiento del turismo y la actividad petrolera, que los hacen importantes impulsores de la economía nacional. En el caso del golfo de México, de la Sonda de Campeche son extraídos millones de barriles de petróleo diariamente y son transportados a tierra a través de tuberías. En la península de Yucatán se ubica el centro turístico más importante del país, Cancún. Así mismo, se localizan ciudades costeras, puertos y puentes, todos ellos construidos de concreto armado.

Llama la atención en la península de Yucatán que diversas estructuras muestran ya deterioro por degradación del concreto armado y, sin embargo, los estudios al respecto son escasos^{1,2}, creando la necesidad de realizar estudios complementarios que aporten información acerca del proceso de corrosión del refuerzo de acero embebido en concreto en esta región del país. En la ciudad de Campeche las condiciones climáticas prevalecientes son de humedad relativa del 70 % promedio anual y temperatura de 27 °C media anual, superando los 40 °C en la temporada de calor³. Se tiene también la presencia de cloruros que son transportados por la brisa marina que son dañinos para las construcciones. De esta manera se cuenta con tres elementos nocivos que afectan la integridad del concreto en condiciones naturales.

Se reporta que en las prácticas de construcción en la región peninsular se utilizan elevadas relaciones agua/cemento, así como incorrectas granulometrías en los agregados². La mayoría de los agregados provienen de la trituración de roca calcárea con geometría irregular y alto contenido de finos, lo que repercute en el uso de grandes cantidades de cemento, haciendo más costosas las obras². Resulta entonces necesario llevar a cabo nuevos trabajos tendientes a caracterizar la influencia del medio marino sobre el proceso de corrosión del concreto y proponer alternativas que mejoren su durabilidad.

Dado que las elevaciones en la península no rebasan los 500 m y que el suelo calcáreo no retiene el agua de la lluvia, la presencia de ríos es nula y por lo tanto el agua es un recurso escaso, que es extraído de pozos. La composición del vital líquido le da características de dureza por su alto

contenido de carbonato de calcio. Además, en pozos cercanos a la costa el contenido de cloruros llega a ser mayor de 1500 partes por millón⁴. Las cantidades de sales rebasan los límites recomendados por diversos organismos⁵ para la elaboración de concreto, sin embargo se llegan a utilizar en obras menores, donde no existe una supervisión especializada. Incluso se usan arena y agua de mar, lo que introduce cloruros desde la fabricación misma del concreto. Por esta razón, en esta investigación se colaron muestras con 0 y 3% en peso de NaCl en el agua de amasado para analizar el efecto de la sal en las propiedades del sistema.

El suelo calcáreo de la Península es la fuente proveedora de los agregados, que son producto de la trituración de roca en bancos seleccionados en diferentes lugares de la zona. Como ensayo experimental fueron elaborados cilindros de concreto empleando agregados de río, traídos del Municipio de Chablé, Tabasco, que son de apariencia más compacta, para observar si favorecen las propiedades contra la penetración de cloruros.

La dosificación de las mezclas fue realizada tomando dos relaciones agua/cemento (a/c): 0.6 y 0.46, con la intención de analizar el efecto de esta variable sobre el proceso de corrosión de la varilla embebida en concreto. La primera porque con esta proporción se obtiene una mezcla fluida y es utilizada en obras caseras². La segunda se aproxima a la relación a/c 0.45, que se recomienda para estructuras que estarán expuestas en aguas salobres o agua de mar.

En los resultados de la resistencia de compresión se aprecia la influencia de la composición de la mezcla sobre esta propiedad mecánica. Para las probetas con relaciones a/c 0.46, la resistencia de compresión es mayor que para las coladas con relaciones a/c 0.6. De forma similar, para las muestras elaboradas con la misma relación a/c con cloruros en el agua de mezclado, la resistencia es menor con respecto a las que se hicieron sin NaCl en el agua de amasado.

Para el trabajo que se presenta, se tomaron como variables experimentales tres diferentes tipos de exposición que intentaron aproximar condiciones reales: inmersión permanente, ciclos de humectación-secado e intemperismo continuo. De esta manera se observó el efecto que tiene cada medio sobre la penetración del ion cloruro y el estado de la interfase acero concreto mediante las técnicas electroquímicas: potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia de polarización (R_p) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Se presentan datos de 500 días de exposición, haciendo mediciones de E_{corr} y R_p cada semana y de EIS cada dos semanas. Los perfiles de penetración de cloruros fueron obtenidos para 90 y 365 días de exposición. Los resultados y su análisis son presentados en el capítulo 3 de la tesis.

El análisis con microscopía electrónica de barrido (MEB) exhibe el efecto del tipo de exposición por la presencia de magnesio en el contorno de los cilindros sometidos a inmersión e inmersión-atmósfera, debido a su contacto con el agua de mar, mientras que el contenido de dicho elemento es mínimo en la muestra expuesta a la atmósfera. Así mismo, en la interfase acero-concreto, la distribución de elementos obtenida permite proponer que el estado de corrosión del refuerzo es pasivo para la exposición atmosférica y activo para las condiciones de inmersión-atmósfera e inmersión permanente.

La información del ingreso de cloruro destaca que la penetración del ion es fuertemente influenciada por el medio de exposición: se obtuvo mayor concentración en las muestra inmersas que en las que se sometieron a ciclos de inmersión-atmósfera y una cantidad mínima en las que estuvieron a la atmósfera. Con ayuda de un modelo matemático se analizaron los perfiles de penetración de cloruros y se obtuvieron constantes de difusión aparente (D), en las cuales se advierte que las D cambian con el tiempo, por lo que resulta inconveniente hacer estimaciones con datos obtenidos en lapsos cortos para predecir concentraciones críticas de cloruro en la interfase acero-concreto.

El análisis de la información obtenida permite afirmar que la condición de exposición es determinante sobre el proceso de corrosión del refuerzo de acero embebido. Para los especímenes colocados a la atmósfera se conserva la pasividad del acero, con valores de potencial de -200 a -50 mV vs ECS y con i_{corr} menores de $0.1 \mu A/cm^2$. Los potenciales adquieren valores más negativos en las muestras sometidas a inmersión-atmósfera, dentro de un intervalo de -350 a -150 vs ECS y con valores de i_{corr} desde 0.01 hasta $0.7 \mu A/cm^2$ lo que indica que las varillas se despasivaron durante el periodo experimental. Las probetas en inmersión permanente alcanzaron los valores de potencial más negativo, dentro de un intervalo de -200 a -550 mV vs ECS, con i_{corr} de 0.01 a $1 \mu A/cm^2$. En los casos de inmersión-atmósfera e inmersión permanente, la presencia del ion cloruro provoca la despasivación de la superficie del acero, afectando la condición termodinámica de la interfase, que se refleja en el valor del potencial. Así mismo, el control del proceso anódico se pierde, dando paso al dominio de las reacciones de reducción en la interfase.

Durante el seguimiento del proceso, se observaron cambios en los diagramas de EIS, que se proponen como las transiciones activo-pasivo en el periodo de curado y pasivo-activo en la etapa de exposición.

RESUMEN

En el presente trabajo, se realizaron ensayos tendientes a evaluar la influencia del medio de exposición y la dosificación de diferentes mezclas sobre el proceso de corrosión de varillas de acero embebidas en concreto. El análisis con microscopía electrónica de barrido exhibe la presencia de una "piel", consistente en compuestos de magnesio sobre los contornos de las probetas expuestas a ciclos de inmersión-secado e inmersión, mientras que no aparece en la probeta expuesta a la atmósfera. Así mismo, la composición en la interfase acero-concreto es influenciada por el tipo de exposición, notándose que el cloro se encuentra en las probetas sometidas a inmersión-secado e inmersión, propiciando la despasivación de la varilla de acero. Los resultados de perfiles de penetración de cloruros a 90 y 365 días de exposición, muestran un comportamiento muy aproximado al difusivo para muestras inmersas, con desviación a un patrón de difusión para probetas en ciclos de inmersión-secado y un perfil prácticamente horizontal para las expuestas a la atmósfera. En el seguimiento realizado, se aprecian cambios en los diagramas de EIS, que se proponen como la transición activo-pasivo durante el curado y pasivo-activo para el periodo de exposición. Se observa que el tipo de exposición tiene mayor efecto sobre el potencial y la cinética de corrosión que la relación agua/cemento y la adición de cloruro de sodio en el agua de amasado.

ABSTRACT

In this work, were carried out tests to evaluate the exposure media and different concrete proportion mixes influence over the corrosion process of embedded concrete rebars. The scanning electron microscopy analysis show magnesium compounds at concrete boundary known like "skin" for samples exposed to wet-dry cycles and continuous immersion, while the magnesium did not present in the boundary of atmosphere located probes. The steel-concrete interphase composition show the type exposure influence, exhibiting the chloride presence for wet-dry cycles and continuous immersion exposure samples, that propitiate the rebar depassivation. The chloride ingress profiles at 90 and 365 days, show a diffusive behavior for immersed probes, diffusive deviation behavior for wet-dry cycles samples and horizontal profile for atmosphere probes. The EIS monitoring exhibe diagrams changes proposed like active-passive transition during the curing lapse and passive-active transition for the exposure period. The exposure type is most important parameter that the water/cement ratio and chloride addition in the mix water over the corrosion potential and corrosion kinetics.

HIPÓTESIS.

Las condiciones de exposición son determinantes en la cinética de corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.

OBJETIVO GENERAL.

Analizar la influencia del medio de exposición sobre la cinética de corrosión del acero embebido en concreto expuesto en un ambiente marino-tropical.

OBJETIVOS PARTICULARES.

Establecer la influencia del medio de exposición sobre el proceso de corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.

Determinar el efecto de la relación agua/cemento de las mezclas en estudio sobre la velocidad de corrosión de las varillas embebidas.

Analizar la influencia de la adición de cloruros en el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo de los concretos bajo estudio.

Determinar la influencia del medio de exposición sobre el patrón de ingreso de los iones cloruro en las muestras de ensayo.

HIPÓTESIS.

Las condiciones de exposición son determinantes en la cinética de corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.

OBJETIVO GENERAL.

Analizar la influencia del medio de exposición sobre la cinética de corrosión del acero embebido en concreto expuesto en un ambiente marino-tropical.

OBJETIVOS PARTICULARES.

Establecer la influencia del medio de exposición sobre el proceso de corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.

Determinar el efecto de la relación agua/cemento de las mezclas en estudio sobre la velocidad de corrosión de las varillas embebidas.

Analizar la influencia de la adición de cloruros en el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo de los concretos bajo estudio.

Determinar la influencia del medio de exposición sobre el patrón de ingreso de los iones cloruro en las muestras de ensayo.

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES.

1.1 FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN.

1.1.1 Termodinámica.

Celda electroquímica.

La corrosión de metales en medios ambientes acuosos es un proceso de reducción y oxidación inducido electroquímicamente por la presencia de distintas fases en la superficie metálica y que ocurre simultáneamente en la superficie del metal. Esto da origen a la formación de la celda electroquímica (figura 1).

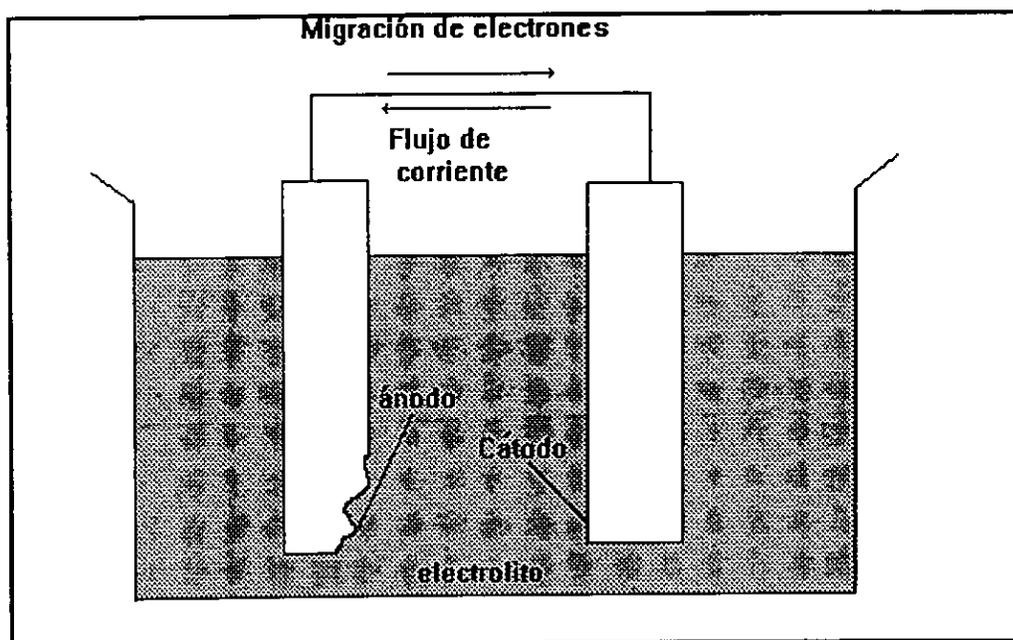


Figura 1.- Celda electroquímica

Para la formación de una celda electroquímica son indispensables los siguientes elementos:

- zona anódica.- Porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación (proceso de corrosión). En este proceso hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa con la siguiente ecuación:



- zona catódica.- Porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En este proceso hay una ganancia de electrones.



- electrolito.- Sustancia a través de la cual las cargas son transportadas por el flujo de iones.
- una diferencia de potencial entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.
- un conductor metálico externo que conecta eléctricamente los electrodos (conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo).

Durante el proceso de corrosión en estructuras de concreto, la zona anódica y la zona catódica están presentes en el acero de refuerzo, mientras que el concreto actúa como el electrolito, completándose así los elementos que se requieren para formar la llamada "pila de corrosión".

Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación son suministrados al cátodo para que suceda la reacción de reducción. La cinética con que suceden estas reacciones predice la velocidad a la cual el metal se va a corroer.

En las superficies de las zona anódica y de la zona catódica, se encuentran las interfases metal-disolución que son los lugares en donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción, respectivamente.

Interfase electroquímica.

La interfase, también llamada doble capa eléctrica, se considera una distribución de cargas en cada fase que delimita y permanece eléctricamente neutra.

Una interfase es una zona que divide a dos fases. Vista la como la porción de una celda galvánica, es la zona comprendida entre la superficie del electrodo metálico y la disolución. La diferencia de potencial en una interfase es la que existe entre los potenciales de la fase metálica y de la fase disolución.

La reacción química heterogénea que ocurre en la interfase metal/solución con la consecuente transferencia electrónica con producción neta de corriente, se le denomina proceso electrodo.

La interfase entre un metal y una disolución podría ser visualizada como una línea con un exceso de cargas negativas en la superficie de metal por la acumulación de la carga de los electrones y un número igual de cargas pero positivas en la disolución cuando está en contacto con el metal. Y aunque cada fase tiene un exceso de cargas, la interfase es eléctricamente neutra. La separación de cargas en la interfase metal/disolución resulta de un campo eléctrico en el espacio entre la capa cargada y la diferencia de potencial a través de los extremos y aunque la diferencia de potencial sea relativamente pequeña, la mínima distancia de separación de las capas cargadas resulta en un muy alto campo de fuerza, que facilita el paso de los electrones en la interfase durante las reacciones de electrodo. Un pequeño cambio en el exceso de cargas en la interfase puede tener un significativo efecto en la diferencia de potencial y la velocidad del proceso de electrodo.

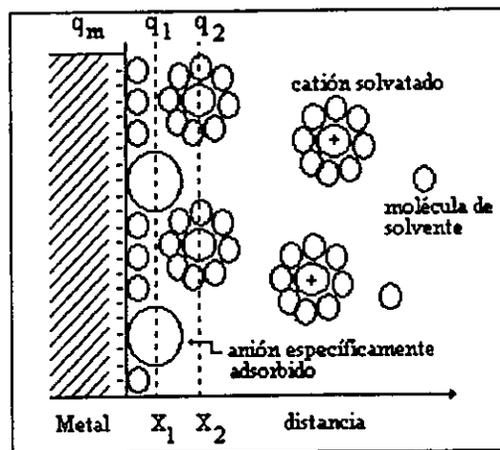


Figura 2. Doble capa electroquímica.

En la disolución se forman tres zonas iónicas, esto es para compensar el exceso de cargas en el electrodo metálico^{6,7} (ver figura 2).

1.-) Una capa de iones, que se encuentran adsorbidos en la superficie del electrodo metálico es el plano de la mayor aproximación, llamado plano interno de Helmholtz (IHP).

2.-) La siguiente capa, es donde se encuentran la mayoría de los cationes y algunos aniones. Este plano pasa por los centros de los iones solvatados más próximos a la superficie metálica, y es llamado plano externo de Helmholtz (OHP).

3.-) La tercera capa contiene cargas mixtas que se extienden dentro del cuerpo de la solución y se le denomina capa difusa.

La suma de cargas q' de estas tres capas de la solución debe ser igual pero de signo opuesto a la carga del electrodo metálico q^m .

A la carga de la capa difusa se denomina q^d , y se expresa como densidad en volumen, y la q' es una densidad de carga adsorbida en la zona interna y colocada sobre la superficie metálica, es una densidad superficial expresada en $\mu\text{coul}/\text{cm}^2$.

En el plano interno de Helmholtz, la mayor cantidad de moléculas son del disolvente, o sea moléculas de agua, estas pueden ser desplazadas por iones (del siguiente plano) que no han sido bien solvatados y penetran al IHP como iones adsorbidos, mientras que los iones que están perfectamente bien solvatados, permanecen en el OHP.

Los planos interno y externo de Helmholtz constituyen la capa compacta y son independientes de la concentración del soluto. La capa difusa depende de la cantidad de soluto y su espesor varía con la concentración, ya que al aumentar la carga y concentración del electrolito, disminuye el espesor de la interfase, mientras que un aumento de la temperatura y de la permitividad (constante dieléctrica) incrementa el espesor.

Los parámetros que pueden influir sobre la estructura de la interfase son:

Concentración; un aumento de la concentración favorece la formación de una estructura rígida (o de Helmholtz), si la concentración disminuye la estructura será de tipo difuso.

Carga o potencial; si aumenta la q^m (carga del electrodo) o potencial, se originará con mayor facilidad una estructura de Helmholtz, debido a las interacciones entre la q^m y los iones de la disolución.

Temperatura; un aumento de la temperatura favorece la agitación térmica y por lo tanto la estructura difusa.

Existen dos tipos de interfases:

1.- Interfase polarizable idealmente, es la que tiene un sistema que al aplicarle una corriente varía su potencial. No existe paso de cargas a través de ella, por lo tanto, no puede ser utilizado como sistema de referencia. Su resistencia de transferencia es muy grande, tendiendo a infinito. El caso ideal es $R = \infty$.

2.- Interfase no polarizable idealmente, la presenta un sistema que al hacerle pasar una corriente no afectará su potencial, existe paso de cargas a través de sí, está en equilibrio termodinámico y puede ser empleada como sistema de referencia. Tiene una resistencia de transferencia muy pequeña. El caso ideal es $R = 0$, por lo tanto este tipo de interfase es la que tienen los electrodos de referencia.

La corriente que circula a través de una interfase polarizable idealmente es corriente capacitiva, es decir al no aceptar paso de corriente las cargas se almacenan, constituyendo lo que es el condensador o doble capa.

Serie Galvánica.

Es obtenida al efectuar mediciones de diferencia de potencial a circuito abierto, es decir sin el paso de corriente eléctrica. La serie galvánica está listada de acuerdo a la tendencia que tienen los metales a corroerse en un mismo electrolito, por lo que la secuencia de la lista difiere cuando se utilizan electrolitos diferentes.

Una serie típica para agua de mar es la que se presenta a continuación⁸:

| | | |
|-------|-----------------------|--------|
| Noble | Acero inoxidable 18/8 | pasivo |
| | Ni | " |
| | Cu | " |
| | Bronce aluminio | " |
| | Ni | Activo |
| | Laton naval | " |
| | Sn | " |
| | Acero inoxidable 18/8 | " |
| | Hierro colado | " |
| | Hierro forjado | " |
| | Acero al carbono | " |
| | Al | " |
| | Zn | " |
| Base | Mg | " |

Tabla 1.- Serie galvánica.

Como se observa en la tabla 1, hay metales que aparecen dos veces; esto depende de la condición de su área superficial. De acuerdo a la IUPAC; los metales "nobles" son los que tienen un potencial más positivo y los que sufren un mínimo de corrosión; mientras que los metales "base" son aquellos que tienen un potencial más negativo (en comparación con los metales nobles) y los que se corroen más fácilmente.

El metal "pasivo" es el que posee alguna forma de película protectora sobre su superficie; y el "activo" es un metal desnudo, sin película. El estado activo está asociado con un potencial más básico que el que corresponde a un estado pasivo.

Serie electromotriz o serie electroquímica de los potenciales estándar de electrodo.

Esta serie se realiza midiendo el potencial de los metales respecto al electrodo patrón de hidrógeno. La serie electromotriz toma solo en cuenta aquellos equilibrios electroquímicos que involucran a los metales y a sus cationes simples, o sea para reacciones que únicamente dependen del potencial⁹.

| Reacción en equilibrio | E_H (volts) |
|-------------------------------|---------------------|
| $Au^{2+} + 2e^- = Au$ | + 1.7 |
| $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$ | + 1.23 |
| $Pt^{2+} + 2e^- = Pt$ | + 1.20 |
| $Hg^{2+} + 2e^- = Hg$ | + 0.85 |
| $Ag^+ + e^- = Ag$ | + 0.80 |
| $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ | + 0.34 |
| $2H^+ + 2e^- = H_2$ | 0.00 por definición |
| $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$ | - 0.13 |
| $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ | - 0.25 |
| $Cd^{2+} + 2e^- = Cd$ | - 0.40 |
| $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ | - 0.44 |
| $Cr^{3+} + 3e^- = Cr$ | - 0.70 |
| $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | - 0.76 |
| $Ti^{2+} + 2e^- = Ti$ | - 1.63 |
| $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | - 1.66 |
| $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$ | - 2.38 |

Tabla 2.- Serie electromotriz.

El hidrógeno puede actuar como un metal y su reducción química balanceará la reacción de oxidación de un metal (corrosión o ionización), cuyo potencial sea menor que el potencial de hidrógeno.

Una de las limitaciones más importantes de la serie electromotriz es que no toma en cuenta los efectos de las películas que se forman sobre la superficie de los metales.

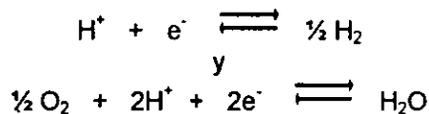
Para obtener una teoría de corrosión más completa, además de la serie electromotriz se puede recurrir a los diagramas de Pourbaix.

Diagramas pH - Potencial o Diagramas de Pourbaix.

Las reacciones de reducción del hidrógeno y del oxígeno son importantes en el proceso de corrosión, por lo tanto sus equilibrios están contenidos en el diagrama de Pourbaix.

Bajo la necesidad de considerar otros equilibrios, M. Pourbaix desarrolló una forma muy útil de representar reacciones que dependan del potencial y del pH, pero que no dependan de un intercambio de electrones: el diagrama de Pourbaix. En estos diagramas, los dos parámetros E y pH son mostrados en gráficas para los diversos equilibrios sobre coordenadas cartesianas normales con E como eje vertical u ordenada y el pH como eje horizontal o abscisa. El diagrama toma en cuenta los equilibrios electroquímicos y químicos de metales en agua. Debido a que existen varios equilibrios para cada metal considerado, solamente un metal puede ser representado claramente en un diagrama. Los datos de estos equilibrios contenidos en los diagramas pH - E se consideran de tal valor que estos han sido preparados para la mayoría de los metales en un atlas¹⁰.

La reacción del agua se representa mediante dos semi-reacciones:



Cuando la actividad del agua es unitaria, al igual que las fugacidades del hidrógeno y el oxígeno, sus potenciales de electrodo se obtienen mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|}$$

$$E = 0 + 0.0591 \log |\text{H}^+| = -0.0591 \text{ pH}$$

para el hidrógeno

$$E = 1.23 + 0.0591 \log \frac{(\text{O}_2)^{1/2} (\text{H}^+)^2}{\text{H}_2\text{O}} = 1.23 - 0.0591 \text{ pH}$$

para el oxígeno

El diagrama de Potencial - pH del agua queda como se muestra en la figura 3.

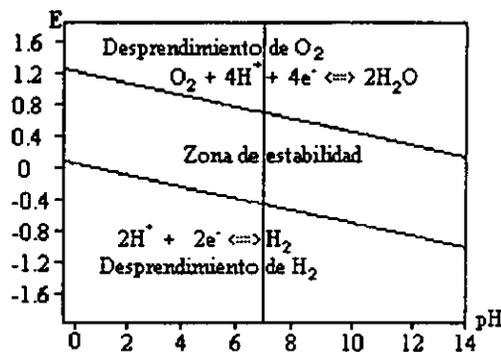
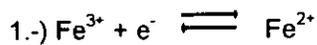


Figura 3.- Diagrama de Pourbaix del agua.

A continuación se ilustran los pasos para elaborar un diagrama de Pourbaix tomando como elemento al hierro. El potencial se determina mediante la ecuación de Nernst de donde según el tipo de reacción, deriva el pH. Se toma como consideración la concentración iónica 10^{-6} M debido a que a este valor tan pequeño, es posible considerarla como la actividad de la especie en disolución.

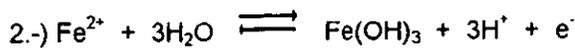


$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log 1$$

$$E = 0.771$$

Esta reacción depende del potencial



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Fe}(\text{OH})_3| |\text{H}^+|^3}{|\text{Fe}^{2+}| |\text{H}_2\text{O}|^3}$$

Las actividades de Fe_2O_3 y del $3\text{H}_2\text{O}$ se toman como unidad, por lo que:

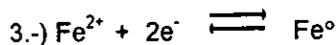
$$E = 1.2 + 3 \frac{RT}{nF} \ln |\text{H}^+| + \frac{RT}{nF} \ln |\text{Fe}^{2+}|$$

$$E = 1.2 + 0.1773 \log |\text{H}^+| + 0.3546$$

como $\text{pH} = -\log \text{H}^+$

$$E = -1.5 - 0.1773 \text{pH}$$

Esta reacción depende del Potencial y del pH.



La ecuación de Nernst para esta reacción es:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Fe}^{2+}|}{|\text{Fe}^\circ|}$$

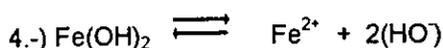
Tomando la actividad del Fe^{2+} como $1e-6$ molar

$$E = -0.44 + \frac{0.0591}{2} \log |\text{Fe}^{2+}|$$

$$E = -0.617 \text{ V}$$

Esta reacción depende solamente del Potencial. Si E° no se encuentra en tablas, es posible determinarla despejando de la ecuación de ΔG° .

$$\Delta G^\circ = G^\circ \text{ productos} - G^\circ \text{ reactivos}$$



Como se puede observar en esta reacción no hay transferencia de electrones, es puramente química, depende del pH

$$K_{ps} = \frac{[Fe^{2+}] |(HO)|^2}{[Fe(OH)_2]}$$

$$pH = 9.64$$

Con estos datos, es posible trazar un diagrama de Pourbaix.

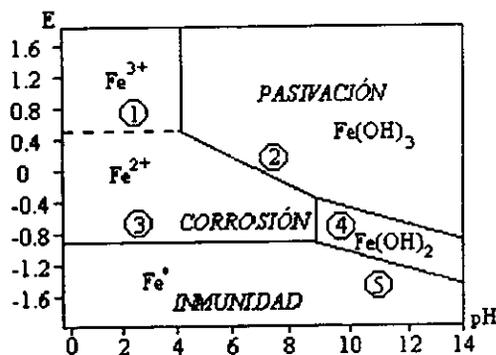


Figura 4.- Diagrama de Pourbaix para el hierro.

En la Figura 4, se ilustra que el diagrama se divide en tres zonas, según el estado en que se encuentra el hierro, y las condiciones de pH y potencial. Estos diagramas se dividen en: zona de pasivación, de inmunidad y de corrosión.

Zona de pasividad.- Los hidróxidos de hierro, forman una capa protectora en la superficie del metal, por eso se le denomina zona de pasividad.

Zona de inmunidad.- Es la zona donde se encuentra el hierro metálico (Fe^0) a este potencial el cual es muy negativo y a este pH se supone que el hierro no debe sufrir corrosión, es inmune a la corrosión.

Zona de corrosión.- El hierro se encuentra como ion y está ubicado a potenciales en donde es muy factible que sufra el proceso de corrosión.

Utilización de la medida de potencial para detectar zonas anódicas y catódicas.

Como se ha podido observar, el potencial electroquímico es un parámetro muy importante desde el punto de vista termodinámico, ya que permite conocer qué metal se comporta como ánodo y cuál como cátodo. Aún en situaciones en donde un sólo metal presenta diferencias de potencial debido a heterogeneidades, algunas veces resulta posible determinar qué zona se encuentra actuando como cátodo y cuál como ánodo. Esto es posible ya que las zonas que actúan catódicamente presentan un potencial más positivo de acuerdo a la serie electromotriz, y las zonas que actúan anódicamente muestran un potencial más negativo. Consecuentemente, el potencial puede ser medido continuamente para mostrar si el metal se corroe de acuerdo a la diferencia de potencial entre ambas zonas.

La medición del potencial es muy aplicada en metales que deben su resistencia a la corrosión a la presencia y conservación de una película superficial protectora, la cual los hace pasivos en muchos medios. Cuando la pasividad se pierde, su potencial cambia drásticamente. El cambio es suficientemente grande para ser medido y para enmascarar cambios de potencial más pequeños que tienen origen en fluctuaciones de temperatura, pH, etc.

En la figura 5 se ilustra la forma en que se mide un potencial en distintos medios.

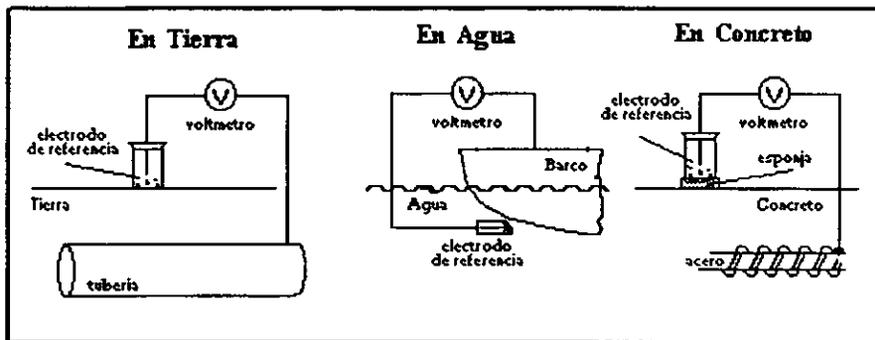


Figura 5.- Medición de Potencial de corrosión de diferentes estructuras.

1.1.2 Cinética de corrosión.

La velocidad con que ocurre un proceso de corrosión, es estudiada por la cinética, debido a que, para predecir la velocidad a la cual un metal se va a corroer, se necesitan incluir factores cinéticos. La cinética indicará que cantidad de un metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado.

Corriente de intercambio.

En electroquímica, al flujo de electrones generado en las reacciones de disolución (oxidación), que es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción se le llama densidad de corriente de intercambio i_0 , siendo esta una característica de un metal en equilibrio. Para ilustrar esto con mayor claridad, se ejemplifica con una placa de cobre sumergida en una disolución que contiene iones cobre (ver figura 6). Si la disolución no contiene oxígeno disuelto, bajo estas condiciones la pieza de cobre no se corroerá. Esto se debe a que el cobre es más noble que la reacción de desprendimiento de hidrógeno como se vio en temas anteriores. Aparte del hidrógeno iónico, no existe otro reactivo más catódico en ese medio, por lo tanto el cobre establece un equilibrio del tipo :

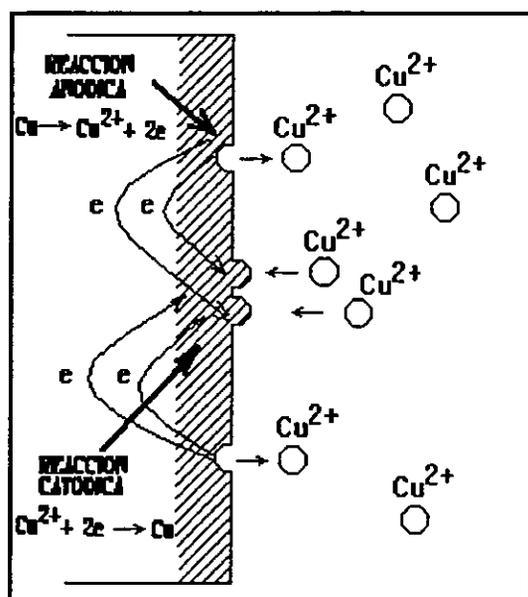
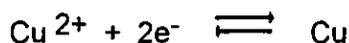


Figura 6.- Equilibrio de las reacciones anódicas y catódicas.

Aún cuando se dice que el cobre se encuentra en equilibrio (que no existe corrosión) es importante hacer notar que el sistema no es estático, sino dinámico ; existen reacciones de oxidación donde el cobre se disuelve y reacciones de reducción donde los iones cobre se depositan como metal. Estas reacciones ocurren en forma continua y simultáneamente, siendo iguales en la magnitud de la carga transferida, aunque en sentido contrario. La velocidad con que se disuelve el cobre de la pieza es igual a la velocidad con que el cobre en disolución se deposita.

Cada interfase tiene una i_0 característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa interfase metal-disolución para ceder y aceptar electrones. A mayor i_0 mayor facilidad de transferencia de carga y viceversa. La magnitud de i_0 depende de consideraciones cinéticas como: temperatura, concentración iónica, agitación, etc. Por lo tanto, como las velocidades de oxidación y reducción son iguales en magnitud, pero de signo opuesto, no habrá un flujo de electrones neto fuera del sistema y, por lo tanto es imposible medir la i_0 en un instrumento. Representando la corriente anódica como i_{an} y la corriente catódica como i_{cat} , en equilibrio:

$$i_0 = |i_{an}| = |i_{cat}|$$

Polarización.

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

Retomando el ejemplo de la placa de cobre sumergida en una disolución de sus propios iones, si se conecta a una placa de platino sumergida en el mismo electrolito, es posible establecer un ΔE entre las dos placas de tal forma que exista un flujo de electrones entre estos metales ; entonces se estarán modificando las condiciones de equilibrio iniciales en las interfases del cobre y del platino.

El cobre tenderá a disolverse actuando como ánodo pasando a la disolución como iones Cu^{2+} ; habrá por lo tanto un flujo de electrones generados que viajarán a través de la conexión eléctrica hacia el platino, que actuará como cátodo.

El flujo de electrones ha propiciado que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. Esto es lo que se conoce con el término de polarización ; es decir, el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de electrones. Ver figura 7.

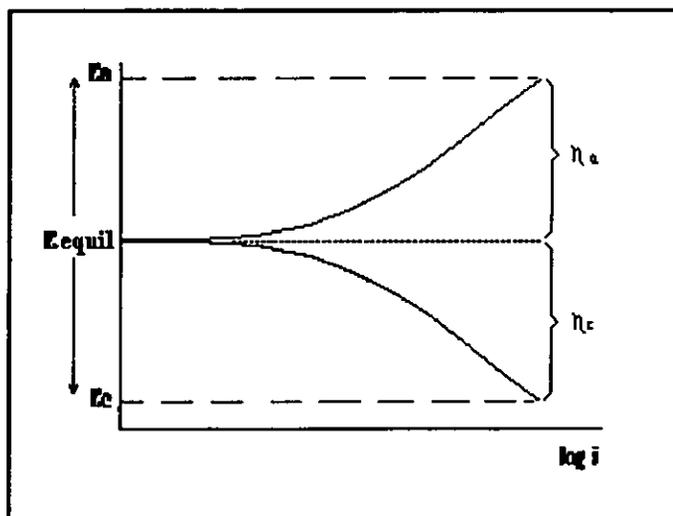


Figura 7.- Respuesta de polarización de un sistema.

Este desplazamiento en el potencial se puede representar de la siguiente manera:

$$E^M = E_{eq}^M + \eta \quad (\eta > 0)$$

donde η es el sobrepotencial. En particular el sobrepotencial anódico η_a será igual a :

$$\eta_a = E_a^M - E_{eq}$$

y el sobrepotencial catódico será:

$$\eta_c = E_c^M - E_{eq}$$

En la interfase cobre-disolución aparece un incremento en la velocidad de oxidación del cobre. Las reacciones de reducción en esa interfase aún existen, aunque ahora comparativamente más pequeñas que las de oxidación. Las condiciones iniciales de equilibrio han desaparecido para dar entrada a nuevas situaciones de no equilibrio.

En el electrodo de cobre, la magnitud de la corriente indicará el grado en que la velocidad de oxidación excede a la de reducción. Es decir, dará una indicación de la corriente neta del proceso. La corriente de disolución anódica es igual al valor de la corriente en un sentido menos el valor absoluto de corriente que fluye en sentido opuesto tal que:

$$i_a \text{ neta} = i - |i|$$

Relación de Tafel

A principios de siglo Tafel encontró de manera empírica una relación lineal entre el logaritmo de la salida de corriente y un sobrepotencial (η), como se anota en la siguiente ecuación

$$\eta = a + b \log i_{\text{neta}}$$

que es una ecuación análoga a la de una recta, en donde η es el sobrepotencial, que para propósitos generales se define como:

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equil}}$$

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

Ecuación de Butler y Volmer.

Por otro lado Butler y Volmer desarrollaron la teoría cinética electroquímica a partir de la teoría de los procesos de cinética química, obteniendo una expresión para la velocidad de la reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico, a partir de la velocidad de la reacción química bajo la condición de un campo eléctrico. La relación que se conoce como ecuación de Butler-Volmer, constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica para transferencia de carga en electrodos.

$$i = i_0 (e^{(1-\beta)\eta F/RT} - e^{(-\beta)\eta F/RT})$$

donde:

i = corriente neta

i_0 = corriente de intercambio
 η = sobrepotencial
 β = coeficiente de simetría
 F = constante de Faraday
 R = constante de los gases
 T = Temperatura

El coeficiente de simetría está relacionado con la contribución parcial del trabajo eléctrico a la energía libre estándar de activación para una reacción en la cual el ión vaya desde la solución hasta el electrodo y es un porcentaje de la diferencia de potencial. Este porcentaje β , toma valores entre 0 y 1, para estudios de cinética de corrosión a menudo se le considera con un valor de 0.5^{11, 12}

Aplicación de la ecuación de Butler-Volmer a un proceso de corrosión.

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

Por ejemplo, considerando sobrepotenciales muy positivos (comparados con la situación de equilibrio) la ecuación se simplifica ya que la contribución de la reacción catódica se desprecia, siendo lo mismo para sobrepotenciales muy negativos donde ahora la reacción anódica se desprecia. Por lo tanto las ecuaciones quedan:

$$\eta_a = -2.303 RT (\log i_0/(1-\beta)F) + 2.303 RT (\log i_a/(1-\beta)F)$$

$$\eta_c = -2.303 RT (\log i_0/\beta F) + 2.303 RT (\log i_c/\beta F)$$

estas ecuaciones en forma general son:

$$\eta = a \pm b \log (i_{\text{neta}})$$

i_{neta} = densidad de corriente anódica o catódica

Que es precisamente la ecuación de Tafel donde (+) corresponde a la reacción anódica y (-) a la reacción catódica. A las partes lineales de la gráfica η vs $\log i$ se le conocen como pendientes de Tafel que son usadas para determinar parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga. La intersección de las pendientes de Tafel corresponde a un punto en el eje del potencial denominado potencial libre o de corrosión, E_{corr} , y otro en el eje de las corrientes, i_{corr} , que es la denominada corriente de corrosión que dividida por el área del metal proporciona la densidad de corriente de corrosión. Siendo este el parámetro cinético más importante.

Velocidad de reacción.

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

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

Polarización por activación.

Se refiere a un proceso electroquímico que es controlado por la secuencia de reacciones en la interfase metal-electrolito. Esto es fácilmente ilustrado con la reacción del zinc en solución ácida en donde la formación de hidrógeno es el proceso de reducción. La figura 8 muestra los pasos posibles en la formación del H_2 en la superficie del zinc. Estos pasos también podrían ser aplicados a la reducción de alguna otra especie sobre la superficie del metal. Estas especies deben de ser primero adsorbidas o atraídas antes de que la reacción pueda proceder de acuerdo al paso 1. Después, la transferencia del electrón debe ocurrir (paso 2), resultando la reducción de la especie. Después dos átomos de hidrógeno tienen que combinarse (paso 3) y por último formar una burbuja de gas hidrógeno (paso 4). La velocidad global del proceso será controlada por el paso más lento.

Es importante ahora mencionar que la ecuación de Tafel se cumple solamente cuando las velocidades de las reacciones anódicas o catódicas sean gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase metal-electrolito.

Polarización por concentración.

Las desviaciones a la conducta de Tafel surgen cuando la velocidad de la reacción pasa a ser controlada por una etapa más lenta que la transferencia de carga en la secuencia del proceso. Esta etapa en los procesos de corrosión lleva por nombre polarización por concentración que se refiere a reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión en el electrolito. Esto se muestra en la figura 9. Aquí el número de iones hidrógeno en la solución es muy pequeño y la velocidad de reducción es controlada por la difusión de los iones hidrógeno a la superficie del metal.

La polarización por activación usualmente es el factor controlante durante la corrosión en soluciones con concentraciones de media a alta de especies activas.

La polarización por concentración generalmente predomina cuando la concentración de la especie reducible es pequeña.

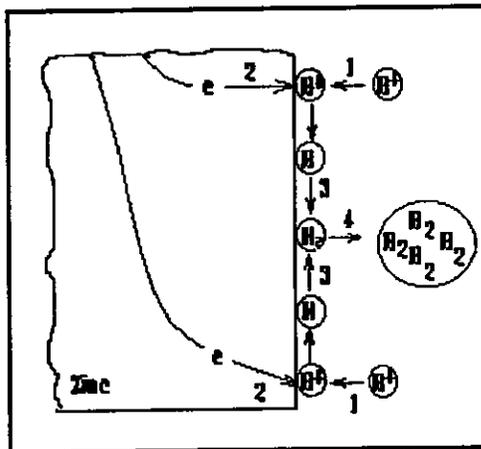


Figura 8.- Polarización por activación.

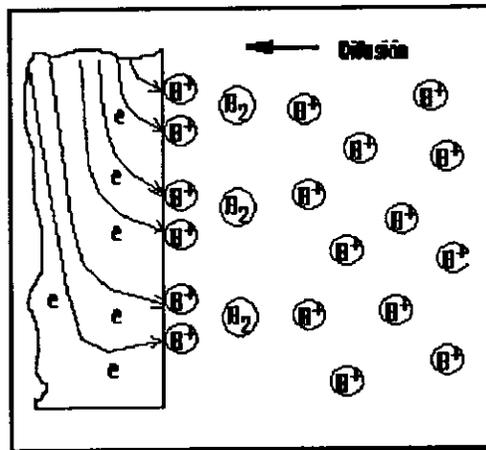


Figura 9.- Polarización por concentración.

1.1.3 Concreto Armado.

El concreto es uno de los materiales más importantes en la industria de la construcción actual. Su empleo va desde pequeñas reparaciones hasta las grandes obras civiles que empezaron a construirse a principios del siglo XX, con el comienzo de la fabricación industrial del cemento Portland¹³.

Se estima que en el mundo se consumen alrededor de 4.5 billones de toneladas de concreto al año, cinco veces más que de acero. Esto se debe a su gran versatilidad en formas, acabados y tamaños; excelentes propiedades mecánicas; elevada durabilidad frente a ambientes que para otros materiales son muy agresivos; fácil disponibilidad y bajo costo relativo¹⁴.

El concreto reforzado surge al unir el acero con el concreto gracias a la elevada adherencia entre ambos, lo que produce una correcta transferencia de propiedades mecánicas: buena resistencia a la tracción del primero y resistencia a la compresión del segundo.

La utilización del acero embebido en concreto ofreció una gran mejora en cuanto a resistencias. Además, se comprobó que el acero permanecía protegido contra cualquier sustancia agresiva, ésto gracias a que sobre la superficie del acero se formaba una capa de óxido protector inducida por el medio fuertemente alcalino de la fase acuosa del concreto.

Sin embargo, el concreto reforzado ha resultado menos durable de lo que inicialmente se pensó, ya que el acero se puede corroer cuando la alcalinidad del concreto disminuye o cuando los iones cloruro penetran hasta él.

En la actualidad, la corrosión del acero es una causa importante del deterioro de las estructuras¹⁵. Así pues, resulta de capital importancia poder conocer de que forma se lleva a cabo el proceso y cuales son los factores que influyen en este.

Para poder comprender por qué es que la alcalinidad del concreto puede disminuir o cómo es que los iones cloruro pueden penetrar a través de él es necesario conocer como está éste constituido, cuales son los elementos que lo conforman y de que manera influyen en la resistencia a la corrosión del acero.

El concreto se define como una mezcla endurecida del cemento, agregados y agua. La reacción entre el agua y el cemento toma lugar lentamente dando como resultado que las propiedades importantes tales como la resistencia y la permeabilidad cambien continuamente.

Componentes del concreto.

El concreto, llamado también hormigón, es una mezcla de dos componentes: pasta (compuestos finos) y agregados (compuestos gruesos).

La pasta de concreto se compone de cemento, agua, aditivos y aire que se retiene al mezclar los componentes, o incluido intencionalmente.

a) Cemento.

El cemento puede describirse como un material con propiedades tanto adhesivas como cohesivas, las cuales le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto¹⁶.

Existen diferentes tipos de cemento Portland en el mercado, los cuales están clasificados de acuerdo a la norma C 150 de la ASTM (American Society for Testing and Materials)¹⁷, como se muestra a continuación:

| | |
|----------|--|
| Tipo I | Cemento de uso general. |
| Tipo II | Genera menor calor de hidratación que el tipo I y es más resistivo al ataque por sulfatos. Se utiliza en grandes estructuras en las que el calor de hidratación puede provocar agrietamientos. |
| Tipo III | Cemento de alta resistencia a temprana edad y rápido fraguado. Es usado cuando se requiere alcanzar una elevada resistencia en pocos días. |
| Tipo IV | Presenta un calor de hidratación más bajo que el tipo III, se utiliza en construcciones de concreto masivo. |
| Tipo V | Cemento de alta resistencia a la acción de los sulfatos, se utiliza en estructuras que están en contacto con suelos de aguas freáticas de alto contenido de sulfatos y en hormigones con aguas negras domésticas concentradas. |

Tabla 3. Tipos de cemento Portland

El cemento es una mezcla de:

Sulfato de calcio di-hidratado (yeso)

Óxido de calcio (cal libre)

Magnesia (periclasa)

Alcalis y

Clinker

El clinker es el producto de la fusión de la mezcla de caliza (CaCO_3) y arcilla (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 + sílica) a 1500°C . Todos estos compuestos se mezclan, produciendo nuevos compuestos, que son los principales componentes del cemento:

| | | |
|---|---|-----------------------|
| Silicato dicálcico (belita) | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | C_2S |
| Silicato tricálcico (alita) | $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | C_3S |
| Aluminato tricálcico | $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | C_3A |
| Ferrialuminato tetracálcico ó Aluminoferrito tetracálcico | $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_4AF |

Tabla 4. Componentes del cemento

La tercera columna indica la forma abreviada que por convención, le han asignado los químicos del cemento a estos compuestos.

b) Agregados.

Los agregados son de gran importancia en el concreto, ya que la calidad de estos se ve reflejada en la resistencia del concreto, además sus propiedades afectan en gran medida tanto la durabilidad como el comportamiento estructural del concreto.

Originalmente se consideraban materiales inertes, sin embargo, es bien sabido que sus propiedades físicas y químicas influyen en el comportamiento del material compuesto final. Además, le proporcionan al concreto mayor estabilidad volumétrica y más durabilidad.

Clasificación de los agregados:

La alternativa más común en la fabricación de concreto de buena calidad, es obtener agregados que entren, cuando más, en dos rangos de tamaño. La división principal se hace entre el llamado agregado fino (arena) cuyo tamaño no es mayor de 5 mm y el agregado grueso (grava) que comprende material mayor a 5 mm.

c) Agua de amasado.

Los cementos que se utilizan en la fabricación del concreto tienen la propiedad de fraguar y endurecer con el agua, en virtud de que experimentan reacciones químicas de hidratación. La cantidad de agua necesaria para que se lleve a cabo completamente esta reacción química es alrededor de un 40% del peso del cemento. Un 23% de esta agua se combina químicamente para dar productos de hidratación y el resto se absorbe en la superficie del gel¹⁸.

La cantidad de agua añadida inicialmente a la mezcla de cemento y agregados para obtener un concreto fresco con trabajabilidad conveniente es siempre superior a la cantidad de agua necesaria para la hidratación completa. Este exceso de agua es la responsable del grado de porosidad y permeabilidad del concreto endurecido.

El agua que no reaccionó tiene características alcalinas debido a que en ella se disuelven los iones del cemento como son Ca^{2+} , HO^- , Na^+ , K^+ y SO_4^{2-} .

d) Aditivos.

A diversas sustancias que se añaden para modificar las propiedades de fluidez, acelerar o retardar el fraguado, así como para incrementar la resistencia a la corrosión del refuerzo de acero, se les denomina aditivos. Estos elementos son adicionados en pequeñas cantidades y el uso es particular de acuerdo a la propiedad que se requiera.

e) Acero de refuerzo.

Son aleaciones hierro/carbono. En gran parte de los usos, con el objetivo de lograr una mejor adherencia entre el acero y el concreto, se le da un acabado superficial en relieve, que recibe el nombre de corrugado.

A la rápida difusión del uso del concreto armado ha contribuido en gran medida el complemento de propiedades de dos materiales: acero y concreto que reunidos en un material mixto, le dotan de la destacada resistencia a la tracción al primero y de la buena resistencia a la compresión al segundo. La protección que le confiere el concreto al acero de refuerzo es una acción de doble naturaleza:

a.-) por una parte cuando el concreto se ejecuta correctamente, debido a su elevado pH (12.6 aproximadamente), mantiene a las armaduras en estado pasivo.

b.-) el concreto supone un impedimento físico a la penetración por difusión de oxígeno, humedad, cloruros, anhídrido carbónico y otras sustancias agresivas hasta la superficie del acero.

Cuando estas condiciones no se satisfacen, el concreto se hace más permeable a agentes agresivos que ocasionan su pronto deterioro.

La calidad de esta pasta de concreto depende de la relación agua/cemento que se utiliza para su elaboración, del fraguado y del proceso de curado.

Relación agua/cemento (a/c).

La relación agua/cemento no es otra cosa que la cantidad de agua utilizada con respecto al peso o volumen de cemento. Juega un papel muy importante en la preparación del concreto, ya que la mezcla debe ser semifluida, lo suficiente para manejarla manualmente.

Su importancia radica en que una pasta de cemento con poco contenido de agua estará más compacta, por lo que tendrá menos cantidad de poros interconectados (que son permeables a líquidos y gases) en donde se aloje la humedad y facilite la difusión de iones que puedan iniciar el proceso de corrosión; lo contrario sucede en una pasta con mayor contenido de agua y por lo tanto mayor porosidad y mayor permeabilidad. Esto es de una importancia crítica para el proceso de corrosión del acero de refuerzo, ya que tanto los elementos soporte (como el oxígeno) como los agentes iniciadores (ion cloruro) del ataque corrosivo, pueden difundir hacia el acero a través de la masa de concreto. La velocidad de difusión del oxígeno y de los cloruros serán menores cuando se reduce la porosidad, por la relación agua/cemento¹⁹.

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

Fraguado.

En términos generales el fraguado se refiere a un cambio del estado fluido al estado rígido. El fraguado es causado por una hidratación selectiva de algunos componentes del cemento, siendo el aluminato tricálcico (C_3A) y el silicato tricálcico (C_3S) los que más rápido reaccionan, sin embargo, debido a la adición de yeso se retrasa la formación de la forma hidratada de C_3A y por lo tanto el C_3S fraguará primero. La forma hidratada del C_3A es más porosa por lo que si fraguara primero se vería afectada la resistencia del concreto resultante.

El proceso de fraguado se divide arbitrariamente en fraguado inicial, el cual corresponde a un rápido aumento en temperatura y el fraguado final al máximo de temperatura.

El tiempo de fraguado se ve afectado por la temperatura, ya que si la temperatura aumenta, el tiempo de fraguado disminuye.

Curado.

El proceso de curado se realiza con el fin de prevenir la evaporación del agua en el concreto, manteniendo la humedad para que se lleve a cabo satisfactoriamente la hidratación de los materiales cementantes y el endurecimiento apropiado del concreto. El propósito es mantener el concreto saturado, esto con el fin de que los productos de hidratación del cemento llenen los espacios de la pasta fresca (de concreto) que al principio estaban llenos de agua.

El producto principal de reacción del proceso de endurecimiento tiene configuración de gel (agua y constituyentes de partículas de cemento). Cuando la hidratación es casi completa, si la pasta se mantiene húmeda, el proceso de hidratación y la formación de gel continúa mientras haya humedad; si la pasta no se conserva húmeda la hidratación cesa cuando se evapora el agua.

Durante el proceso de hidratación (curado), se induce la formación de una capa pasiva protectora de hidróxidos de hierro en la superficie del acero como son: KOH , $NaOH$, $Ca(OH)_2$ entre otros, estos se forman debido a la elevada alcalinidad del medio.

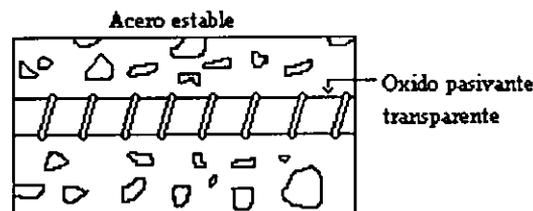


Figura 10. Capa protectora sobre el acero.

Proceso de Hidratación del cemento.

A las reacciones químicas que se llevan a cabo entre los componentes del cemento y el agua se le conoce con el nombre de hidratación. Estos productos de hidratación, con el paso del tiempo, producen una masa firme y dura llamada pasta de cemento endurecida.

Los productos de hidratación del cemento poseen baja solubilidad en agua, como lo demuestra la estabilidad de la pasta del cemento endurecida en contacto con el agua.

La velocidad de hidratación disminuye continuamente, de modo que, aún después de transcurrido mucho tiempo permanece una buena cantidad de cemento deshidratado.

Hidratación del cemento Portland.

La reacción del cemento Portland con el agua es en realidad la reacción de los cuatro materiales del clinker: Silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y el aluminoferrito tetracálcico (C_4AF).

Estos minerales reaccionan con el agua dando precipitados insolubles de silicato calcico hidratado (parecido al $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) e hidratos de aluminato de calcio (parecido a $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$) a la vez llamado gel de cemento .

Aparte de este gel de cemento se produce el silicato tricálcico y el silicato dicálcico como cal libre ($Ca(OH)_2$)²⁰.

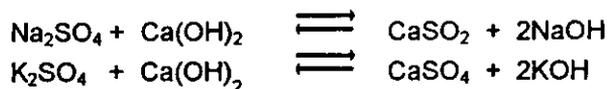
Se cree que ambos silicatos (C_3S y C_2S) requieren la misma cantidad de agua para su hidratación, pero el C_3S produce más del doble de $Ca(OH)_2$ que el C_2S . Además estos silicatos son los responsables de la alta resistencia inicial del gel de cemento¹⁶

La reacción de C_3A con el agua es muy violenta es por eso que al clinker se le agrega yeso, para retardar un poco la reacción¹⁶.

El C_3A no contribuye a reforzarlo, pero este actúa como fundente y reduce la temperatura de cocción del clinker y facilita la combinación de cal y sílice, siendo útil en la fabricación del cemento.

El yeso se adiciona al clinker con el fin de evitar el fraguado relámpago, pero debe cuidarse la cantidad de yeso, ya que si es demasiado lleva a una expansión de la pasta de cemento y al rompimiento consecuente de la pasta fraguada.

La cal libre formada ($Ca(OH)_2$) reacciona con las sales de sodio y potasio que están presentes en cantidades menores en el cemento, dando un aumento a la formación de hidróxidos de sodio y potasio muy solubles de acuerdo con las ecuaciones probables²⁰:



Estos componentes le confieren al gel de cemento características alcalinas.

El concreto resulta un sólido compacto y denso, pero poroso. La red de poros es un entramado de canalículos y capilares, los cuales pueden no estar siempre comunicados entre si, pero que permiten que el concreto sea permeable a los líquidos y gases. Aunque el concreto suponga una barrera física, esta se vuelve accesible a los elementos agresivos que se dirigen hacia el acero.

Puzolanas.

La puzolana es un materia natural o artificial que contiene sílice en forma reactiva. Este material silíceo o silicoaluminoso tiene muy poco o nulo valor cementante, pero en forma muy dividida y en presencia de humedad reaccionará químicamente con hidróxidos de calcio a temperaturas normales de colado para formar un compuesto con propiedades cementantes. Es esencial que la puzolana esté finamente pulverizada a fin de que la sílice pueda combinarse con la cal (liberada por la hidratación del cemento) en presencia de agua, para formar silicatos de calcio estables con propiedades cementantes.

Ceniza volante.

Es ceniza precipitada electrostáticamente de los humos escapados de las estaciones de fuerza motriz que funcionan a base de carbón (calderas).

Las partículas de éste son esféricas y son por lo menos de la misma finura del cemento de manera que la sílice está lista para la reacción.

Es necesario que esta ceniza tenga una finura y un contenido de carbón constante, estos dos elementos son a menudo independientes puesto que las partículas de carbón tienden a ser más gruesas. El carbón no es puzolánico, solo es un complemento.

Estructura del cemento hidratado.

La pasta de cemento fresco es una red de partículas de cemento en agua, pero una vez que la pasta ha fraguado, su volumen permanece constante. En cualquier etapa de hidratación la pasta endurecida consta de hidratos de varios compuestos, denominados colectivamente como gel de cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, algunos componentes menores, cemento no hidratado y residuos de los espacios rellenos de agua en la pasta fresca. Estos huecos se denominan poros capilares, pero dentro del gel mismo existen huecos intersticiales llamados poros de gel. Por lo tanto, en una pasta deshidratada hay dos clases distintas de poros¹⁶ (figura 11).

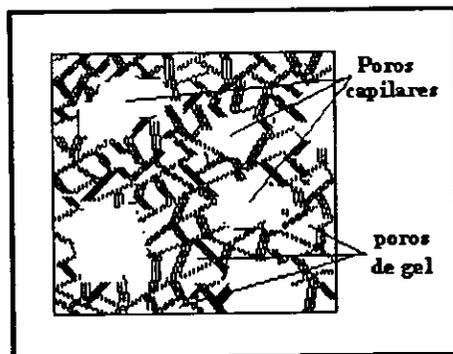


Figura 11.- Estructura del gel de cemento.

Poros capilares.

Los poros capilares representan la parte de volumen bruto que no ha sido llenado por los productos de hidratación. El volumen del sistema capilar se reduce a medida que avanza la hidratación.

Por lo tanto, la porosidad capilar de la pasta depende tanto de la relación agua/cemento de la mezcla como del grado de hidratación.

Su forma es variable, pero forman un sistema interconectado con distribución aleatoria a través de la pasta de cemento. Estos poros miden aproximadamente $1.3 \mu\text{m}$. Los poros interconectados constituyen la causa principal de la permeabilidad de la pasta de cemento endurecido. Sin embargo, la hidratación aumenta el contenido sólido de la pasta, y en pastas reposadas y densas los capilares pueden bloquearse por el gel y segmentarse de modo que se transforman en poros capilares interconectados solamente por los poros de gel. La ausencia de capilares continuos se debe a la adecuada combinación de la relación agua/cemento y a un periodo suficientemente largo de curado por humedad.

Poros de gel:

El gel es poroso, pero sus poros son espacios intersticiales interconectados en las partículas de gel. Estos poros miden aproximadamente entre 15 y 20 \AA , ocupando alrededor de un 28% del volumen total del gel. Estos son independientes de la relación agua/cemento y del avance de hidratación. Es por esto que al aumentar el volumen total del gel con el avance de la hidratación, el volumen total de los poros del gel también se incrementa¹⁶

Protección del acero embebido en concreto.

El fenómeno de corrosión se puede presentar en estructuras de concreto reforzado debido a que prevalecen las condiciones propicias para desarrollarse. Por un lado, existen en el metal regiones eléctricamente comunicadas y con diferencias de potencial electroquímico como consecuencia de algún tipo de heterogeneidad en su superficie, o en el medio con el que está en contacto. Y por otro, la presencia de un electrolito conductor formado por la fase líquida que rellena los poros del concreto.

La fase líquida dentro del concreto proviene del exceso de agua utilizada en el amasado del concreto. Esta fase líquida es, en definitiva, la que origina la conocida porosidad del material dando lugar a una red intercomunicada de capilares¹⁶

Los distintos componentes solubles del cemento ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , K^+ , Na^+ , etc.) se disuelven en la fase líquida, provocando con esto, debido a la naturaleza de estos productos, que el pH se eleve entre 12 y 13.

Bajo las condiciones de un ambiente alcalino, las reacciones de corrosión serán:



Cuando el acero entra en contacto con el concreto, debido al ambiente alcalino, este se situará en la zona de pasivación del diagrama de Pourbaix, es decir, en condiciones de potencial y pH tales que sobre la superficie del metal se forman capas de productos de corrosión compactas y adherentes que impiden que el proceso de disolución continúe¹⁰.

Por otra parte, la propia compacidad del concreto constituye un impedimento físico a la penetración de cualquier agente agresivo hasta la superficie metálica.

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

1.3 Corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.

Principales causantes.

Se ha mencionado por qué es que el concreto muestra cierta permeabilidad a líquidos y gases, también se mencionó que existen sustancias agresivas que penetran hasta la superficie del metal provocando la corrosión del acero. En definitiva, son esencialmente dos las causas que pueden dar lugar al rompimiento de la capa de óxido que protege al acero²¹.

- La disminución de la alcalinidad del concreto por reacción de sustancias agresivas como el CO₂ (carbonatación).
- La presencia de una cantidad suficiente de cloruros, ya sea que penetren desde el exterior o que estén presentes como contaminantes en los componentes de fabricación del concreto.

CARBONATACIÓN.

El pH del concreto puede cambiar por el ingreso de ácidos desde el ambiente. Estos ácidos son principalmente el CO₂ en el aire y el SO₃ de la lluvia. De estos el CO₂ en el aire es de mayor importancia, de ahí el nombre de carbonatación.

Inicialmente el CO₂ no es capaz de penetrar profundamente dentro del concreto, debido a que es enlazado (ver figura 12) dentro de la capa superficial por la reacción siguiente:



dando como resultado un cambio en el pH:

de pH = 13-14 a pH = 11

Sin embargo, como la porción de mezcla externa del concreto se carbonata, el CO₂ ingresa más allá y cuando el pH alrededor del acero de refuerzo sea neutro la capa de óxido protector pierde esa propiedad, dejando al acero expuesto a la corrosión.

A la profundidad que el CO₂ alcanza y, por lo tanto, modifica el pH, generalmente es llamada espesor o frente de carbonatación.

En la práctica es útil conocer a qué velocidad progresa el "espesor de carbonatación". La penetración del CO₂ es determinada por la forma de la estructura de los poros del concreto. Es de mencionarse que existe una gran diferencia entre la velocidad de difusión del CO₂ en aire y la difusión del CO₂ en agua ; en agua es aproximadamente 10⁴ más bajo que en aire²².

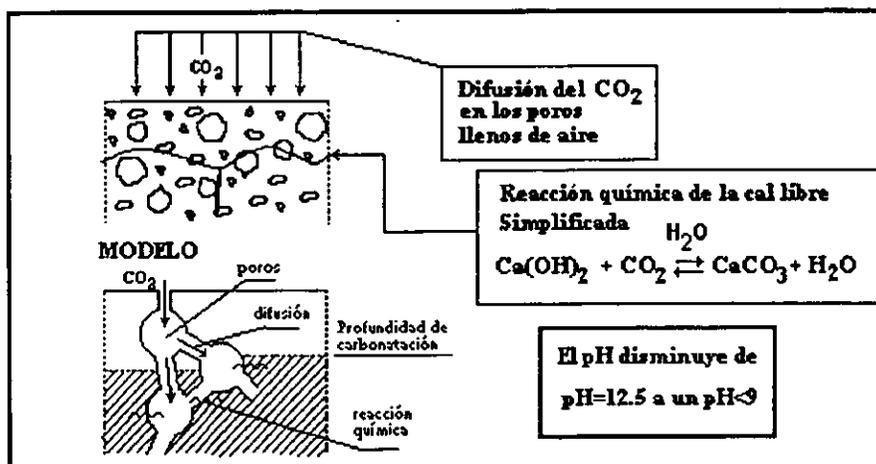


Figura 12.- Proceso de carbonatación.

Si el poro está seco, como se muestra en la figura 13, el CO_2 difunde fácilmente, pero la carbonatación no puede ocurrir debido a la falta de agua. Este caso solo se presenta en concreto que está sobresecado.

Cuando los poros están llenos de agua (figura 14) hay apenas alguna carbonatación debido a la poca difusión del CO_2 en agua.

Si los poros están parcialmente llenos de agua (figura 15), la carbonatación puede proceder hasta un espesor donde los poros del concreto están secos.

Los parámetros que determinan la velocidad de carbonatación, son: la composición y cantidad del cemento, la composición, compactación, condiciones de curado y condiciones ambientales del concreto²³⁻³²

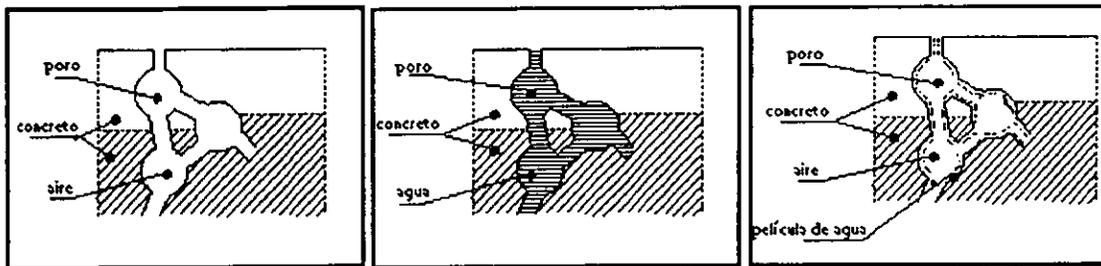


Figura 13.- Poro seco. Figura 14.-Poro saturado de agua. Figura 15.-Poro parcialmente lleno.

Ataque por cloruros.

La presencia de iones cloruro causan la corrosión del acero de refuerzo. Estos iones provienen principalmente de ambientes marinos y/o de sales deshielantes.

Los cloruros pueden ser introducidos en pequeñas cantidades en los componentes de mezclado del concreto, ya sea en los aditivos, en el agua de mezclado o en los agregados. Si los cloruros son mezclados dentro de los componentes del concreto, ellos provocarán la disolución del acero. Cuando los cloruros entran al concreto desde el exterior, penetrarán a través del concreto hasta el acero iniciando el proceso de corrosión.

Modelo de vida útil de las estructuras de concreto.

Cuando los agentes agresivos no están presentes desde la elaboración del concreto, éstos al ser colocados a la estructura en servicio penetran a través de él, llegando a la superficie del metal, provocando que la corrosión se desencadene. Una vez que la corrosión se ha desencadenado, ésta se manifestará bajo tres vertientes³³ :

- 1) Sobre el acero con una disminución de su capacidad mecánica.
- 2) Sobre el concreto debido a que las presiones que ejerce el óxido al generarse, lo fisura o lo desprende.
- 3) Sobre la adherencia acero/concreto

Desde el punto de vista de la corrosión del acero en el concreto, se ha definido un modelo muy sencillo que representa el tiempo que tarda una estructura de concreto proporcionando servicios para la cual ha sido diseñada³⁴. Este modelo se divide en dos períodos.

Período de iniciación: tiempo en que tarda el agente agresivo en atravesar el recubrimiento, alcanzar el acero y provocar el rompimiento de la capa de óxido protector.

Período de propagación: comprende la acumulación progresiva del deterioro, hasta que alcanza un nivel inaceptable.

Estos periodos se expresan mejor en la siguiente figura:

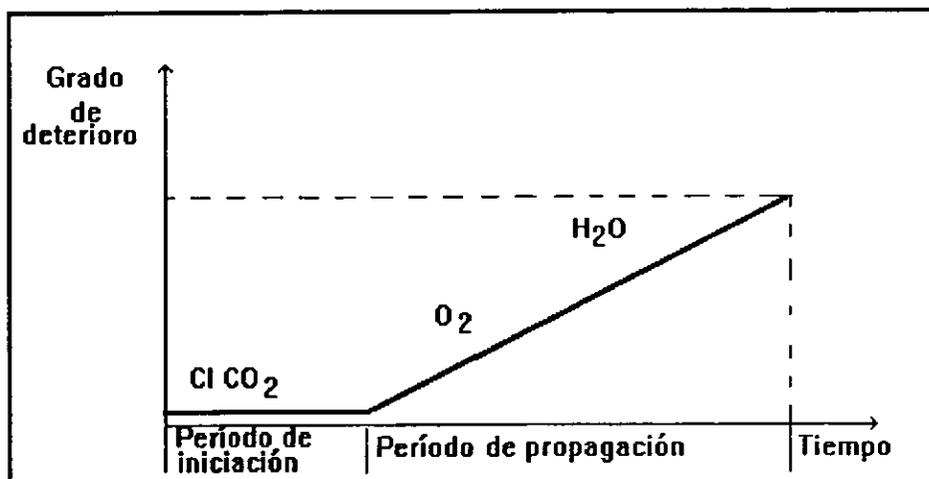


Figura 16.- Tiempo de vida útil de una estructura.

Periodo de iniciación.

Proceso por difusión.

Durante la etapa de iniciación los agentes agresivos penetran en el concreto de diferente manera hasta alcanzar el nivel del acero. Estos agentes pueden penetrar por migración, por convección, por capilaridad o, en el más común de los casos, por difusión de los iones cloruro.

El estudio de los fenómenos de penetración de iones cloruro en estructuras de concreto permite hacer predicciones y ejercer acciones correctivas antes de que el daño se haya propagado. Sin embargo, el ingreso de los iones en las estructuras generalmente se da por un proceso largo, de tal manera, que para poder conocer los niveles de cloruros que han penetrado en una estructura es necesario que esté expuesta durante un largo tiempo.

Un método que ha reducido el tiempo para estimar perfiles de concentración de cloruros a periodos prolongados, es el empleo de ecuaciones diferenciales que aproximen las condiciones bajo las cuales se presenta el fenómeno de difusión en el concreto. La ecuación que se utiliza para este tipo de estudios es la ecuación de Fick, asumiendo que el mecanismo de penetración es por difusión.

La difusión se define en el proceso por el cual la materia es transportada de una parte de un sistema a otra³⁵ debida a un gradiente de concentración. La teoría matemática de la difusión se basa en la hipótesis de que la transferencia de masa de una sustancia a través de una unidad de área de una sección, es proporcional al gradiente de concentración medio normal a dicha sección, es decir:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial X}$$

donde

F es el porcentaje de transferencia por unidad de área de la sección

C es la concentración de la sustancia de difusión

X es el espacio coordenado medio normal a la sección

D es llamado coeficiente de difusión.

Si F es la cantidad de materia difusora acumulada y C es la concentración, ambos son expresados en términos de alguna unidad de cantidad, por ejemplo gramos o porcentaje por peso, entonces esto nos demuestra de acuerdo a la ecuación anterior que D es independiente de éstas

unidades y sus dimensiones son dadas en longitud²/tiempo, por ejemplo, cm²/s. El signo negativo de la ecuación es debido a que la difusión ocurre en dirección opuesta al incremento de la concentración. La ecuación es conocida como la 1a. ley de Fick. A partir de la expresión anterior es deducido que el incremento de la concentración con respecto al tiempo de una unidad de área es proporcional al gradiente de concentración medido normal a la sección. A la expresión resultante se le conoce como la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

donde t es el tiempo de exposición.

Otras formas de las ecuaciones anteriores son dadas por la transformación de coordenadas, o por considerar elementos diferentes formas de volumen. Entre los casos que se pueden encontrar se tiene la difusión en un cilindro, cuya expresión es la siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (\frac{\partial}{\partial r}) (\frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial C}{\partial r}))$$

donde r es el radio del cilindro

Las últimas dos ecuaciones representan difusión en una sola dirección. La expresión general de la segunda ley de Fick para difusión en tres dimensiones es.

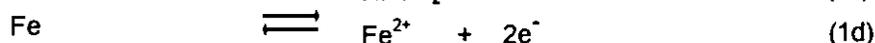
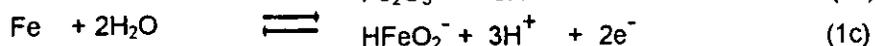
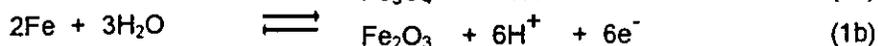
$$\Delta C / t = D \nabla^2 C$$

donde ∇^2 es el operador laplaciano.

Periodo de propagación.

La corrosión del acero en concreto es un proceso electroquímico. Es decir, es una reacción que envuelve la transferencia de carga (electrones) desde una especie a otra. Para que una reacción electroquímica ocurra (en ausencia de una fuente electroquímica externa) deben existir dos reacciones de media celda: una reacción capaz de producir electrones (reacción anódica) y otra reacción capaz de consumir electrones (reacción catódica). Sin embargo, las velocidades de producción y consumación deben ser iguales para satisfacer un balance de carga.

Para el acero embebido en el concreto, las reacciones anódicas de interés son:



Las posibles reacciones catódicas dependen de la disponibilidad de oxígeno y el pH en los alrededores del acero. Las reacciones más comunes son:



Para un concreto de buena calidad, en la que el pH es normalmente del orden de 13.5, las reacciones (1a) y (1b) son las de mayor interés. En ausencia de otros factores, los óxidos Fe_3O_4 y Fe_2O_3 formarán una capa protectora sobre la superficie. Si el pH es reducido, por ejemplo por carbonatación, entonces este óxido no será protector. Alternativamente, puede existir ataque por picaduras provocado por el ion cloruro.

Para que la corrosión proceda, debe ser completado el circuito eléctrico entre las áreas anódicas y catódicas del acero, con un flujo de iones y electrones entre estas áreas (corriente de corrosión). La magnitud de la corriente de corrosión es una medida directa de la velocidad de corrosión del acero. Similar a un circuito eléctrico, la corriente de corrosión puede ser limitada por la resistencia del circuito. En este caso, el factor importante es la resistencia eléctrica del concreto^{1,2, 29,34-37}.

La resistencia eléctrica del concreto es uno de los factores que controlan la velocidad de corrosión del acero cuando este ya no presenta la capa de óxido protector. Los parámetros que determinan si la corrosión es posible (termodinámica) son : el pH de la disolución en poro del concreto y el potencial electroquímico existente en la superficie del acero.

Es posible estimar si las reacciones (1a-1d) son termodinámicamente factibles a un pH y potencial dados. A un pH de 13.5 (común en concretos), el hierro está en equilibrio con Fe_3O_4 a un potencial de -1125 mV (contra el electrodo de Calomel). A potenciales más negativos, el hierro estará en la fase estable, y, por lo tanto, la corrosión no puede ocurrir. A valores de potenciales altos, el Fe_3O_4 y el Fe_2O_3 son la fase estable y la corrosión puede llevarse a cabo. En esta teoría a potenciales más positivos, la velocidad de corrosión es mayor. Sin embargo, a un pH mayor de 9 en la presencia de oxígeno, el óxido forma una película protectora sobre la superficie del hierro (figura 17).

Un factor importante de esta película es que no se encuentra a un solo potencial de corrosión. Su valor de potencial de corrosión más alto está determinado por el potencial de equilibrio del oxígeno. En concretos aireados con un pH de 13.5, el potencial más grande del acero podría ser de +175 mV (contra el electrodo de Calomel). El potencial más bajo al cual se ha encontrado que la película protectora es estable a este pH es de -594 mV. En la práctica el acero puede adoptar cualquier potencial dentro de este rango si se encuentra pasivado.

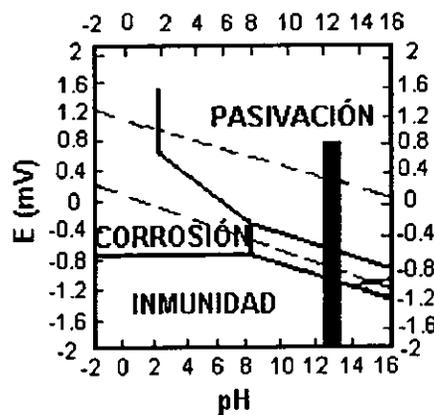


Figura 17.- Zonas en pH del concreto.

Despasivación.

El mantenimiento de la pasividad requiere de elevados niveles de alcalinidad en contacto con la superficie del acero y la ausencia de iones agresivos. Cuando se alcanzan cantidades suficientes de iones agresivos, se conducirá al rompimiento de la pasividad y a la propagación de la corrosión. Ambos efectos serán más severos si la superficie del acero tuviera una capa de herrumbre previa a su colocación en el concreto, ya que esta disminuye el contacto físico entre la superficie del metal y la solución alcalina decreciendo así el poder pasivante. La forma de corrosión que inicie dependerá de las circunstancias específicas y podrá ser de dos tipos: por picadura o generalizada.

Corrosión generalizada.

Una concentración muy alta de cloruros en el líquido de los poros puede producir un ataque por picaduras tan extenso, que éstas aparezcan prácticamente juntas dando lugar a un proceso de corrosión más generalizado. Sin embargo, la corrosión generalizada se presenta más fácilmente como resultado de una reducción de pH que conduzca a una situación en donde la naturaleza alcalina del cemento sea incapaz de mantener la capa pasiva. La propagación de este tipo de condición, en la cual los ánodos y los cátodos están muy cerca unos de otros, dependerá de la disponibilidad de oxígeno para despolarizar la reacción catódica y de suficiente conductividad para permitir el movimiento iónico entre ánodos y cátodos. Bajo estas circunstancias el control de la corrosión estará dado por la resistividad del concreto. En concretos carbonatados, la resistividad estará determinada por el grado de saturación de agua en los poros³⁶⁻³⁹

Mecanismo de corrosión por picaduras.

La teoría electroquímica de la corrosión por picaduras aún está sujeta a mucha investigación y discusión. Sin embargo, algunos principios del proceso están generalmente aceptados y estos se presentan a continuación.

La propagación de las picaduras requiere de una actividad continua en sitios específicos manteniendo la relación Cl^-/HO^- por encima del valor crítico de iniciación. Conforme las picaduras crecen, el medio se acidifica más como resultado de la hidrólisis de los productos de corrosión que liberan iones hidrógeno. El potencial de esta región se vuelve más negativo, por consiguiente los sitios adyacentes susceptibles de picaduras, pierden esa susceptibilidad al volverse más nobles. Esto produce que la cantidad de iones HO^- se incremente con la consecuencia de las reacciones que elevan el pH de las zonas catódicas. Llevando esto a pensar que el proceso por picaduras es autocatalítico ya que decremента el pH de los sitios en que tiene lugar, e incrementa el de las áreas adyacentes, reduciendo así el ataque en estas últimas.

Para que se mantenga el proceso de picaduras, es necesario que exista un continuo aprovisionamiento de cloruros. Se ha identificado dos procesos para que ello ocurra. El primero que es la migración de cloruros a la picadura desde el líquido de los poros y el segundo se refiere al llamado reciclaje de cloruros como se muestra en la siguiente figura

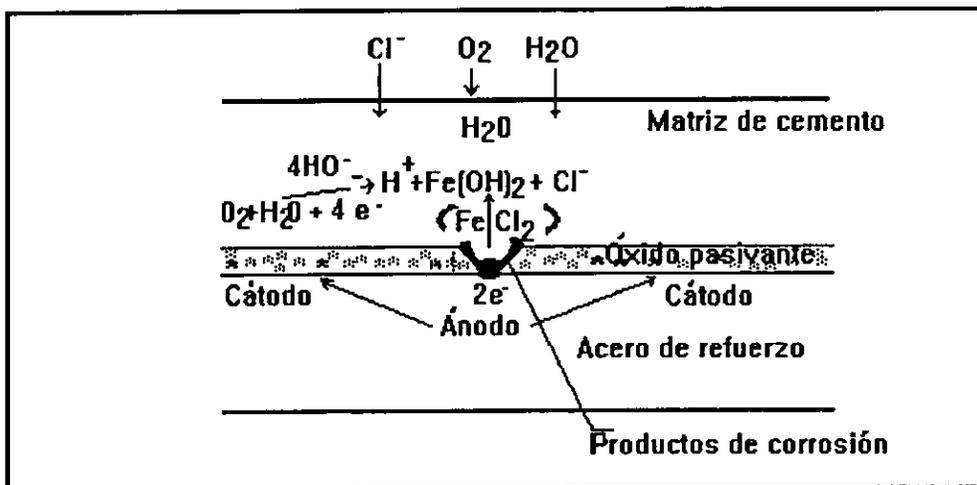


Figura 18.- Efecto de la hidrólisis de los productos de corrosión y del reciclaje de cloruros en la picadura.

Conforme avanza el proceso de picadura se va consumiendo el cloruro del líquido de los poros aunque no de una manera continua, debido a que el cloruro ferroso, que permanecería estable, si se mantuviera dentro de la picadura a un pH bajo, difunde hacia afuera de ella disociándose y precipitando

al llegar a la zona alcalina dando lugar al cloruro reciclado que intervendrá nuevamente en la formación de productos de corrosión. Cuando por diversos motivos la cantidad del cloruro en la solución poro se reduce, entran en acción los cloruros reciclados o los que provienen del rompimiento de los cloroaluminatos. Sin embargo, llega el momento en que la picadura es tan grande que cabe la posibilidad de que dejen de haber cloruros disponibles para continuar el proceso. En estos casos deja de haber propagación y el ion OH^- puede lograr la formación del óxido protector.

En resumen se puede decir que hay dos factores muy importantes que influyen en la propagación de las picaduras⁴⁰

- 1) La disponibilidad de cloruro, que estará influenciada por:
 - a) La concentración de iones cloruro en la picadura.
 - b) El reciclaje de los iones cloruro.
 - c) La difusión de cloruro dentro de la picadura.

- 2) La disponibilidad de los iones oxhidrilo, que estará influenciada por:
 - a) El alcance de la neutralidad.
 - b) La velocidad de hidrólisis de los productos de corrosión.
 - c) Las adiciones hechas al concreto.
 - d) La presencia de oxígeno.

1.4 Modelo de difusión de Cloruros.

Lo determinante de la presencia de cloruros para el inicio y propagación de la corrosión en elementos metálicos inmersos en concreto, lleva a considerar la importancia de predecir el tiempo que tarda el ion agresivo en llegar a la superficie del metal. La manera de poder estimar este tiempo es a través de modelos matemáticos, que son simplificaciones de un proceso real, tomando en cuenta las variables determinantes de un sistema. Un estudio adecuado del fenómeno que se analiza y su simulación, permitirá hacer predicciones con cierto grado de certidumbre sobre el lapso de vida útil de una estructura de concreto armado que a su vez llevará a tomar medidas preventivas y correctivas de manera adecuada. De igual manera, se cuenta con la posibilidad de proponer modificaciones en las especificaciones de diseño de mezclas y construcción para obtener estructuras de óptimo desempeño.

La penetración de iones cloruro en concreto depende de varios factores como son: humedad relativa (HR) del medio, condiciones de exposición, relación agua/cemento (a/c) y geometría de la estructura. Cuando se alcanza una concentración crítica en la interfase concreto-acero, se desencadena el proceso de corrosión. Se ha encontrado que esta concentración crítica depende del tipo de cemento y la adición de puzolanas en la mezcla⁴¹.

El modelo utilizado se basa en la segunda Ley de Fick, es decir, asume un comportamiento difusivo para el ingreso de cloruro en el concreto.

Las simplificaciones son:

- 1.- La geometría es cilíndrica, que corresponde a la forma de las probetas de ensayo.
- 2.- Solo se toma en cuenta la difusión de cloruros a través del concreto.
- 3.- El flujo de iones cloruro se considera unidireccional, es decir solo en la dirección radial, dado que las probetas fueron cubiertas con un recubrimiento bituminoso en los extremos.
- 4.- Las condiciones de exposición son constantes.

Suposiciones.

1.- Las probetas de concreto cilíndricas bajo estudio que serán validadas con este modelo se expusieron a 2 condiciones de exposición: sumergidas totalmente y a ciclos alternados de inmersión-secado. Se supone también que los poros del concreto se encuentran totalmente saturados de agua, por lo que el transporte de iones Cl^- se lleva a cabo por difusión^{2, 42}.

2.- Debido a que el transporte de los iones Cl^- es lo suficientemente lento, la composición química dentro de los poros se encuentra en equilibrio durante el proceso de difusión.

Difusión y Ecuaciones Fenomenológicas.

La difusión es el proceso por el cual la materia es transportada de una parte de un sistema a otra³⁵. La difusión depende del peso molecular de la sustancia que se difunde, del gradiente de concentración y de la temperatura del medio. En 1855, Fick fue el primero que adaptó la ecuación empírica de Fourier para la conducción del calor al fenómeno de difusión. De esta manera, el fenómeno de difusión está expresado como el flujo de una sustancia a través de una sección definida, que es proporcional al gradiente espacial de concentración normal a dicha sección. Esta es la primera ley de Fick y está expresada por:

$$F = -D \nabla C / \nabla x$$

Donde F es la velocidad de transferencia por unidad de área, C es la concentración de la sustancia que se difunde, x es la longitud de penetración en el sentido normal a la sección y D es la constante de proporcionalidad, también conocida con los nombres de coeficiente de difusión o difusividad. El signo negativo indica que el flujo ocurre en la dirección opuesta al aumento de concentración. Esta ecuación se aplica para fenómenos de difusión en estado estacionario.

El coeficiente de difusión es definido como la velocidad de transferencia de la sustancia difundente, a través de la unidad de área de una sección, dividida por el gradiente espacial de concentraciones en la sección.

De la ecuación de la primera ley de Fick es posible deducir que el incremento de la concentración con respecto al tiempo en una unidad de área es proporcional al gradiente de concentración medido normal a la sección, y está expresado por la segunda ley de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C / \nabla x^2$$

donde t es el tiempo de exposición.

Ecuación de difusión en una geometría cilíndrica.

La segunda ley de Fick en coordenadas cilíndricas se expresa como,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right)$$

donde r es el radio del cilindro.

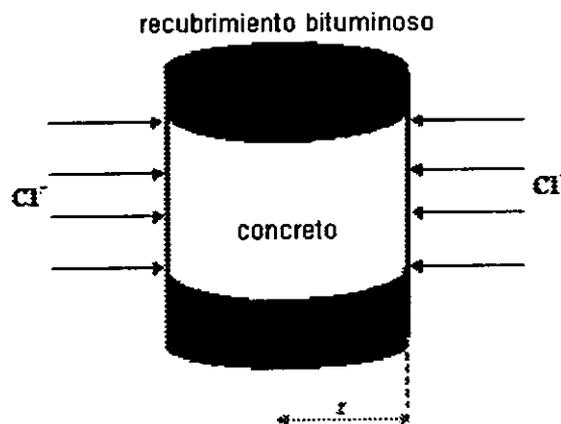


Figura 19.- Esquema del modelo físico propuesto para una geometría cilíndrica.

Si en el cilindro de radio a las condiciones de frontera e iniciales son:

$$C = C_0 , \quad r = a , \quad t \geq 0$$

y

$$C = C_1 , \quad 0 < r < a , \quad t = 0$$

La solución de la ecuación de difusión para una geometría cilíndrica, bajo estas condiciones está dada por³⁵:

$$C(r,t) = (C_0 - C_1) \left[1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D \alpha_n^2 t) J_0(r \alpha_n)}{\alpha_n J_1(a \alpha_n)} \right] + C_1$$

Donde :

C_1 = Concentración inicial en todo el cilindro.

C_0 = Concentración superficial del cilindro.

a = Valor del radio mayor del cilindro.

D = Coeficiente de difusión.

t = Tiempo de exposición del experimento.

r = Coordenada radial.

α_n = Raíces de $J_0(a \alpha_n) = 0$

J_0 = Función de Bessel de orden cero.

J_1 = Función de Bessel de orden uno.

Características de la simulación.

La simulación del proceso para la geometría cilíndrica, se llevó a cabo a través de la programación de las fórmulas anteriores⁴³. A continuación se muestran algunas de las fórmulas utilizadas para evaluar numéricamente la solución de la ecuación diferencial parcial anterior:

Evaluación de la Función Bessel de Orden Cero usando aproximaciones polinomiales.

Si $-3 \leq x \leq 3$ entonces:

$$J_0(x) = 1 - 2.24999\ 97 (x/3)^2 + 1.26562\ 08 (x/3)^4 - .31638\ 66 (x/3)^6 + .04444\ 79 (x/3)^8 - .00394\ 44 (x/3)^{10} + .00021\ 00 (x/3)^{12} + \epsilon,$$

con un error de aproximación de $|\epsilon| < 5E-8$

Si $3 \leq x < \infty$ entonces:

$$J_0(x) = x^{-\frac{1}{2}} f_0 \cos \theta_0$$

$$f_0 = .79788\ 456 - .00000\ 077 (3/x) - .00552\ 740(3/x)^2 - .00009\ 512 (3/x)^3 \\ + .00137\ 237 (3/x)^4 - .00072\ 805 (3/x)^5 + .00014\ 476 (3/x)^6 + \varepsilon ,$$

con un error de aproximación de $|\varepsilon| < 1.6E-8$

Donde:

$$\theta_0 = x - .78539\ 816 - .04166\ 397 (3/x) - .00003\ 954 (3/x)^2 + .00262\ 573 (3/x)^3 \\ - .00054\ 125 (3/x)^4 - .00029\ 333 (3/x)^5 + .00013\ 558 (3/x)^6 + \varepsilon ,$$

y con un error de aproximación de $|\varepsilon| < 7E-8$

Evaluación de la Función Bessel de Orden Uno usando aproximaciones polinomiales.

Si $-3 \leq x \leq 3$ entonces:

$$x^{-1} J_{1(x)} = (1/2) - .56249\ 985 (x/3)^2 + .21093\ 573 (x/3)^4 - .03954\ 289 (x/3)^6 \\ + .00443\ 319 (x/3)^8 - .00031\ 761 (x/3)^{10} + .00001\ 109 (x/3)^{12} + \varepsilon ,$$

con un error de aproximación de $|\varepsilon| < 1.3E-8$

Si $3 \leq x < \infty$ entonces:

$$J_{1(x)} = x^{\frac{1}{2}} f_1 \text{Cos } \theta_1$$

$$f_1 = .79788\ 456 + .00000\ 156 (3/x) + .01659\ 667 (3/x)^2 + .00017\ 105 (3/x)^3 \\ - .00249\ 511 (3/x)^4 + .00113\ 653 (3/x)^5 - .00020\ 033 (3/x)^6 + \varepsilon ,$$

con un error de aproximación de $|\varepsilon| < 4E-8$

Donde:

$$\theta_1 = x - 2.35619\ 449 + .12499\ 612 (3/x) + .00005\ 650 (3/x)^2 - .00637\ 879 (3/x)^3 \\ + .00074\ 348 (3/x)^4 + .00079\ 824 (3/x)^5 - .00029\ 166 (3/x)^6 + \varepsilon ,$$

con un error de aproximación de $|\varepsilon| < 9E-8$

Cálculo de la Concentración Superficial (C_0).

La concentración superficial es calculada por el programa mediante una extrapolación de los datos experimentales.

A continuación se describe a groso modo el principio de los mínimos cuadrados utilizado para la extrapolación de los datos experimentales⁴⁴:

Dado que se ha observado que el proceso difusivo presenta un perfil parabólico⁴⁵, se ajustan los primeros datos experimentales a un polinomio de orden dos, esto es:

$$g(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 \quad (1.4.1)$$

La desviación de la curva de los datos experimentales es:

$$r_i = y_i - g(x_i), \quad i = 1, 2, \dots, L \quad (1.4.2)$$

donde L es el número de concentraciones experimentales proporcionadas al programa. El total de los cuadrados de la desviación es el siguiente:

$$R = \sum_{i=1}^L (r_i)^2 \quad (1.4.3)$$

Igualando a cero las derivadas parciales de R con respecto a los coeficientes del polinomio para minimizar a R :

$$\frac{\partial R}{\partial a_n} = 0, \quad n = 0, 1, 2 \quad (1.4.4)$$

o en forma equivalente,

$$\sum_{n=0}^2 \left[\sum_{i=1}^L x_i^{n+k} \right] a_n = \sum_{i=1}^L x_i^k y_i \quad \text{para } k = 0, 1, 2 \quad (1.4.5)$$

que se puede escribir en forma más explícita como:

$$\begin{bmatrix} L & \sum x_i & \sum x_i^2 \\ \sum x_i & \sum x_i^2 & \sum x_i^3 \\ \sum x_i^2 & \sum x_i^3 & \sum x_i^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum y_i \\ \sum x_i y_i \\ \sum x_i^2 y_i \end{bmatrix} \quad (1.4.6)$$

Los coeficientes a_n son determinados resolviendo la ecuación (1.4.6) en forma simultánea por el método de eliminación de Gauss. Estos coeficientes son sustituidos en la ecuación (1.4.1) para un valor de $x = a$ y el valor resultante de la sustitución es el valor de la concentración superficial.

1.5 Técnicas electroquímicas utilizadas para estimar el estado de corrosión de acero de refuerzo embebido en concreto.

En estudios tendientes a estimar el daño por corrosión en las varillas embebidas en concreto, se han utilizado diversas técnicas tanto gravimétrica (pérdida de peso) como electroquímicas. La más simple es la medición de un potencial electroquímico, siguiendo en complejidad, las técnicas de corriente directa como las curvas de polarización de alto y bajo campo; técnicas potencioestáticas, galvanostáticas, ruido electroquímico y en corriente alterna impedancia electroquímica.

Todas las técnicas aportan información que se complementa con apreciaciones visuales de deterioro físico (como cuarteaduras) y químicas (carbonatación y penetración de cloruros principalmente).

Para piezas y estructuras de concreto es importante la estimación del estado de corrosión de la varilla inmersa por métodos no destructivos y confiables; los ensayos electroquímicos reúnen estas características y han sido utilizadas, aunque se tienen algunos inconvenientes de tipo práctico.

Por las características del concreto de ser una masa de apariencia homogénea y compacta, se podría pensar que es impermeable al paso de líquidos y gases e inerte químicamente. Pero los daños observados en obras civiles demuestran lo contrario, registrándose agrietamientos y elementos metálicos fuertemente oxidados en el interior del concreto.

A continuación se presenta una semblanza de las técnicas empleadas en este trabajo.

Potencial de corrosión.

Es la técnica electroquímica más simple y de mayor facilidad de manejo. Aunque la medida de un potencial electroquímico no aporta información cuantitativa sobre la velocidad de corrosión, ofrece indicaciones cuantitativas que pueden complementarse con otros ensayos. El procedimiento para la evaluación de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto está contenido en la Norma ASTM-C-876-87⁴⁶. La cual establece criterios que relacionan al potencial de corrosión y su condición de corrosión.

| Ecor vs ECS (mV) | Probabilidad de corrosión |
|------------------|---------------------------|
| > -120 | 10 % que se presente |
| -120 a -270 mV | zona incierta |
| <-270 mV | 90% que se presente |

Tabla 5.- Norma ASTM.C-876-91. Criterio de probabilidad de corrosión.

Esta medición se realiza conectando una terminal de un voltímetro de alta impedancia interna al acero embebido en concreto y la otra terminal del voltímetro a un electrodo de referencia. De esta forma se mide un potencial de media celda, como se ilustra en la figura 20.

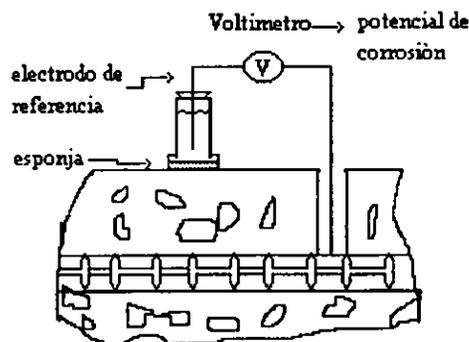


Figura 20.- Medición de Potencial.

Diversos autores han contribuido en el análisis y crítica de la técnica.

Stratful en 1972 prueba esta técnica sobre puentes en los Estados Unidos y determina las siguientes correlaciones:

| Ecor (mV) vs ESC | Probabilidad de corrosión |
|------------------|---------------------------|
| -240 | 0% |
| -275 | 5% |
| -350 | 50% |
| -450 | 95% |
| -500 | 100% |

Tabla 6.- Criterio de Stratful para potenciales de corrosión como porcentaje de probabilidad de corrosión.

Consecuentemente Stratful en 1973⁴⁵ representa los estados activos y pasivos como siguen:

| Ecor (mV) vs ESC | Condición |
|------------------|-----------------|
| < -270 | activa |
| > -220 | pasiva |
| -220 a -270 | activa o pasiva |

Tabla 7.- Potenciales de corrosión como criterio de condición de la varilla

Vasie en 1978⁴⁸ investigó la unidad de potencial de electrodo como un indicador de corrosión. Él observó que el potencial de acero en concreto es influenciado por el contenido de humedad y que éste con un alto contenido de cloruros puede ser agresivo o pasivo dependiendo de la cantidad de humedad. Page y Treadaway⁴⁹ mencionan que en el caso donde el potencial de corrosión decrece con el tiempo se debe a que puede o no haber ocurrido despasivación, ya que este decremento de potencial puede ser asociado con el rompimiento de la capa pasiva o de la restricción progresiva de suministro de oxígeno a la superficie del acero. Wheat y Eliezer⁵⁰ reportan que debido a la variación inherente en permeabilidad de un espécimen de concreto reforzado a otro, no puede ser asumido que estos al ser expuestos a una solución salina por un largo periodo tenderán con el tiempo a potenciales más negativos. Rengaswami et al.⁵¹ mencionan que la medición de potenciales es limitada al contenido de humedad en el concreto, indicando que en condiciones de inmersión los potenciales no son totalmente confiables. En un estudio de 5 años con pruebas de laboratorio y de campo, Dhir et al.⁵² encontraron una buena correlación entre los valores de potencial de corrosión y velocidad de corrosión.

Resistencia de polarización.

La figura 21 muestra la respuesta típica al aplicar la técnica de resistencia de polarización, donde la corriente y el potencial se relacionan linealmente ante estímulos cercanos al potencial de corrosión. La pendiente de la curva es la medida directa de la resistencia que ofrece la interfase metal solución al paso de la corriente. Con el valor obtenido se calcula la corriente de corrosión mediante la relación:

$$I_{cor} = B/R_p$$

donde I_{cor} es la corriente de corrosión en el sistema.

B es un relación de las pendientes de Tafel anódica y catódica. Para el caso de varillas embebidas en concreto, se toma como 0.026 V para condición pasiva y 0.052 V para varillas activas⁵³⁻⁵⁶. R_p es la pendiente de la línea que se obtiene al polarizar al sistema con sobrepotenciales de 10 a 25 mV.

Ya calculada la I_{corr} , con la ecuación de Faraday se obtiene la cantidad de material que se pierde por causa de la corrosión.

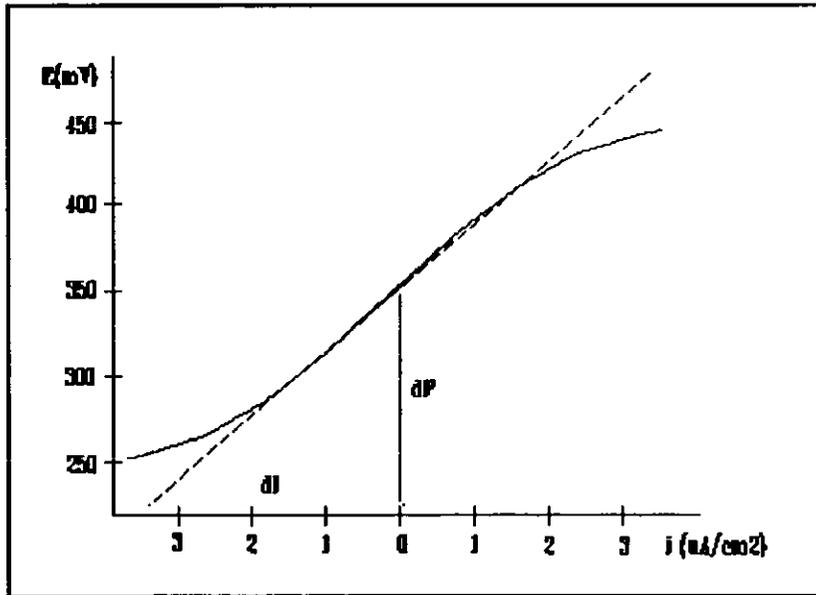


Figura 21.- Gráfica de Resistencia de Polarización.

En estudios de corrosión sobre la varilla embebida en concreto, Hope et al.⁵⁷ discuten sobre los ensayos con corriente alterna y directa utilizando R_p . Menciona la ventaja de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), pero resalta la rapidez y sencillez de la R_p .

McKenzie³⁸ en su revisión acerca de técnicas para calcular la velocidad de corrosión de la varilla inmersa en concreto, recomienda la R_p , comentando su limitación en casos de alta resistividad en la masa del concreto. Eden et al.⁵⁸ mencionan la conveniencia de utilizar R_p para mediciones de campo con un "aro de guardia" que combina la señal eléctrica permitiendo ajustar el área de la varilla en condiciones reales. Esta es una gran aportación dado que se llevan a cabo estimaciones en obra.

Rodríguez-Maribona et al.⁵⁹ probaron disoluciones simuladas y diversas técnicas mostrando la versatilidad de la R_p . Gowers y Millard⁵⁴ realizaron mapeos de R_p en obras obteniendo resultados limitados, debido a la resistencia óhmica del concreto.

Beavers et al.⁶⁰ y Sagüés⁶¹ hacen revisiones acerca de técnicas y concluyen que R_p es la más fácil de llevar a condiciones de servicio.

Avila-Mendoza et al.⁶² en su investigación muestran el efecto de la condición superficial al inicio de los experimentos sobre la velocidad de corrosión de la varilla, utilizando R_p y medición de potenciales.

Baronio y colaboradores^{63,64}, sometieron probetas en condiciones de niebla salina, secado, inmersión permanente y nuevamente secado. El seguimiento con potenciales y R_p muestra comportamientos que permiten caracterizar concretos normales y ligeros. En un estudio similar, González⁶⁵ ensayó al NO_2^- como inhibidor midiendo su eficiencia con mediciones de E_{corr} y R_p .

Con base en estudios profundos de electroquímica y electrónica, se han construido equipos para la medición de R_p en campo. Destaca el GECORR, desarrollado en España por el grupo de Carmen Andrade. Este dispositivo ha sido probado con resultados convincentes, concordantes con las condiciones reales de varillas estudiadas⁶⁶⁻⁶⁹.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Las interfases electroquímicas en general, y en particular las de sistemas que sufren corrosión, pueden representarse como circuitos eléctricos que incluyen elementos tales como resistencias, capacitores e inductores.

Al aplicar un voltaje alternamente la corriente resultante puede ser obtenida por la ley de Ohm:

$$V = i R$$

Si la resistencia es sustituida por la expresión apropiada de la reactancia, X, del elemento eléctrico se tiene:

$$V_{\text{pico}} = i_{\text{pico}} X$$

La reactancia de un capacitor o de un inductor puede ser expresado de varias formas, por ejemplo:

$$X_C = 1/j\omega C \text{ para un capacitor } C$$

$$X_L = j\omega L \text{ para un inductor } L$$

donde ω es la frecuencia angular y $j = \sqrt{-1}$. Esta notación permite la representación de una reactancia o la impedancia de una combinación de éstas como un vector en el plano real-imaginario en la forma de un diagrama de Argand. De este modo una impedancia puede ser definida indicando su magnitud $|Z|$ y el ángulo o especificando las magnitudes de los componentes real e imaginario, como se muestra en la figura 22. Se pueden escribir las siguientes equivalencias:

$$Z' = Z \cos \delta \text{ y } Z'' = Z \sin \delta$$

$$Z = Z' + jZ''$$

Las expresiones contienen ω y por lo tanto la respuesta del circuito depende de la frecuencia de la señal. Esta dependencia con la frecuencia está representada en los diagramas de Nyquist. De este modo, la respuesta a cada frecuencia aparece como un componente real e imaginario. Un ejemplo es el de un circuito de una resistencia y un capacitor en paralelo. Para el caso de sistemas electroquímicos se ha encontrado un circuito que parece representar a sistemas cuya corrosión está controlada por activación, esto se muestra en la figura 23. En este caso la resistencia R_{ohm} , corresponde a la resistencia que presenta una disolución de iones. La resistencia R_{ct} y C_{dl} representan a la interfase bajo corrosión, donde el primer término es la resistencia de transferencia de carga y el otro término, el capacitivo corresponde a la doble capa formada en la interfase. El término R_{ct} está directamente relacionado con la velocidad de corrosión y es indicativo de la velocidad de transferencia de carga. Es un término que tiene su análogo con la R_p de la técnica de resistencia de polarización.

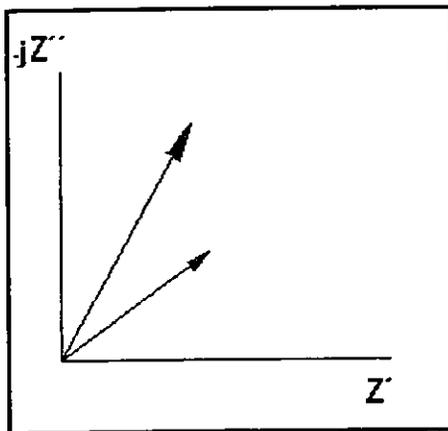


Figura 22.- Diagrama de Argand.

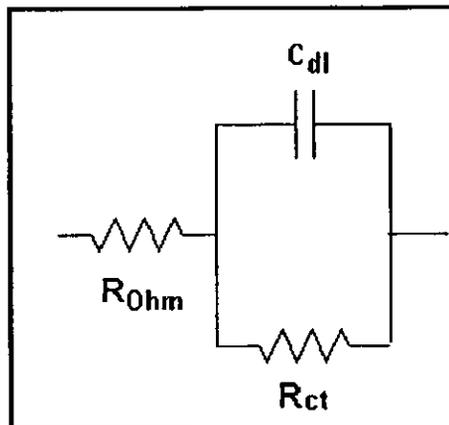


Figura 23.- Circuito para un sistema controlado por activación.

Lo anterior tiene validez solo si se considera R_{ct} y C_{dl} como elementos lineales. La respuesta del circuito de Randles en el diagrama de Nyquist puede verse en la figura 24. En altas frecuencias, el capacitor aparece en cortocircuito, es decir, conduce libremente obteniéndose solo la contribución de la R_{ohm} de la solución. Es así como se mide la resistividad de un electrolito. A frecuencias bajas el capacitor actúa como si estuviera abierto y se obtiene R_{ohm} y R_{ct} . La capacidad de la doble capa

eléctrica corresponde al término C_{dl} y puede ser calculada considerando el valor de la frecuencia por el punto más alto del semicírculo. Todo lo expuesto anteriormente tiene sentido para sistemas controlados por activación; para sistemas controlados por difusión se ha propuesto un elemento llamado Warburg, W , cuya impedancia describe la resistencia que ofrece el sistema por la difusión de especies a la interfase. Este es un término que se manifiesta a bajas frecuencias.

El circuito equivalente que incluye W se muestra en la figura 25 y el diagrama de Nyquist de este elemento se representa como una línea recta a 45° , como se muestra en la figura 26.

La técnica de impedancia es una herramienta poderosa que ha mostrado ser útil en sistemas donde otras técnicas han tenido limitaciones.

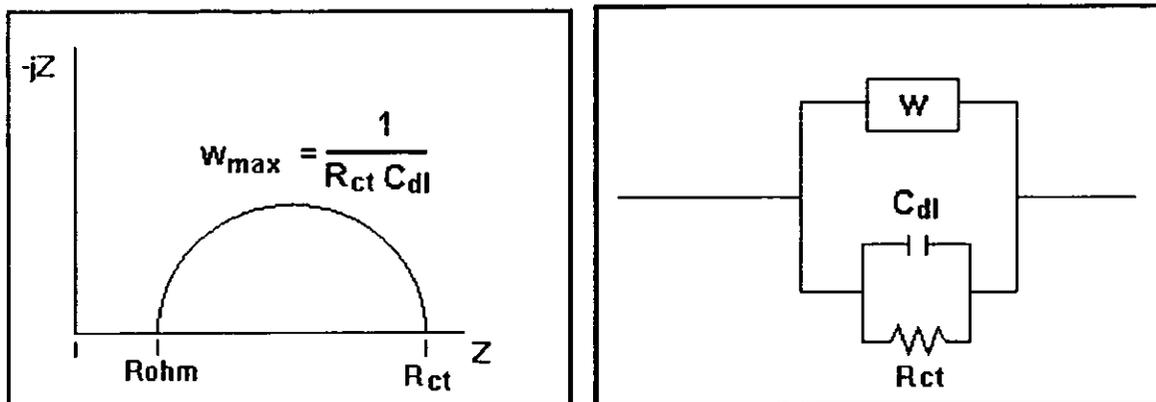


Figura 24.- Diagrama de Nyquist un sistema controlado por activación. Figura 25.-Circuito equivalente cuando está presente un proceso de difusión.

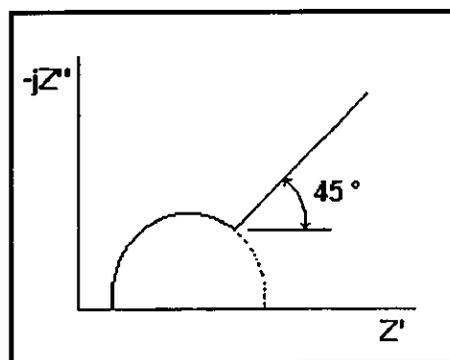


Figura 26.- Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión.

El uso de la impedancia en corriente alterna ya se conocía y aplicaba en el área de ingeniería eléctrica. Se comenzó a utilizar para el estudio y caracterización de materiales, hasta la década de 1970, y alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes.

La causa del prácticamente nulo empleo de la técnica, era lo tedioso de la recolección y tratamiento de la información, ya que era de manera manual y se trazaban las gráficas en papel polar. Este problema fue superado con el avance de los sistemas computarizados que facilitan la captura y organización de los datos obtenidos.

La corriente alterna tiene como una ventaja ser función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias de orden de kHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en corto circuito. Retomando el modelo de la interfase electrificada, se tienen

diferentes componentes que se asemejan a elementos eléctricos como resistores, capacitores e inductores.

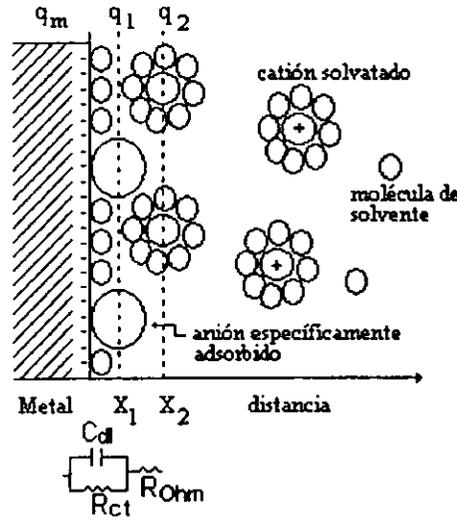


Figura 27.- Similitud de la interfase electrificada con un circuito eléctrico equivalente.

En este caso, el más simple, la zona compacta tiene similitud con un capacitor (C_{dl}); el electrolito (zona difusa) una resistencia al paso de corriente y la resistencia característica de un metal a reacciones se simboliza con la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) (figura 27).

Es necesario para el análisis de un diagrama generado con datos de corriente alterna, conocer las respuestas de un elemento, sabiendo que una impedancia (Z) es una oposición al paso de la señal eléctrica. La analogía con la corriente directa se da como un límite en que la frecuencia es cero.

Esta es la ley de Ohm es:

$$R = V/I$$

$$Z = V(\omega)/I(\omega)$$

Cuando se aplica la señal de voltaje en corriente alterna, se obtiene una respuesta en corriente de acuerdo a las ecuaciones:

$$V = V_{max} \text{ sen } \omega t$$

$$I = I_{max} \text{ sen } (\omega t + \theta)$$

donde θ es el ángulo de la fase y es muy útil para aproximar las características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias.

De esta manera, la señal circula a través de la resistencia del electrolito (R_{Ohm}) y del capacitor C_{dl} , y se registrará la R_{ct}

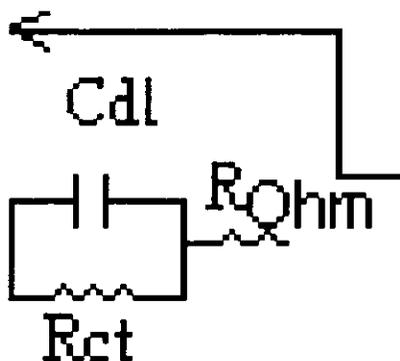


Figura 28.- Circuito de una interfase electrificada.

El ángulo de fase toma valores cercanos a cero, e indica que Z (impedancia) medida corresponde a una resistencia; al disminuir la frecuencia, el capacitor tarda más en permitir el flujo de corriente y tendrá una caída de potencial. Si esa caída de potencial es menor que la R_{ct} (resistencia a la transferencia de carga), la corriente circulará por el capacitor iniciándose un decremento del ángulo de fase. Al continuar disminuyendo la frecuencia, la pérdida de potencial será mayor en el capacitor y llegará el momento en que compita con la R_{ct} ; a estos valores de frecuencia, el ángulo de fase alcanza un máximo y toma valores menos negativos.

Con estos principios y análisis de respuesta a una señal de corriente alterna, investigadores de diversas partes del mundo, han elaborado modelos para explicar el fenómeno de corrosión en diferentes sistemas, como en recubrimientos orgánicos (pinturas)^{70,71} y el que se trata en este trabajo: corrosión en concreto^{60,61,72}

John y colaboradores⁷³ realizaron estudios en muestras de concreto armado en agua de mar y agua destilada. Con esta experimentación de espectroscopía de impedancia electroquímica mostraron las ventajas y potencialidades de la técnica con respecto al uso de corriente directa. Proponen un circuito equivalente que asigna elementos eléctricos como resistencias y capacitores a elementos físicos del concreto como lo son las interfases óxido-concreto y acero-concreto. Indican la diferencia en los diagramas para casos en que se tenga la varilla activa y pasiva mediante la interpretación de los diagramas de Nyquist.

Hope et al.⁷⁴ en sus estudios encuentran resultados similares y mencionan la aproximación a un mecanismo de difusión en bajas frecuencias, en que aparece una región lineal en el diagrama de Nyquist, que forma un ángulo de 45° .

Wenger et al.⁷⁵, Sagoe-Crentsil et al.⁷⁶, Avila-Mendoza et al.⁶², Andrade et al.⁷⁷, Matsuoka et al.⁷⁸ han usado muestras de mortero para sus estudios, como aproximación a piezas de concreto, probando además geometrías cilíndricas y prismáticas.

Los intervalos de frecuencias utilizados van desde 0.1 mHz hasta 10 kHz⁷⁵, encontrándose que de 100 Hz a 10 mHz son las frecuencias en las cuales es posible caracterizar a la interfase acero-concreto^{57, 60, 76}

El circuito propuesto por John et al.⁷³ ha sido modificado por diferentes investigadores que proponen un mayor ajuste a la información experimental, aunque se continúa considerando los elementos básicos lineales: resistencias y capacitores acomodados de distinta forma.

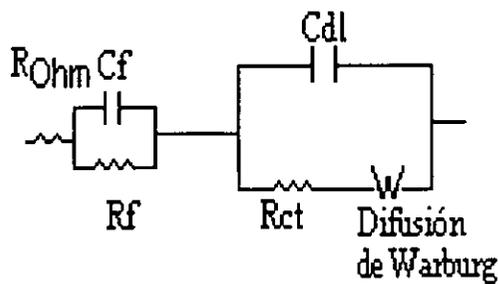


Figura 29.- Modelo propuesto por John.

Wenger et al.⁷⁵ proponen otra constante de tiempo (R_oC_o), como respuesta de una reacción intermedia o absorción superficial de alguna especie, esto no es observado en sistemas pasivos.

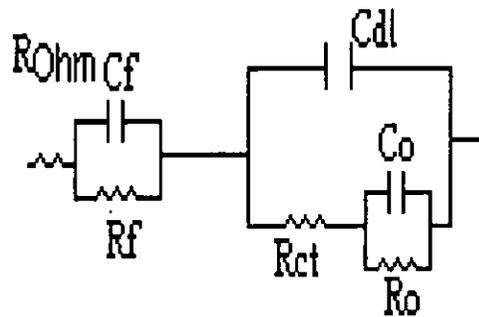


Figura 30.- Modelo de Wenger.

Newton y Sykes⁷⁹ proponen un circuito, pero con una relajación en alta frecuencia en el concreto (R_cC_c), y mencionan que no es necesario el término de difusión durante la pasividad.

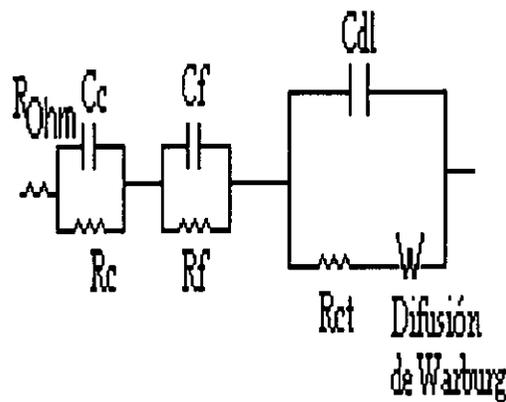


Figura 31.- Modelo de Newton y Sykes.

Sagoe-Crentsil colaboradores⁷⁶ hacen patente que a elevadas frecuencias la matriz de concreto presenta una constante de tiempo y la incorporan a su modelo; lo nombran: resistencia y capacitancia de la matriz de concreto.

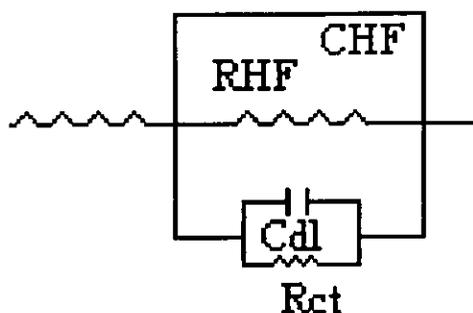


Figura 32.- Modelo de Sagoe-Crentsil

Feliú et al.⁸⁰ ocupan una combinación en paralelo diferente, incorporando efectos dieléctricos en alta frecuencia en la masa de concreto.

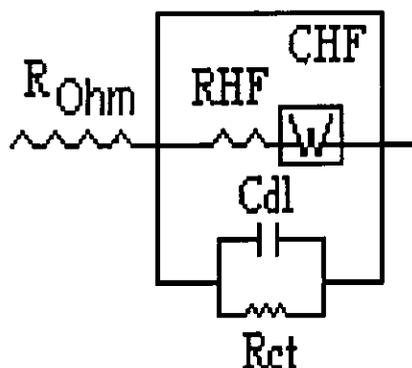


Figura 33.- Modelo de Feliú.

Los modelos eléctricos propuestos, se ajustan mediante cálculos matemáticos, buscando aproximar los elementos eléctricos asignados por el modelo a los diferentes elementos del concreto. En este contexto se han desarrollado metodologías para el análisis de circuitos equivalentes. Un paquete comercial que procesa información experimental y ajusta valores para la R_{tc} , fue elaborado por Boukamp (EQIVCRT)⁸¹, que ajusta circuitos propuestos y es ampliamente utilizado. Combinó con el método Monte Carlo y evaluó los valores de los componentes de un circuito equivalente de resultados experimentales. Otro paquete más reciente es el Zview⁸², que realiza ajustes y simulaciones de circuitos eléctricos y es muy sencillo de utilizar.

También han surgido controversias con respecto al uso de paquetes de computación opcionales. Vilche⁸³ mencionó que cada centro debe desarrollar su propio método de cálculo como requisito de formación académica e investigación. Hace notar la posibilidad de graves errores en la interpretación de circuitos equivalentes.

McDonald⁸⁴ resalta la importancia de tocar aspectos electroquímicos y mecanísticos, y lo contraproducente que puede llegar a ser simular sin estudiar previamente un proceso de corrosión.

CAPITULO 2 MÉTODOS EXPERIMENTALES.

2.1 Elaboración de probetas.

Para realizar los ensayos de resistencia de compresión, penetración de cloruros y pruebas electroquímicas, se hicieron muestras cilíndricas de concreto de 7.5 cm de diámetro por 15 cm de altura. Estas dimensiones se tomaron de acuerdo al criterio base-altura 1:2 para cilindros de prueba en laboratorio⁸⁵ Una serie de especímenes de concreto simple fueron colados para la medición de la resistencia de compresión ($f'c$) y otra serie para la determinación de penetración de cloruro. A su vez, se colaron cilindros con varilla corrugada embebida para las mediciones electroquímicas.

Materiales empleados.

Cemento.

Se utilizó cemento ordinario Portland tipo I marca Maya, que es el cemento de uso más común en la península de Yucatán.

Arena.

El agregado fino empleado es de la región de Chablé, Tabasco. Se eligió por ser arena de río con características silíceas, diferentes a los agregados calcáreos propios de la península de Yucatán. La figura 34 presenta su curva granulométrica⁸⁶.

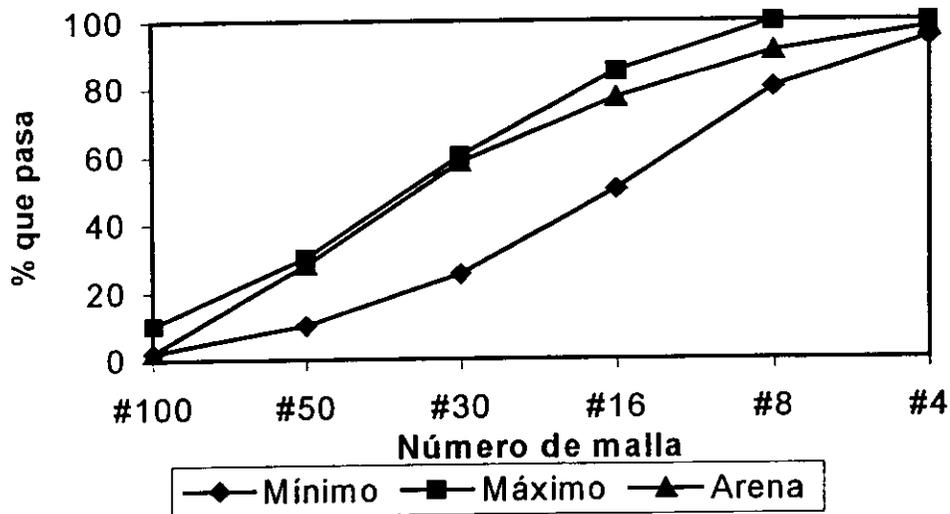


Figura 34 .- Curva granulométrica del agregado fino.

Grava.

Fue utilizado agregado grueso de río, tomado de la misma zona que la arena, en la región de Chablé, Tabasco. La figura 35 muestra su curva granulométrica⁸⁶.

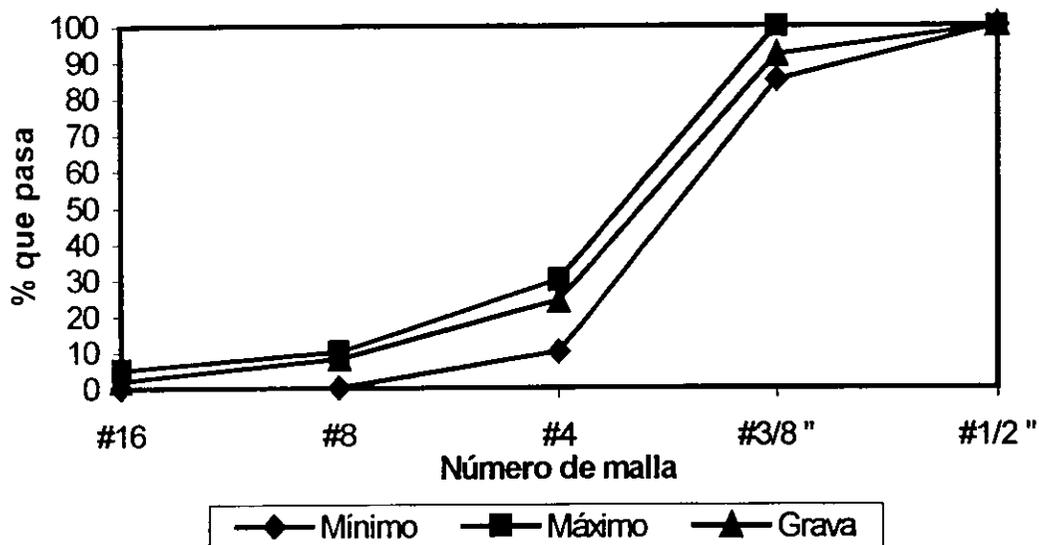


Figura 35.- Curva granulométrica para el agregado grueso.

Procedimiento de construcción.

El diseño de la mezcla fue realizado en conjunto con el laboratorio de ensayos de materiales del departamento de ingeniería civil de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Campeche. Para el proporcionamiento se siguió el método de diseño del volumen absoluto, como se indica en la Norma ACI 211.1⁸⁷. Las mezclas fueron preparadas combinando los parámetros: relación agua/cemento y cloruro de sodio (NaCl) disuelto en el agua de amasado.

Para el diseño, se partió de tomar fijas las relaciones en peso agua/cemento (a/c) 0.6 y 0.46. En el apéndice A se anota la secuencia de cálculo de los componentes. En la tabla 8, se anotan los valores de la dosificación de los componentes utilizados.

Se procedió a la elaboración de la mezcla de manera manual. Posteriormente, el vaciado en los moldes se realizó con una cuchara, compactando en dos capas utilizando una vibradora mecánica para la compactación. El enrasado se hizo con una llana metálica.

| Cemento (kg) | Grava (kg) | Arena (kg) | agua (kg) | relación a/c | NaCl g/l * |
|--------------|------------|------------|-----------|--------------|------------|
| 350 | 880.57 | 887.95 | 203.01 | 0.6 | 0 |
| 350 | 880.57 | 887.95 | 203.01 | 0.6 | 30 |
| 452.17 | 805.98 | 887.95 | 201.30 | 0.46 | 0 |
| 452.17 | 805.98 | 887.95 | 201.30 | 0.46 | 30 |

* concentración en el agua de amasado

Tabla 8.- Dosificación de las muestras de concreto.

Las varillas de acero al carbón de 0.95 cm de diámetro utilizadas en los cilindros de concreto armado, fueron cortadas en segmentos de 17 cm. Se barrenaron en un extremo para sujetar un alambre

de cobre que sirvió como contacto eléctrico y posteriormente fueron sometidas a limpieza química (decapado) en ácido clorhídrico 1 :1 durante 5 minutos con el fin de retirar los óxidos presentes y uniformizar la superficie de las muestras.

Después de que la varilla se encontraba limpia, le fue aplicado un recubrimiento primario comercial marca COMEX en ambos extremos, dejando una longitud de 5 cm descubierta. Sobre la capa de recubrimiento se colocó una cinta adherente de aislamiento eléctrico, como se ilustra en la figura 36.

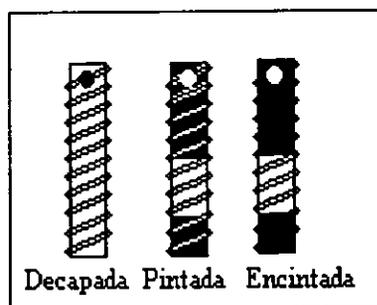


Figura 36.- Preparación de la varilla.

Después de 8 horas de fraguado, se procedió al desmoldado de los cilindros. Enseguida se dio paso al curado por inmersión, sumergiéndolos durante 28 días en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada⁸⁸. En este lapso, se llevaron a cabo mediciones de Ecorr, Rp y EIS.

2.2 Condiciones de exposición.

Las condiciones experimentales para evaluar la influencia que tiene el medio de exposición sobre la corrosión de las varillas embebidas en concreto fueron las siguientes

- Inmersión (INM).
- Atmosférica (ATM)
- Ciclos de inmersión-atmósfera (H-S)

En el primer caso, el ingreso de iones cloruro fue favorecido, al estar las probetas sometidas al agua de mar que contiene al ion. La concentración de oxígeno se limita a la que puede disolverse en agua, que es alrededor de 8 mg/100 ml de agua. Para el segundo, el acceso de oxígeno es mayor porque puede transportarse a través de los poros del concreto, pero el de iones cloruro es restringido al que transporta el aerosol marino y se deposita sobre la superficie del concreto. La tercera situación combina el ingreso de iones en el periodo de inmersión y de oxígeno durante la exposición a la atmósfera.

Diagrama de las variables experimentales.

| Relación a/c | Contenido de NaCl | Tipo de exposición | No. de probetas | Clave | |
|--------------|-------------------|--------------------|-----------------|--------|-----|
| 0.46 | 0 % NaCl | inmersión | 4 | 0.46 | INM |
| | | inmersión-secado | 4 | 0.46 | H-S |
| | | Atmosférica | 4 | 0.46 | ATM |
| | 3 % NaCl | inmersión | 4 | 0.46CI | INM |
| | | inmersión-secado | 4 | 0.46CI | H-S |
| | | Atmosférica | 4 | 0.46CI | ATM |
| 0.60 | 0 % Na Cl | inmersión | 4 | 0.6 | INM |
| | | inmersión-secado | 4 | 0.6 | H-S |
| | | Atmosférica | 4 | 0.6 | ATM |
| | 3 % Na Cl | inmersión | 4 | 0.6CI | INM |
| | | inmersión-secado | 4 | 0.6CI | H-S |
| | | Atmosférica | 4 | 0.6CI | ATM |

2.3 Resistencia de compresión.

Esta prueba mecánica se efectúa con el fin de verificar la resistencia alcanzada por la mezcla elaborada. El ensayo se realizó para cuatro especímenes, a los 28 días de curado bajo la norma NOM-C-83-88⁸⁵ Para la realización de esta prueba se utilizaron las probetas de concreto simple y una máquina automática para concreto marca ELE International digital, con capacidad de 220 toneladas.

2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para analizar el efecto del medio de exposición sobre la distribución de elementos en el concreto, se llevaron a cabo barridos en microscopio electrónico para la serie 0.46 sin cloruro en el agua de amasado, sometidas a las tres condiciones de exposición. Los ensayos consistieron de mapeos de los elementos: aluminio, calcio, cloro, hierro, magnesio, sodio, oxígeno y silicio.

Los barridos de MEB se hicieron en los contornos de los cilindros y en las interfaces acero-concreto para encontrar información de la presencia de elementos y explicar su origen, de acuerdo al medio de exposición y su influencia en el proceso de corrosión de la varilla embebida.

Para este análisis, se cortó una rodaja de 2 cm de espesor en el centro del cilindro. El corte se hizo en seco, utilizando una cortadora de disco de diamante. Posteriormente, las muestras se sometieron a lijado con papel abrasivo de números 200 hasta 1200. Finalmente, fueron llevados a un desecador donde permanecieron hasta el momento del análisis por MEB.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-5600-LV, bimodal (alto y bajo vacío). El equipo cuenta con un detector de energía dispersiva (EDE) con una resolución de 133 eV. Los barridos fueron llevados a cabo a 10 Pa de presión con una atmósfera de aire seco. La distancia del (EDE) fue de 50 mm, con un ángulo de incidencia de 40 grados.

2.5 Determinación de la penetración de cloruros.

Se aplicó una cubierta de recubrimiento bituminoso en los extremos de los cilindros de concreto simple, para evitar que se tuviera penetración de iones cloruro por estas partes de la muestra y así asegurar un ingreso en la dirección radial. Posteriormente fueron colocados a las diferentes condiciones experimentales.

El perfil de concentración de cloruros se determinó a cabo de los 90 y 365 días de haber estado expuesto en las diferentes condiciones de exposición, procediendo de la siguiente manera.

- 1) Se realizó un corte al cilindro de concreto simple en forma radial con una cortadora/esmeriladora orbital, eliminando la parte de concreto que se encontraba recubierta.
- 2) Después del corte se marcaron círculos concéntricos con separación de 0.5 cm. Esto con el fin de obtener muestras a diferentes profundidades.
- 3) Mediante un taladro rotamartillo se obtuvieron los polvos, taladrando las áreas delineadas. Durante esta etapa los polvos fueron recolectados y las partículas de mayor tamaño se trituraron mediante un mortero de porcelana, hasta que pasaran por un tamiz N° 50 (300 μm).
- 4) Se llevaron los polvos a peso constante colocándolos en una estufa a 100 °C durante una hora. Esto permite conocer el peso seco de la muestra. Se dejó desecar la muestra por 15 minutos. Después se llevaron a laboratorio para realizar su análisis.
- 5) La secuencia para cuantificar los cloruros en las muestras fue la siguiente : se pesaron 2.5 g de muestra seca y se disolvieron en 100 ml de disolución de HNO_3 0.06 M. Se agitó durante 10 minutos y se dejó reposar una hora. Posteriormente, se procedió a filtrar a través de un papel Wathman No. 5 empleando una bomba de vacío y el residuo se lavó con agua caliente. Una vez teniendo la muestra en fase acuosa, se tomó una alícuota de 50 ml . Se añadió 50 ml del ajustador de fuerza iónica (KNO_3) y se procedió a la medición con el electrodo de ion selectivo previamente calibrado.

2.6 Mediciones electroquímicas.

Para la medición de los parámetros electroquímicos, las probetas fueron tomadas de su sitio de exposición y envueltas en una esponja humedecida para garantizar un buen contacto con el electrodo de referencia.

El proceso de medición de los parámetros : potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia de polarización (R_p) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se llevó a cabo con un potencióstato PARC 273A , un analizador de respuesta de frecuencia (FRA) Solartron 1250 y una computadora PC Hewlet-Packard. El electrodo de referencia empleado fue de calomelanos saturado (ECS). La figura 37 muestra el montaje experimental.

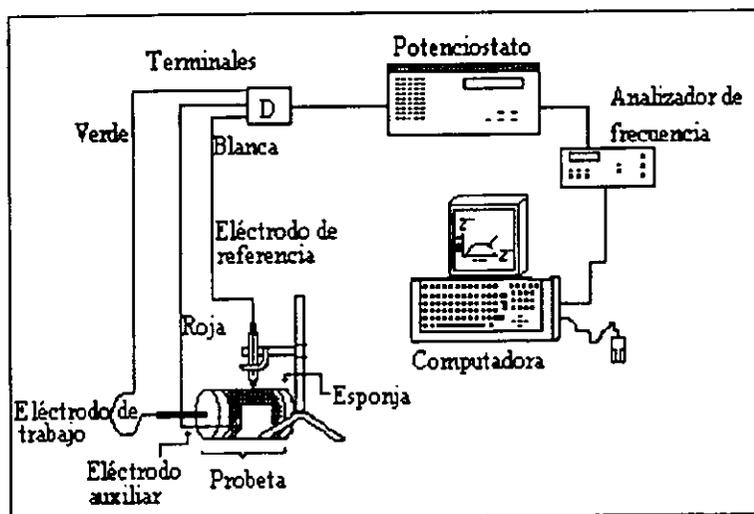


Figura 37.- Montaje experimental para ensayos electroquímicos.

Mediante este dispositivo, se ejecutó el programa de cómputo comercial M352 para realizar el barrido de polarización lineal y estimar el valor de la resistencia de polarización (R_p).

Las condiciones para el barrido de potencial fueron :

- Sobrepotencial aplicado: -20 a 20 mV
- Velocidad de barrido: 0.2 mV/s

La EIS fue llevada a cabo con el programa de cómputo comercial M388. Se aplicaron las siguientes condiciones :

- Intervalo de frecuencia: 10 kHz a 2mHz
- Amplitud de la señal: 10 mV.
- Número de mediciones por década: 5

Al realizar los barridos, queda registrado el Ecorr en el experimento.

CAPÍTULO 3.

RESULTADOS Y ANÁLISIS.

3.1 Resistencia de Compresión ($f'c$).

Los resultados de la resistencia de compresión obtenidos para los cilindros de concreto simple se anotan en la tabla 9.

| Relación a/c | 0.6 | 0.6 Cl | 0.46 | 0.46 Cl |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|---------|
| $f'c$ (kg/cm ²) | 191.77 | 163.01 | 257.41 | 224.34 |
| Desv. Estándar (kg/cm ²) | 18.55 | 24.66 | 10.72 | 4.3 |
| Revenimiento (cm) | 6 | 5 | 2 | 2 |

Tabla 9.- Resistencias de compresión obtenidas.

Se observa el efecto de la relación a/c sobre la resistencia de compresión ; para las muestras con relación a/c 0.46 se obtienen resistencias superiores que para los cilindros con relación a/c 0.6. Esto era de esperarse, puesto que al utilizar mayor cantidad de agua, la porosidad de la mezcla resultante es mayor y por lo tanto menos compacta, reduciendo esta propiedad mecánica.

En cuanto a la adición de cloruros en el agua de amasado, también se aprecia un efecto sobre la resistencia de compresión, abatiendo su valor en un 15% para las muestras con relación a/c 0.6 y un 13% para las de relación a/c 0.46. Esta disminución en la $f'c$ puede ser atribuida a la formación de sales de Friedel-Kraft de los aluminatos del cemento que reaccionan con los cloruros adicionados, modificando la composición final de los productos hidratados y con ello las propiedades del concreto elaborado.

Al respecto, Suzuki et al.⁸⁹ señalan que el componente del cemento predominante sobre las propiedades mecánicas es el silicato tricálcico hidratado y menciona la inestabilidad de la hidratación inducida por la presencia de iones cloruro en el agua de amasado, afectando la durabilidad del concreto. Rasheeduzzafar et al.⁹⁰, Lambert et al.⁹¹ y Suryavanshi et al.⁹² y Dhir et al.⁹³, remarcan la importancia del aluminato tricálcico (C_3A) sobre la capacidad de enlace del ion cloruro, lo cual disminuye la concentración en la disolución poro, aunque puede influir sobre otras propiedades al afectar la estructura química de la pasta del cemento por la formación de sales de Friedel-Kraft. Xu y Chandra⁹⁴ hacen mención del efecto expansivo de las sales de Friedel y la posibilidad de iniciar microgrietas, aunque Midgley e Ilston⁹⁵ hacen referencia que esa expansión reduce el tamaño de poro y por lo tanto la permeabilidad se ve disminuida. Berntsson y Chandra⁹⁶ analizaron la adición de $CaCl_2$ como acelerante de fraguado, encontrando que se abaten propiedades mecánicas por la presencia de la sal.

3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La presentación de los resultados de los mapeos de elementos con MEB en los contornos de los cilindros expuestos a la atmósfera, ciclos de inmersión-secado e inmersión constante, corresponden a las figuras 38, 39 y 40. Para las interfases acero-concreto, se muestran las figuras 41, 42 y 43. Se observa la presencia de los elementos: aluminio, calcio, cloro, fierro, magnesio, sodio, oxígeno y silicio en las zonas de los cilindros analizadas.

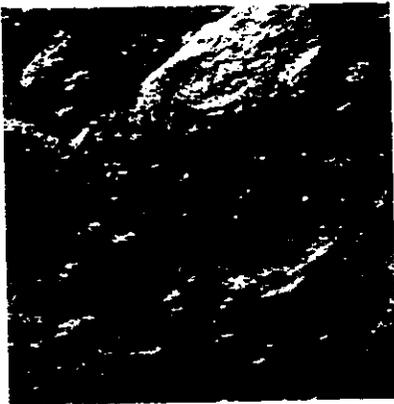


Figura 38a.- Global

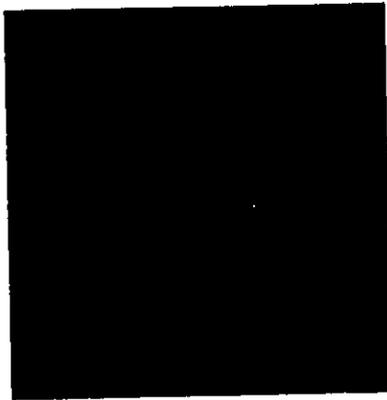


Figura 38b.- Aluminio.

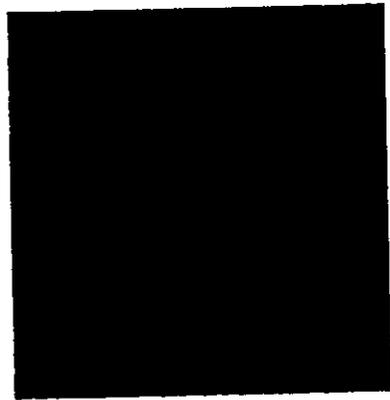


Figura 38c.- Calcio.

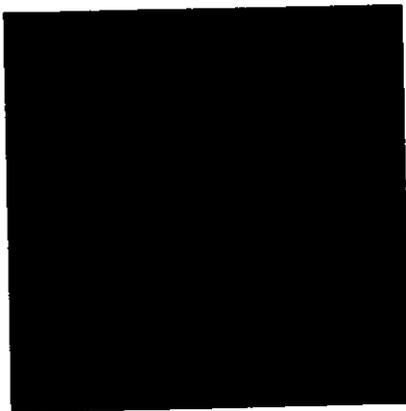


Figura 38d.- Cloro.

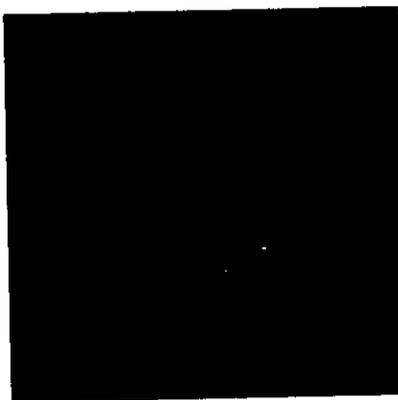


Figura 38e.- Fierro.

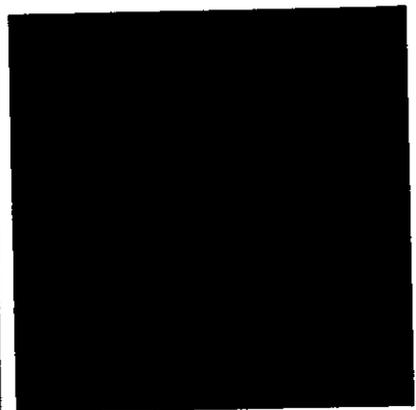


Figura 38f.- Magnesio

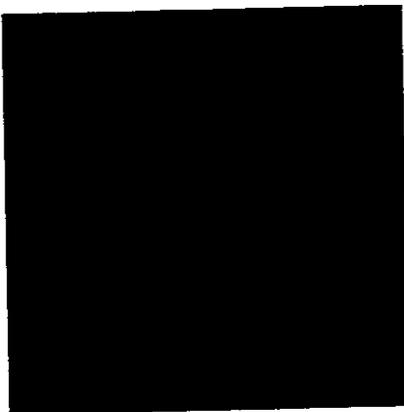


Figura 38g.- Sodio.



Figura 38h.- Oxígeno.

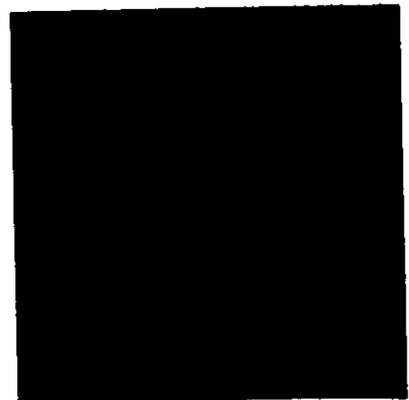


Figura 38i.- Silicio

Figura 38.- Mapeo de elementos con MEB. Exposición: atmosférica. Contorno del cilindro.

Área de barrido: 750 x 750 μm .
Aumento: 130x.



Figura 39a.- Global.

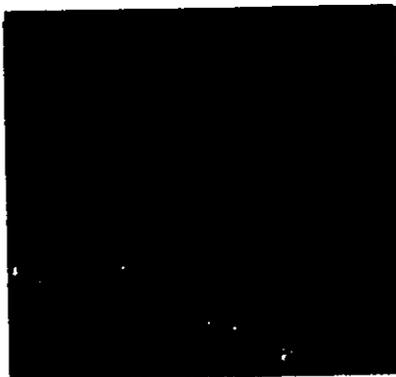


Figura 39c.- Calcio.

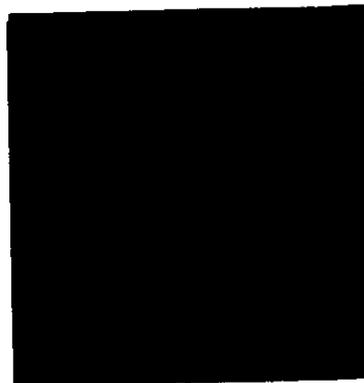


Figura 39d.- Cloro.

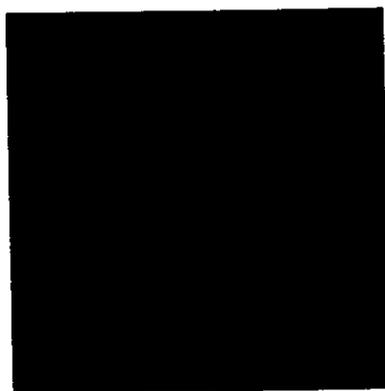


Figura 39e.- Hierro



Figura 39f.- Magnesio.



Figura 39g.- Sodio

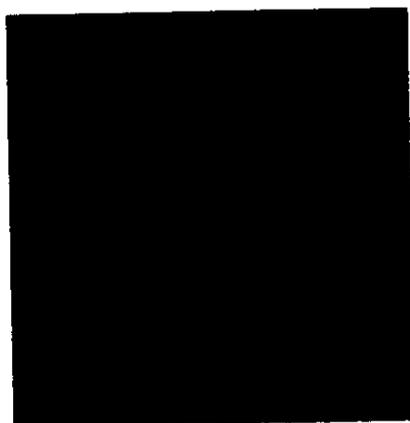


Figura 39h.- Oxígeno.



Figura 39i.- Silicio.

Figura 39.- Mapeo de elementos con MEB. Exposición: inmersión-atmósfera. Contorno del cilindro.

Área de barrido: 400 x 400 μm .
Aumento: 250x.



Figura 40a.- Global.

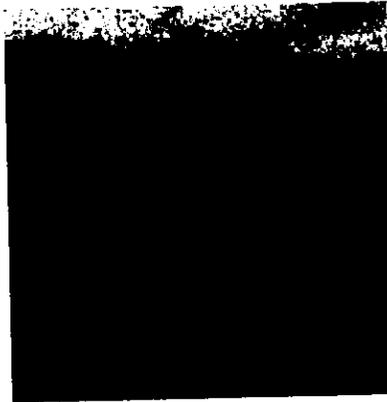


Figura 40b.- Aluminio.

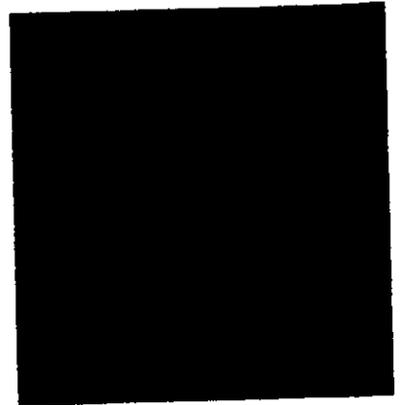


Figura 40c.- Calcio.

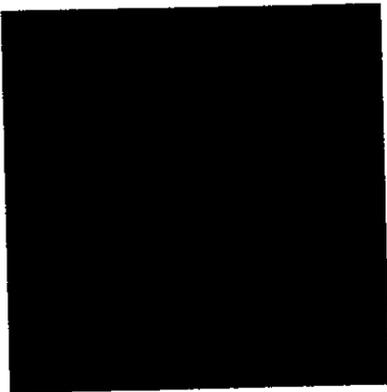


Figura 40d.- Cloro.

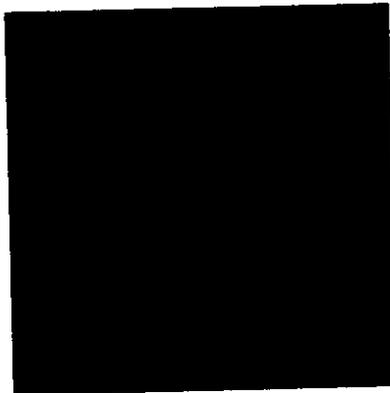


Figura 40e.- Fierro.

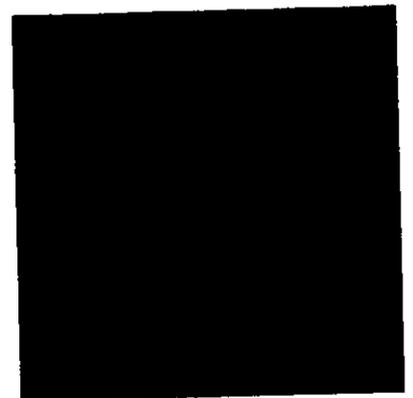


Figura 40f.- Magnesio.

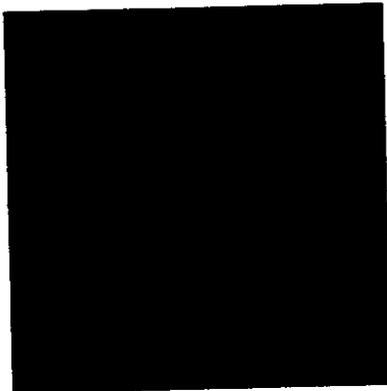


Figura 40g.- Sodio.

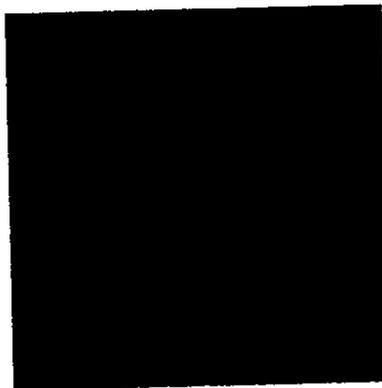


Figura 40h.- Oxígeno.

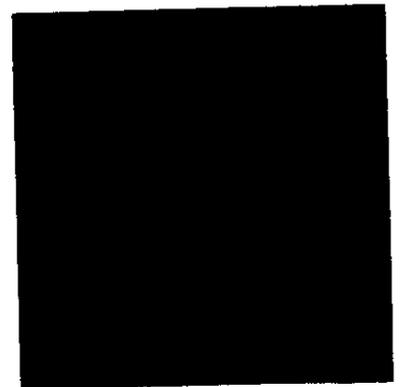


Figura 40i.- Silicio.

Figura 40.- Mapeo de elementos con MEB. Exposición: inmersión. Contorno del cilindro.

Área de barrido: 64 x 64 μm .
Aumento: 1500x.



Figura 41a.- Global.

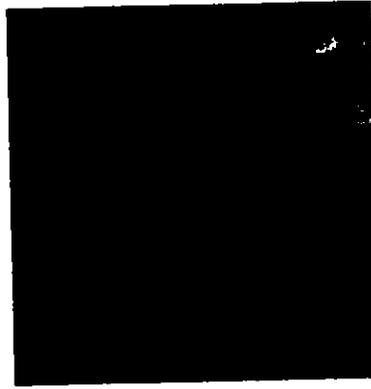


Figura 41b.- Aluminio.

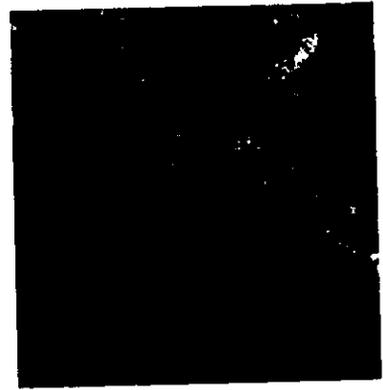


Figura 41c.- Calcio.

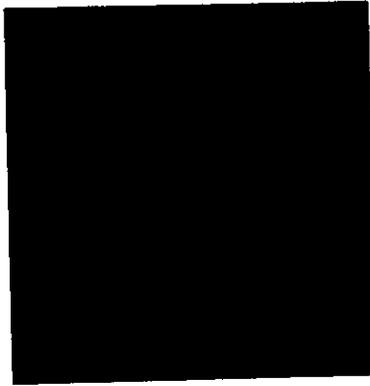


Figura 41d.- Cloro.



Figura 41e.- Hierro.

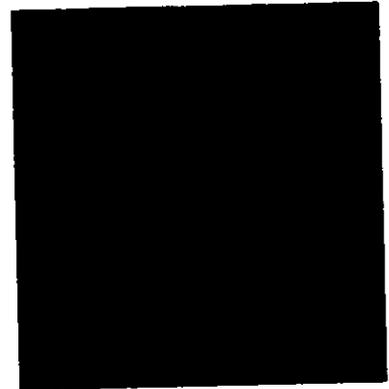


Figura 41f.- Magnesio.

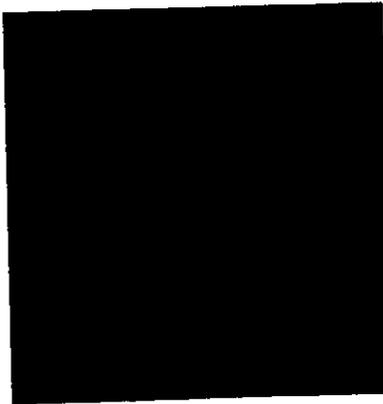


Figura 41g.- Sodio.

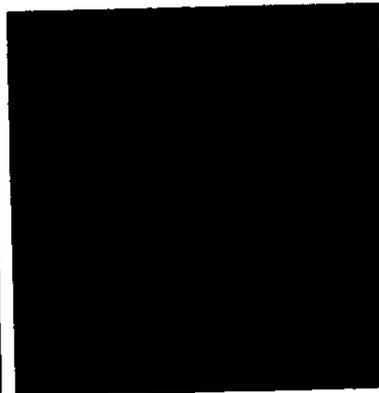


Figura 41h.- Oxígeno.

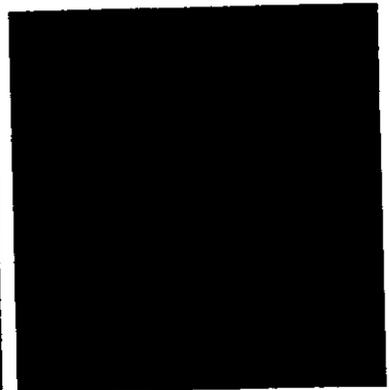


Figura 41i.- Silicio.

Figura 41.- Mapeo de elementos con MEB. Exposición: atmósfera. Interfase acero-concreto.

Área de barrido: 750 x 750 μm .
Aumento: 130x.

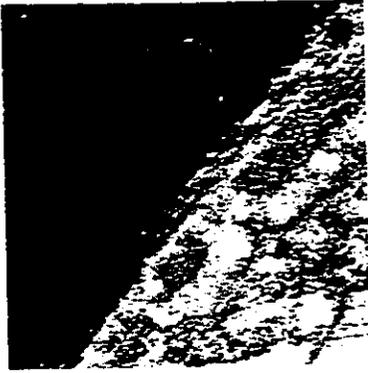


Figura 42a.- Global.

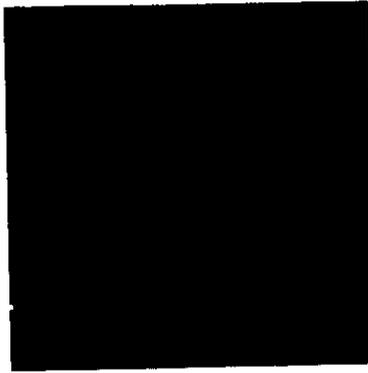


Figura 42b.- Oxígeno.

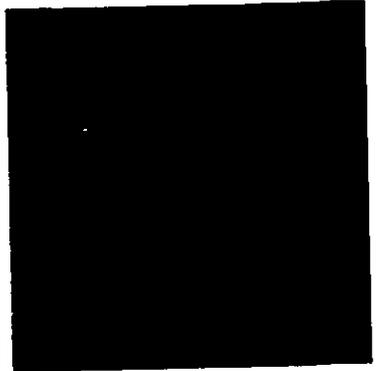


Figura 42c.- Silicio.

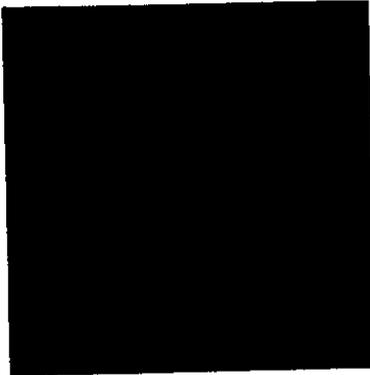


Figura 42d.- Sodio.

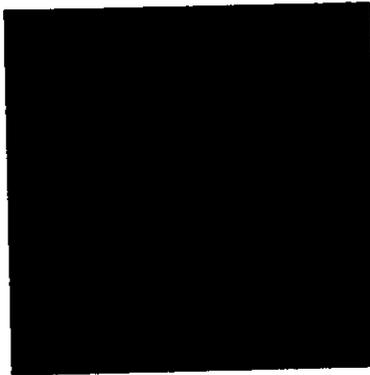


Figura 42e.- Oxígeno.

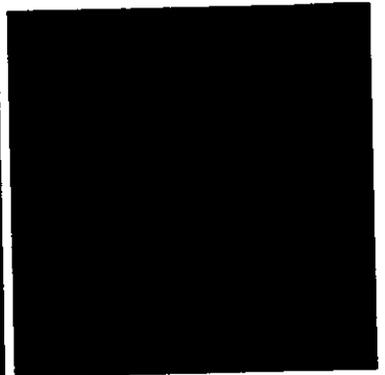


Figura 42f.- Silicio.

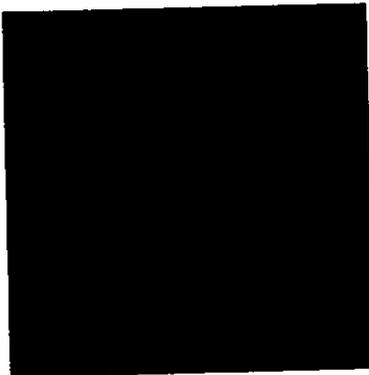


Figura 42g.- Sodio.

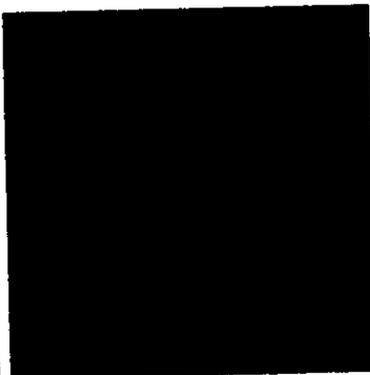


Figura 42h.- Oxígeno.

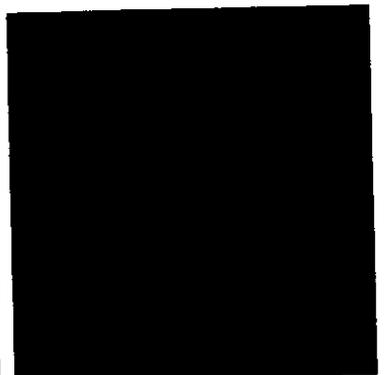


Figura 42i.- Silicio.

Figura 42.- Mapeo de elementos con MEB. Exposición: atmósfera. Interfase acero-concreto.

Área de barrido: 900 x 900 μm .
Aumento: 110x.



Figura 43a.- Global.

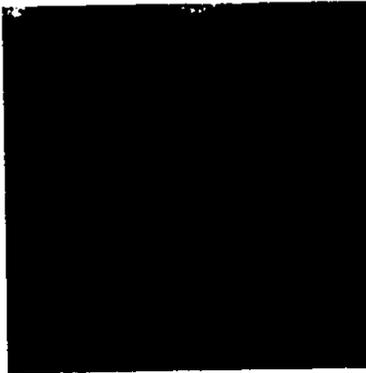


Figura 43b.- Aluminio.

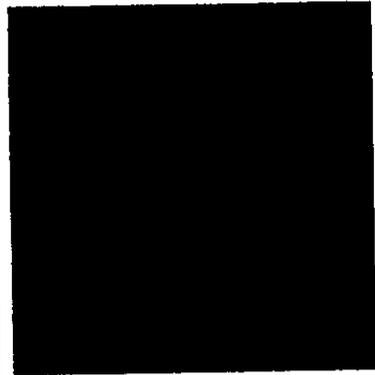


Figura 43c.- Calcio.

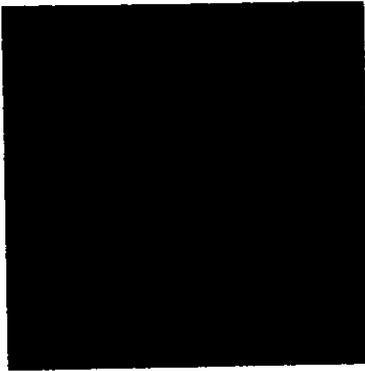


Figura 43d.- Cloro.



Figura 43e.- Hierro.

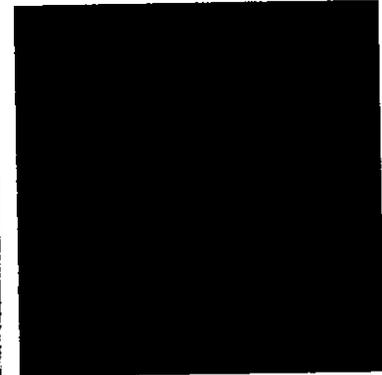


Figura 43f.- Magnesio.

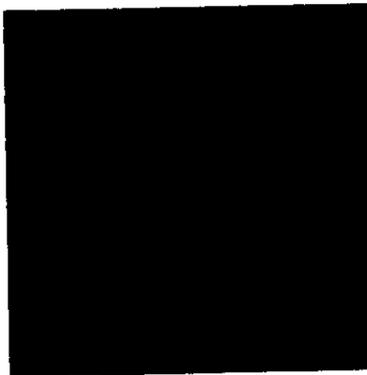


Figura 43g.- Sodio.



Figura 43h.- Oxígeno.



Figura 43i.- Silicio.

Figura 41.- Mapeo de elementos con MEB. Exposición: atmósfera. Interfase acero-concreto.

Área de barrido: 750 x 750 μm .
Aumento: 130x.

3.2.1.- Análisis de la distribución de elementos en el contorno de los cilindros.

Como se mencionó en el capítulo I, los principales compuestos del cemento ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) contienen los elementos: aluminio, calcio, oxígeno, y, en menor proporción, silicio y hierro. Las figuras 38 a 43 muestran que los elementos: aluminio, calcio, cloro, sodio y magnesio aparecen distribuidos en las mismas zonas de cada imagen. Lo anterior es indicio de que las regiones que describen la presencia de calcio forman la pasta de compuestos hidratados del cemento. El silicio está presente en regiones bien definidas, en las que sólo aparece oxígeno, lo cual indica que se trata de los silicatos provenientes del cemento, o de partículas del agregado de río, de naturaleza silicea, utilizados para la elaboración de la mezcla. El hierro solo aparece en puntos aislados de las imágenes. El cloro, el sodio y el magnesio ingresan desde el exterior por la exposición al medio ambiente marino.

Se observa que para las probetas expuestas a la atmósfera, la presencia de cloro, magnesio y sodio es prácticamente nula (figuras 38d, 38f y 38g). Esto es debido a que estos iones, presentes en el agua de mar, solo pueden ser transportados hacia el interior de la costa por la brisa marina, que los deposita sobre las estructuras. Como se ve en la figura 44, en la ciudad de Campeche los vientos dominantes son del Este, con la particularidad de que van de tierra hacia mar. Como consecuencia, la cantidad de sales que se depositan sobre las estructuras ubicadas al interior de la línea costera es limitada.

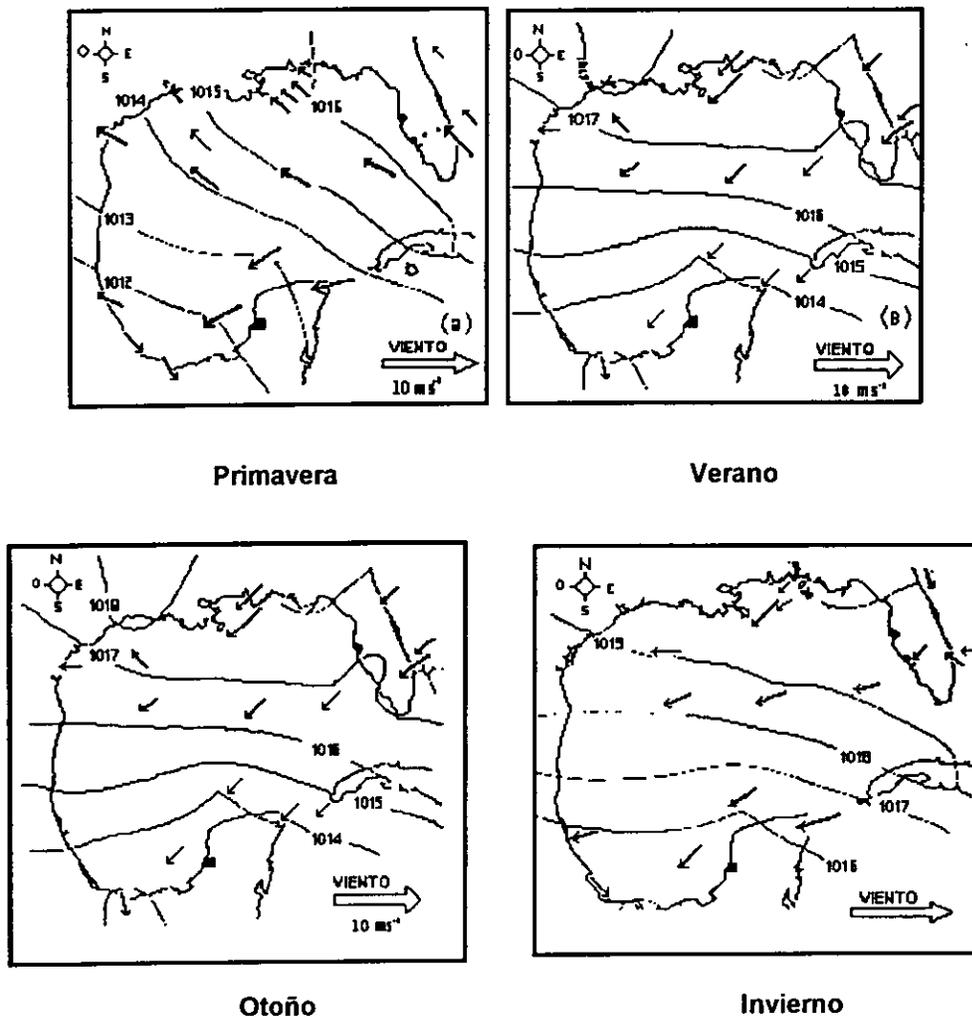


Figura 44.- Patrones característicos de los vientos a escala sinóptica en el golfo de México⁹⁷.

Sin embargo, para las muestras en inmersión permanente y en ciclos de inmersión-atmósfera, el magnesio está presente sobre el perímetro de los cilindros (figuras 39f y 40f). Al respecto, Buenfeld y Newman⁹⁸ reportan que se forma una "piel" en la superficie de las estructuras de concreto sumergidas en agua de mar, consistente en una capa de $Mg(OH)_2$ (brucita). Esta capa alcanza hasta $30\ \mu m$ de espesor y es precursora de la formación del carbonato de calcio (aragonita). La formación de estos compuestos se lleva a cabo desde los primeros días de exposición, quedando capas estables en menos de 28 días. En otros estudios^{99,100}, mencionan el efecto de la "piel" superficial sobre la resistividad y la permeabilidad del concreto, lo cual influye en la penetración de iones del exterior. Aclara también que la presencia de materia orgánica puede inhibir la formación de brucita y por lo tanto la piel superficial, dependiendo de la composición del agua de mar y su actividad biológica. Newton y Sykes¹⁰¹ encontraron que también se forma una capa de brucita y aragonita en morteros expuestos en agua de mar sintética. La capa se formó solo superficialmente y no avanzó al interior de la muestra, sin embargo fue una barrera que redujo el ingreso de iones al interior del mortero.

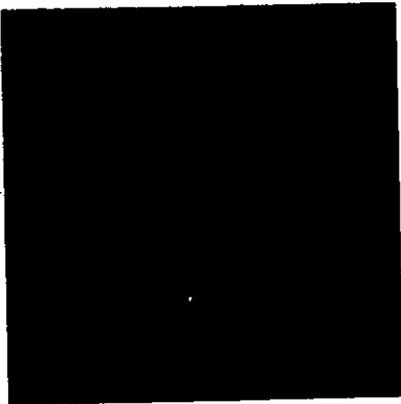


Figura 38f.- Atmósfera.

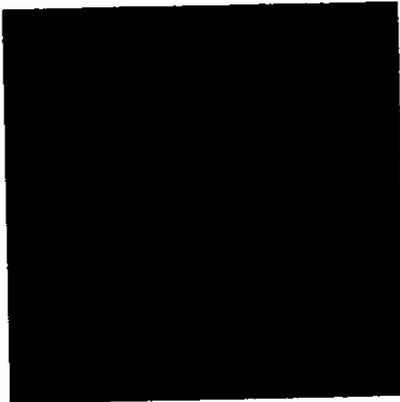


Figura 39f.- Inm-sec.

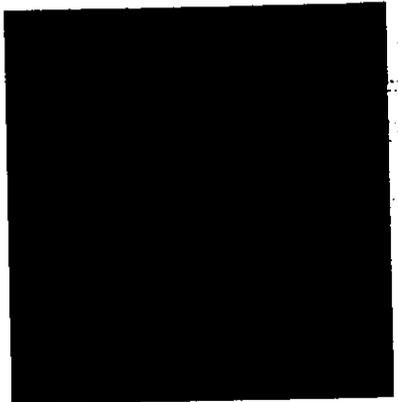


Figura 40f.- Inmersión

La presencia de magnesio en los contornos de las muestra analizadas, es indicativa de la formación de la "piel" en los cilindros expuestos a inmersión permanente y a ciclos de inmersión-atmósfera, como resultado de la exposición al agua de mar. Su influencia en la penetración de cloruro será discutida en la sección 3.3.

En las figuras 38d, 39d y 40d, se aprecia que el cloro está presente en las zonas en que se halla el calcio. Así mismo, no se detecta cloro en las zonas en que se tiene silicio. Es una observación importante, puesto que se afirma que la penetración de cloruro se lleva a cabo a través de la pasta de cemento, siendo los compuestos de silicio una barrera al paso del ion. Los agregados de río, de composición silícea, por su compacidad funcionan como barrera física, haciendo más lento el avance del ion cloruro al interior del concreto. Este resultado es relevante, si se toma en cuenta que para la construcción de obras civiles en la península de Yucatán se utilizan agregados calizos por ser los propios de la región^{2, 102}. Los agregados de río empleados fueron tomados de la región de Chablé, en el estado de Tabasco, que es vecino a la península de Yucatán. Es posible hacer la recomendación de usar estos agregados tomando en cuenta su mayor resistencia a la penetración de cloruros y, por lo tanto, un mayor tiempo de iniciación del proceso de corrosión.

3.2.2.- Análisis de la distribución de elementos en la interfase acero-concreto.

Las figuras 40, 41 y 42 exhiben la distribución de elementos en la interfase acero-concreto. En las fotos, se distinguen claramente las partes que corresponden al acero y a la pasta de concreto. En estos casos, el fierro aparece como único elemento en la región que corresponde a la varilla, apreciándose que los demás elementos quedan ubicados fuera del límite del refuerzo de acero. Análogamente a la distribución en los contornos, en las zonas donde se presenta el silicio, solo se tiene al oxígeno. El calcio forma caminos entre las áreas ocupadas por el silicio, que coinciden con la presencia de cloro, lo cual permite proponer que el cloro se transporta a través de la pasta de los compuestos hidratados del concreto desde el medio ambiente hasta el interior de los cilindros. El

aluminio está en algunos puntos, distribuido en la pasta de concreto. Las cantidades de cloro sodio y magnesio son diferentes de acuerdo a la condición de exposición a la que fueron sometidas las probetas.

La influencia del medio de exposición es notoria en la distribución de los elementos analizados. Se observa en la figura 41d, la ausencia de cloro en la probeta expuesta a la atmósfera, lo que evidencia que el cloruro que pudiese transportar el aerosol marino y depositarse sobre la superficie del concreto no es suficiente para alcanzar la interfase acero-concreto y afectar la condición de pasividad del acero. En las figuras 41e y 41h se advierte cómo en el límite de la zona de fierro coincide con una franja de oxígeno, señalando estabilidad de la película pasiva de óxidos en la superficie del metal. Las observaciones anteriores permiten afirmar que en la probeta analizada mantiene la varilla de acero en estado pasivo.

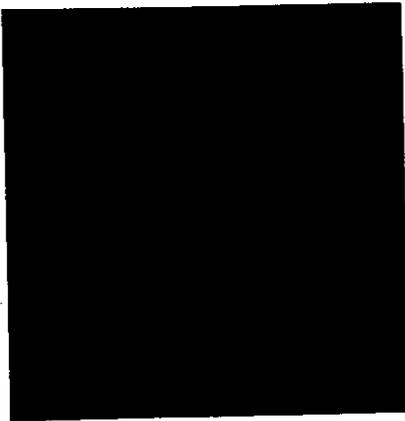


Figura 41d.- Cloro.



Figura 41e.- Fierro.

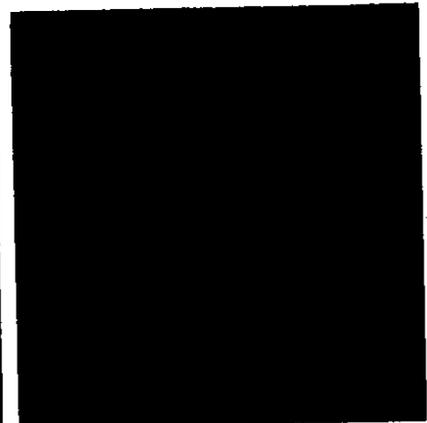


Figura 41h.- Oxígeno.

En el mapeo de la probeta sometida a ciclos de inmersión-atmósfera, se nota la presencia de cloro y sodio (figuras 42d y 42g), en mayor proporción respecto a las encontrada en la expuesta a la atmósfera. El cloruro en la interfase acero-concreto, confirma que se ha transportado desde el agua de mar del exterior hasta el límite de la varilla. En esta circunstancia, el cloruro puede provocar la inestabilidad de la película pasiva y dar inicio al proceso de corrosión acelerada de acero. Por otra parte, la figura 42e muestra menor intensidad en la frontera de la zona de fierro, y en la figura 42h el oxígeno cubre casi la totalidad del área examinada. Esta información lleva a proponer que la varilla ha perdido su estado pasivo, desencadenando el proceso de corrosión acelerada, que es preciso confirmar mediante otras técnicas, como las electroquímicas.

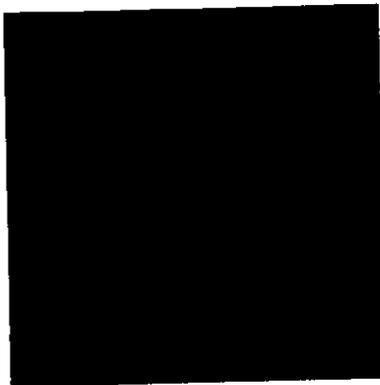


Figura 42d.- Cloro.

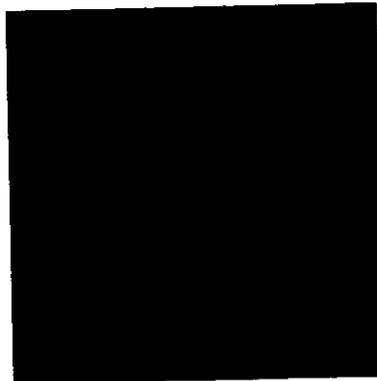


Figura 42e.- Fierro.

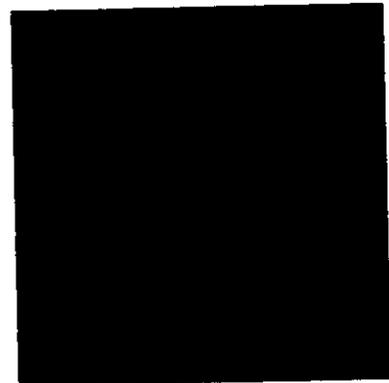


Figura 42h.- Oxígeno.

Para la probeta expuesta en inmersión permanente, las figuras 43d, 43e y 43h exhiben la presencia de cloruro, fierro y oxígeno respectivamente. De manera similar a la muestra sometida a inmersión-atmósfera, la presencia de cloruro en la interfase demuestra que el ion presente en el agua de

mar, se desplazó hasta la frontera de la pasta de concreto con el acero de refuerzo, con alta probabilidad de romper la pasividad de la varilla. En la imagen del fierro, se advierte que pierde intensidad en su límite con el concreto. El oxígeno aparece en casi la totalidad de la superficie bajo estudio. La concentración de cloruro en la interfase, asistida por el oxígeno, son factores suficientes para romper la pasividad del acero y desencadenar la corrosión acelerada.

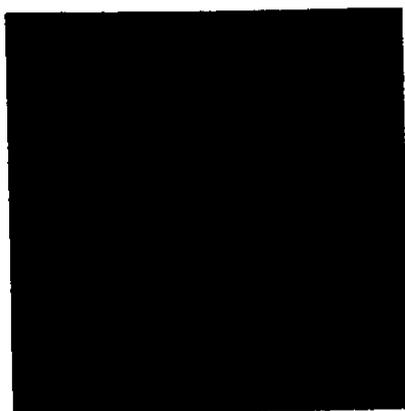


Figura 43d.- Cloro.



Figura 43e.- Fierro.



Figura 43h.- Oxígeno.

Estos resultados hacen patente la importancia de utilizar MEB para estudios de corrosión en concreto, puesto que son un apoyo valioso para afirmar propuestas acerca de las condiciones de estabilidad de la película pasiva obtenida por técnicas electroquímicas. Así mismo, se hace notar la importancia de conocer las condiciones de ingreso de iones cloruro a través del concreto y determinar sus perfiles de penetración.

3.3 Penetración de Cloruros.

En la figura 45 se ilustra que al centro del cilindro el valor del radio es cero cm y la orilla toma un valor de 3.5 cm. De esta manera, el perfil de penetración de cloruros mostrará la mayor concentración en el contorno, misma que va decreciendo a medida que se llega al centro de la probeta.

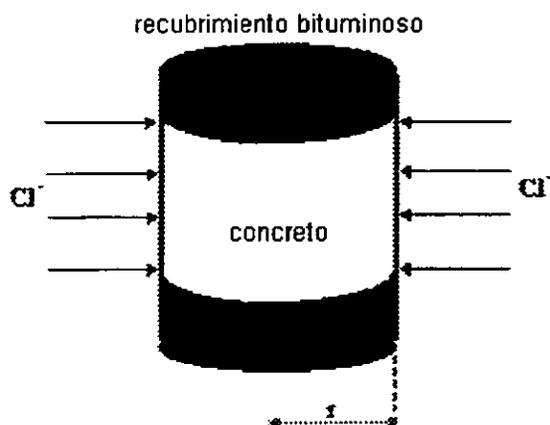


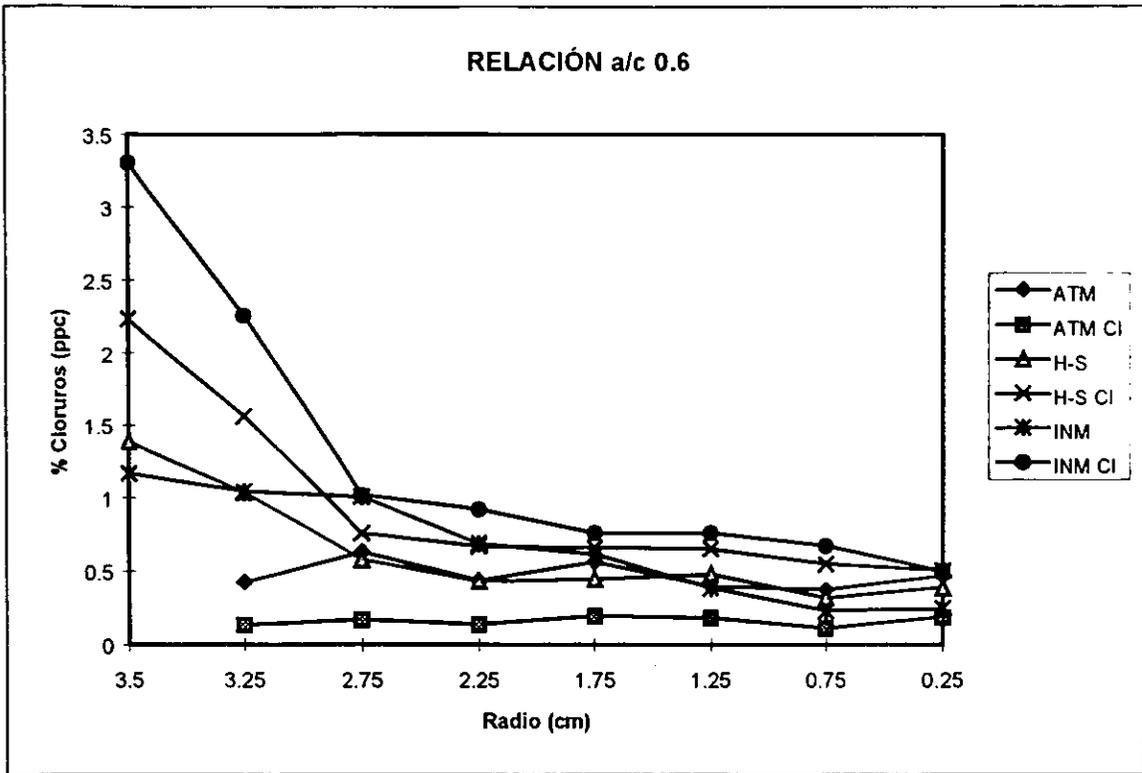
Figura 45.- Penetración de cloruros en dirección radial.

Las gráficas 1 a 4 muestran los perfiles de concentración de cloruros, reportada como por ciento en peso de cemento (ppc) a 90 y 365 días de exposición en las diferentes condiciones experimentales.

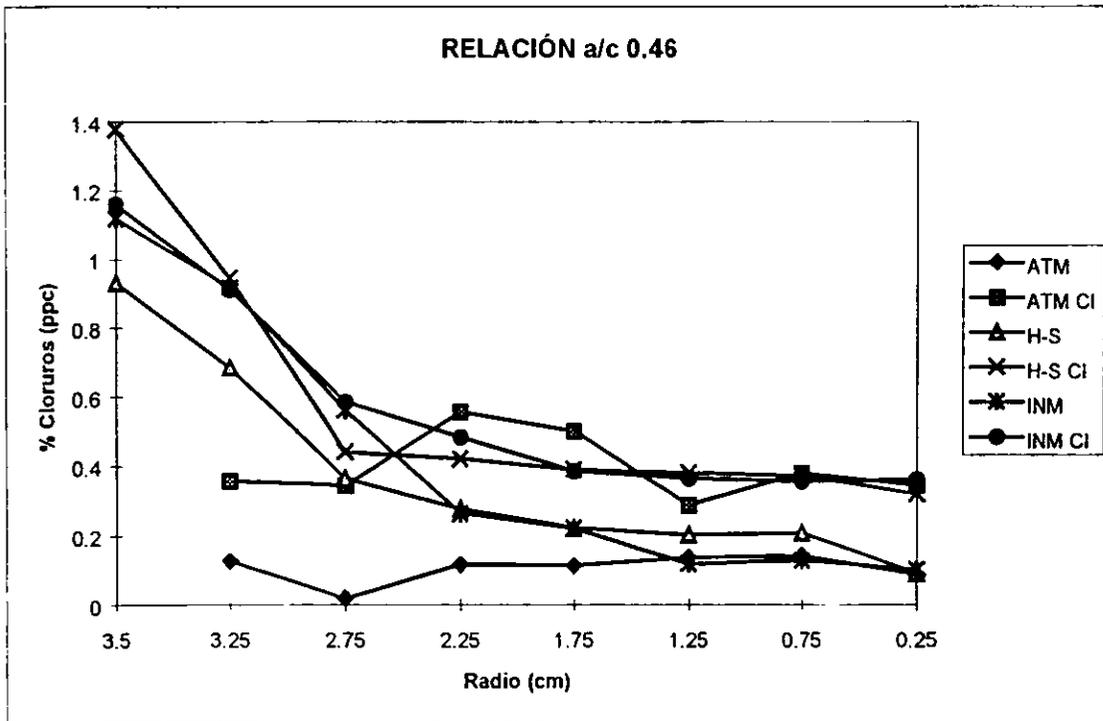
En las gráficas 1 y 3, se observan los perfiles de penetración de cloruros para la relación a/c 0.6. Los cilindros colados con NaCl alcanzan concentraciones más elevadas que los que no contenían esta sal en el agua de amasado.

Los resultados de penetración de cloruros para la relación a/c 0.46 se exhiben en las gráficas 2 y 4. Se observan valores de concentración menores que para la relación a/c 0.6. Esto es debido a que la cantidad de cemento es mayor, además de la menor porosidad al ser menor la relación a/c.

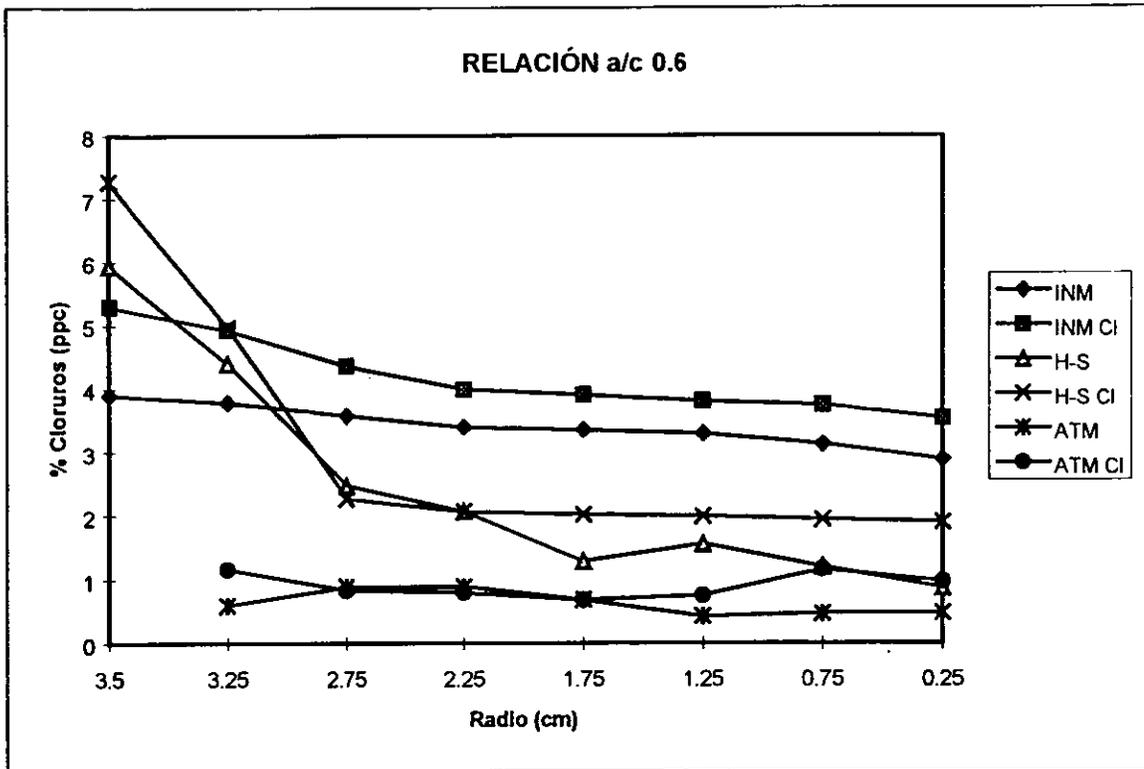
En las gráficas 1 y 2, se aprecia el efecto del medio de exposición y la relación a/c sobre los perfiles de penetración de cloruros. A 90 días, la cantidad de cloruros reportada en % Cl⁻ por peso de cemento (ppc) en la superficie de las probetas es mayor para la relación a/c 0.60. En este lapso, los perfiles describen un comportamiento parabólico para las muestras inmersas permanentemente y las que fueron sometidas a ciclos de humedecido-secado. El perfil parabólico, es señalado por West y Hime⁴³ como indicio de un proceso difusivo. Este comportamiento se observa tanto en las muestras que fueron elaboradas con cloruro en el agua de amasado como en las que no lo contenían. La mayor cantidad de cloruro en la superficie del cilindro era de esperarse, dado que está en contacto con el agua de mar. Las probetas en condiciones atmosféricas no describen tal comportamiento, mostrando la tendencia de un perfil horizontal, que indica poca penetración del ion hacia el interior del concreto.



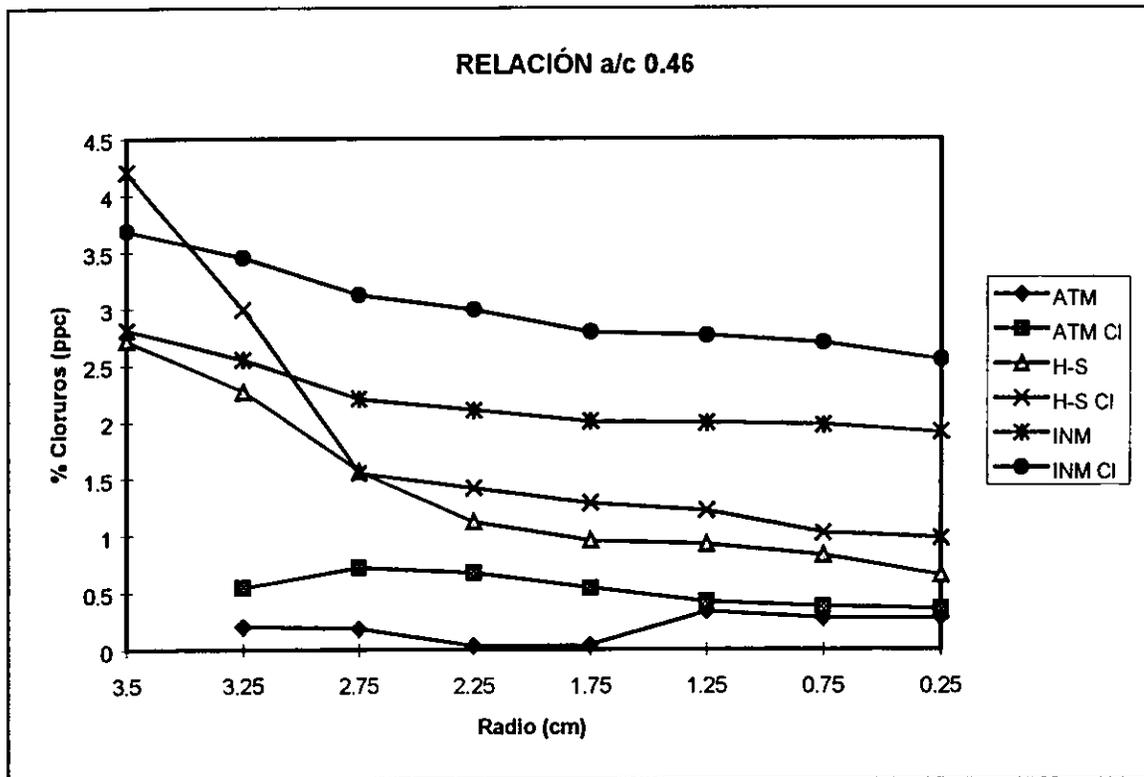
Gráfica 1- Perfil de penetración de cloruros a 90 días de exposición. Muestras con relación a/c 0.6. La extensión CI indica que son las probetas coladas con NaCl en el agua de amasado.



Gráfica 2.- Perfil de penetración de Cloruros a 90 días de exposición. Muestras con relación a/c 0.46. La extensión CI indica que son las probetas coladas con NaCl en el agua de amasado.



Gráfica 3.- Perfil de penetración de cloruros a 365 días de exposición. Muestras con relación a/c 0.6. La extensión CI indica que son las probetas coladas con NaCl en el agua de amasado.



Gráfica 4.- Perfil de penetración de cloruros a 365 días de exposición. Muestras con relación a/c 0.46. La extensión CI indica que son las probetas coladas con NaCl en el agua de amasado.

En los resultados a 365 días, los perfiles de las probetas con ambas relaciones a/c muestran con mayor claridad la influencia que tienen las condiciones de exposición y la relación a/c sobre el proceso de penetración de cloruros. El perfil difusivo se repite para las probetas en inmersión permanente, independientemente de la adición de cloruros en el agua de amasado. En las probetas expuestas a ciclos de inmersión-secado, se alcanzan concentraciones cercanas a las de inmersión permanente solo para 0.25 cm a partir de la superficie; a medida que el radio disminuye, la concentración de cloruro también disminuye. Es notoria la diferencia de concentración entre los especímenes expuestos en inmersión permanente y los que se sometieron a ciclos de inmersión-atmósfera, permitiendo afirmar que los ciclos alternados de inmersión y secado afectan el proceso difusivo y con ello el ingreso del ion.

Los perfiles de las probetas expuestas a la atmósfera tienden a ser horizontales y sus valores son inferiores a las otras condiciones de exposición. Como se discutió en la sección 3.2.1, para el sitio de exposición, la ciudad de Campeche, los vientos dominantes son del Este, es decir, de tierra hacia mar, como se ilustró en la figura 44. La consecuencia es una baja concentración de cloruros en el aerosol marino y por lo tanto una escasa deposición y penetración del ion en las muestras de ensayo.

En las tablas 10 y 11, se anotan los valores de la concentración superficial (Cs), los coeficientes de difusión aparente (D) y los errores de ajuste a un perfil teórico obtenido con un modelo matemático⁴³ para las condiciones de inmersión permanente y ciclos de inmersión-secado.

| Condición de exposición (90 días) | Relación a/c | Cs (% Cl (ppc)) | D (cm ² /s) | Error del ajuste (%) |
|-----------------------------------|--------------|--------------------|-------------------------|----------------------|
| sumergida | 0.46 | 1.1172 | 5.21E-8 | 0.51 |
| sumergida | 0.46 Cl | 1.1587 | 4.26E-8 | 2.07 |
| sumergida | 0.60 | 1.1659 | 16.27E-8 | 2.52 |
| sumergida | 0.60 Cl | 3.3042 | 2.02E-8 | 3.03 |
| inm-sec | 0.46 | 0.9318 | 4.49E-8 | 5.44 |
| inm-sec | 0.46 Cl | 1.3767 | 1.52E-8 | 2.14 |
| inm-sec | 0.60 | 1.3852 | 9.22E-8 | 15.60 |
| inm-sec | 0.60 Cl | 2.2303 | 1.6E-8 | 1.77 |

Tabla 10.- Coeficientes de difusión aparente y concentración superficial de cloruros (90 días).

| Condición de exposición (365 días) | Relación a/c | Cs (% Cl (ppc)) | D (cm ² /s) | Error del ajuste (%) |
|------------------------------------|--------------|--------------------|-------------------------|----------------------|
| sumergida | 0.46 | 2.8079 | 9.62E-8 | 2.68 |
| sumergida | 0.46 Cl | 3.6837 | 10.46E-8 | 0.85 |
| sumergida | 0.60 | 3.8878 | 15.20E-8 | 0.24 |
| sumergida | 0.60 Cl | 5.2915 | 9.39E-8 | 1.49 |
| inm-sec | 0.46 | 2.7157 | 3.64E-8 | 6.58 |
| inm-sec | 0.46 Cl | 4.2005 | 1.80E-8 | 15.03 |
| inm-sec | 0.60 | 5.9279 | 2.19E-8 | 10.48 |
| inm-sec | 0.60 Cl | 7.2623 | 0.99E-8 | 18.03 |

Tabla 11.- Coeficientes de difusión aparente y concentración superficial de cloruros (365 días).

Los datos de 90 días de exposición muestran que la D es mayor para las probetas que fueron elaboradas sin cloruro en el agua de amasado. Zhang y Gjrv¹⁰³ reportan que debido a la presencia del ion cloruro desde el inicio aumenta la fuerza iónica de la disolución poro, que provoca interacciones entre los iones disueltos y abate su movilidad. Es un comportamiento que se observa tanto para las probetas sumergidas como para las que se sometieron a ciclos de inmersión-secado. Así mismo, la D para los especímenes con relación a/c 0.60 son mayores que los obtenidos para la relación a/c 0.46.

Para 365 días de exposición, los valores de la constante de difusión tienden a ser mayores para las probetas sumergidas aunque se mantienen en el orden de 10^{-8} cm²/s. Los valores de D para los ciclos de inmersión-secado disminuyen, quedando también dentro de un orden de magnitud de 10^{-8} cm²/s.

En cuanto a los ajustes de los resultados a un modelo de difusión basado en la ecuación de Fick⁴³, se observa que a 90 días para las probetas de inmersión permanente y las de inmersión-secado los porcentajes de error son bajos. El ajuste indica que el proceso de penetración de cloruros es difusivo. En los datos de la tabla 12, se aprecia que la Cs aumenta para todas las probetas. Las constantes de difusión se conservan en el orden de 10^{-8} cm²/s, notándose un ligero aumento en las muestras de inmersión continua. Las probetas sometidas a ciclos de inmersión-secado disminuyen su valor de D. El error de ajuste menor al 3% confirma una aproximación al comportamiento difusivo para la inmersión permanente, mientras que el aumento en el error indica desviación de este patrón de penetración de cloruros para los ciclos de inmersión-secado, que es acumulativo con el tiempo.

En la tabla 12, se anotan valores de coeficientes de difusión y concentración de cloruros a 0.25 cm de profundidad para cilindros con las mismas dimensiones que las del presente trabajo. Las pruebas fueron realizadas en condiciones de inmersión a 30 días utilizando agregados calcáreos¹⁰²; el coeficiente reportado es del orden de 10^{-6} cm²/s, alcanzándose una concentración de 1 % de cloruros ppc a un radio de 0.25cm^{2,102}.

| Fuente | Tiempo de inmersión (días) | relación a/c | Valor de D 1E-8 (cm ² /s) | %Cl ⁻ ppc a un radio de 0.25 cm |
|--------------------------------|----------------------------|--------------|--------------------------------------|--|
| Castro et al. ^{2,102} | 30 | 0.46 | 90.2 | 1.3 |
| Pérez et al. ¹⁰⁴ | 90 | 0.46 | 5.21 | 0.2 |
| Castro et al. ^{2,102} | 30 | 0.59 | 121.5 | 2.0 |
| Pérez et al. ¹⁰⁴ | 90 | 0.60 | 16.27 | 0.3 |

Tabla 12.- Valores comparativos de D y %Cl⁻ a un radio de 0.25 cm.

Cabe hacer mención que en el trabajo presentado por Castro², el medio de prueba fue una disolución de NaCl 37.57 g/l de NaCl, mientras que el medio de ensayo para el presente estudio fue agua de mar natural. Es de gran relevancia esta información, puesto que se corrobora que la "piel" superficial de compuestos de magnesio afecta la penetración del ion cloruro, reduciendo su coeficiente de difusión, y, por lo tanto, prolonga el tiempo del periodo de iniciación del proceso de corrosión acelerada.

En cuanto a la concentración superficial (Cs), varios autores la han utilizado para resolver la ecuación de Fick y estimar el tiempo de inicio de la corrosión cuando se alcanza una concentración crítica en la superficie de la varilla. Mangat y Gurusamy¹⁰⁵, así como Dhouibi et al.¹⁰⁶ utilizaron Cs por extrapolación del perfil de cloruro obtenido experimentalmente. Lin¹⁰⁷ propone un modelo de difusión de cloruro con la Cs variante con el tiempo, con un buen ajuste con datos experimentales. Arora et al.¹⁰⁸ presentan un modelo en el cual calculan Cs constante y variante con el tiempo. Las predicciones del modelo fueron consistentes con resultados de laboratorio. Por su parte, Castañeda et al.¹⁰⁹ integran en su modelo la dependencia de la Cs con el tiempo, como dependientes de las condiciones del medio ambiente. En los trabajos realizados en agua de mar^{105,107,108} no se toma en cuenta la formación de una película superficial de compuestos de magnesio o "efecto piel", por lo que debe quedar bien establecido que se utiliza con fines cálculo y no es un valor real.

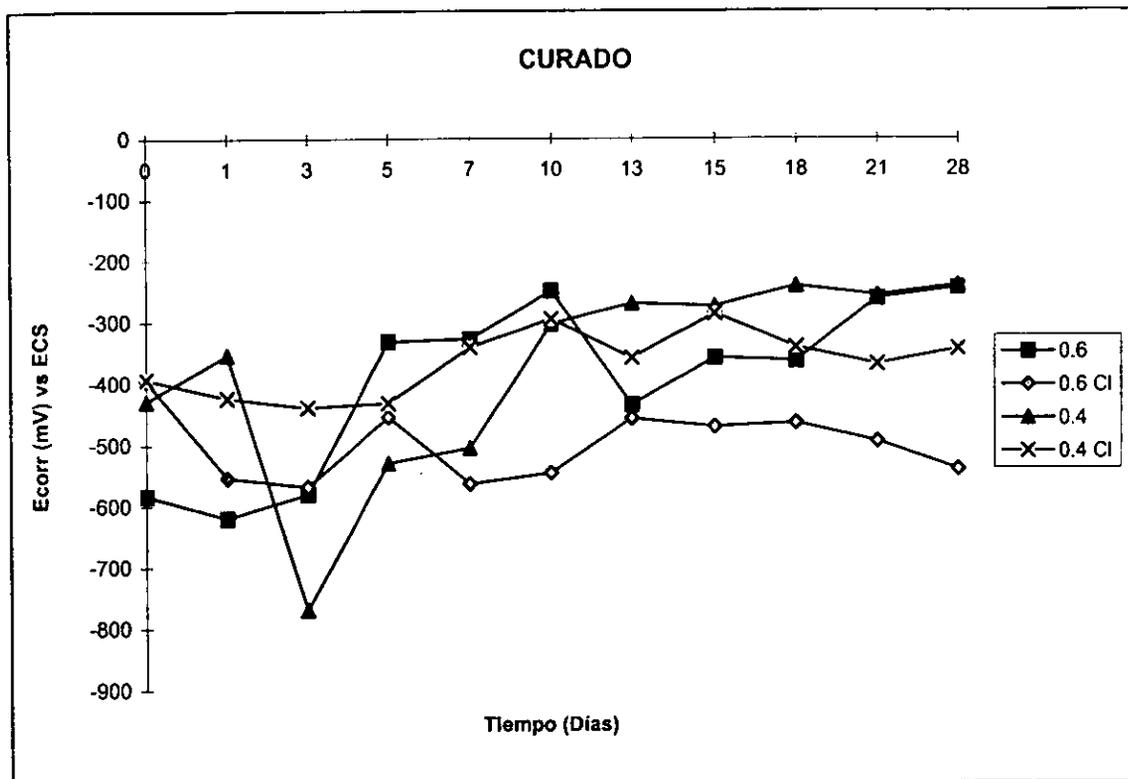
La obtención de los perfiles de ingreso del ion cloruro tiene relevante importancia para la evaluación, tanto de la calidad del concreto, como de apoyo en la interpretación de mediciones electroquímicas y modelos de predicción de iniciación del proceso de corrosión inducido por este ion. Se han dedicado esfuerzos a determinar una concentración crítica de cloruros para desencadenar la corrosión. Glass y Buenfeld¹¹⁰ presentan una revisión exhaustiva de los valores obtenidos por varios autores en diferentes condiciones: disoluciones salinas en medio alcalino, morteros y concretos en estudios de laboratorio, así como resultados en exposición natural. Los estudios concluyen que la concentración crítica de inicio depende tanto de la calidad del concreto y tipo de cemento como del medio de exposición.

En el trabajo que se presenta, se afirma lo determinante de la influencia del medio de exposición en el ingreso del ion cloruro al interior del concreto. En atmósfera natural, la cantidad de cloruro es limitada a la que se deposite sobre la superficie de la probeta, que es una situación poco favorecida por la dirección de los vientos dominantes. Para los ciclos de inmersión-secado, el ion cloruro penetra durante los lapsos en que se somete a inmersión en agua de mar y el proceso difusivo se ve interrumpido en los periodos de exposición a la atmósfera. Las muestra inmersas permanentemente se aproximan a un patrón difusivo de transporte como resultado de mantenerse en contacto con el agua de mar.

3.4 Potencial de Corrosión (Ecorr).

Los Ecorr se reportan en dos fases: la primera corresponde al periodo de curado y la segunda a la exposición en las diferentes condiciones experimentales.

3.4.1 Etapa de curado. La gráfica 5 muestra el seguimiento del Ecorr con respecto al tiempo durante el curado de las muestras. Se presentan los promedios de 6 probetas de cada serie.



Gráfica 5.- Potencial de corrosión vs tiempo. Periodo de curado.

Durante el curado, se observa que los potenciales de corrosión para las probetas sin cloruros en el agua de amasado disminuyen hasta valores inferiores a -600 mV durante los primeros 3 días. Enseguida incrementan su valor a un intervalo de -300 a -400 mV los siguientes 7 días, para tender a estabilizarse al final del curado entre -280 y -320 mV. Los especímenes con NaCl tienen otro comportamiento: la relación a/c 0.6 adquiere valores más activos entre -500 y -600 mV durante el lapso de curado. Las probetas 0.46 Cl toman potenciales entre -300 y -400 mV a lo largo del curado.

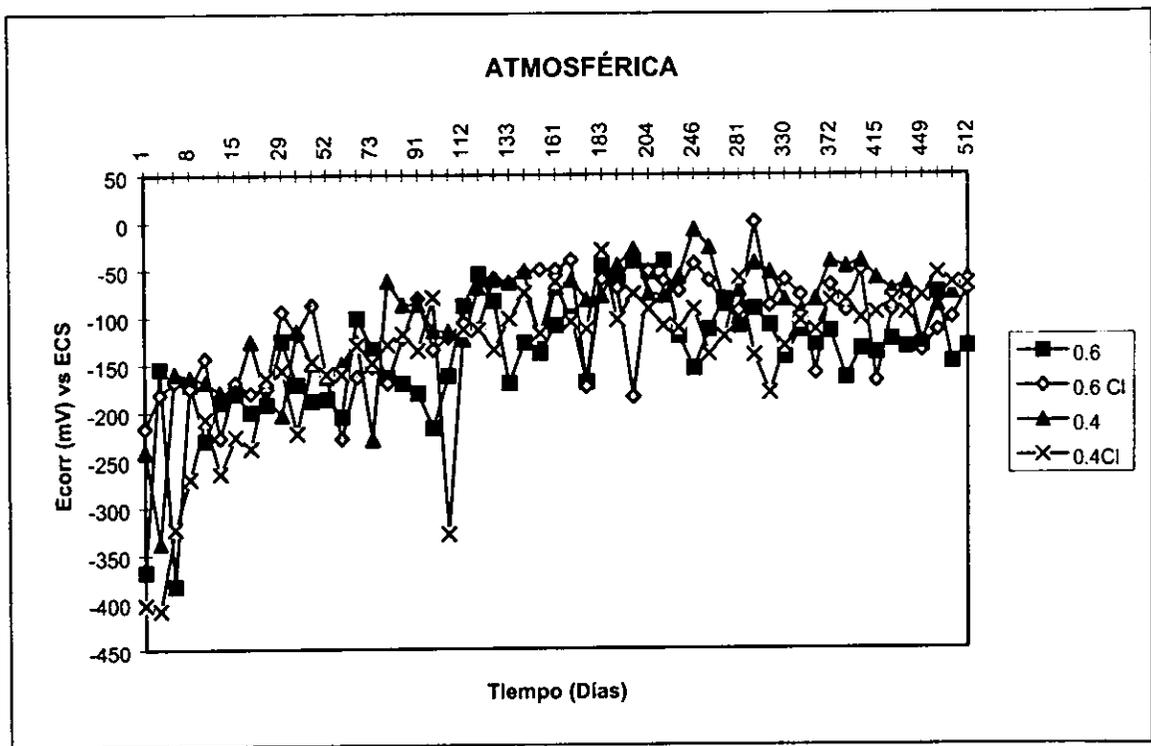
De acuerdo a los criterios de la Norma ASTM-C-876-91⁴⁶, se establecen tres zonas de probabilidad de corrosión:

| Valor de Ecorr (mV) vs ECS | Probabilidad de Corrosión |
|----------------------------|---------------------------|
| > -120 | 10% |
| -120 < Ecorr < -270 | Incierto |
| < -270 | 90% |

las probetas mantienen su estado activo durante el curado, puesto que no se rebasa el valor de -270 que se marca en la Norma para alcanzar un intervalo de incertidumbre y menos aún la región de 10% de probabilidad de corrosión.

3.4.2 Periodo de Exposición. Los potenciales de corrosión durante el tiempo de exposición, se muestran en las gráficas 6 a 8.

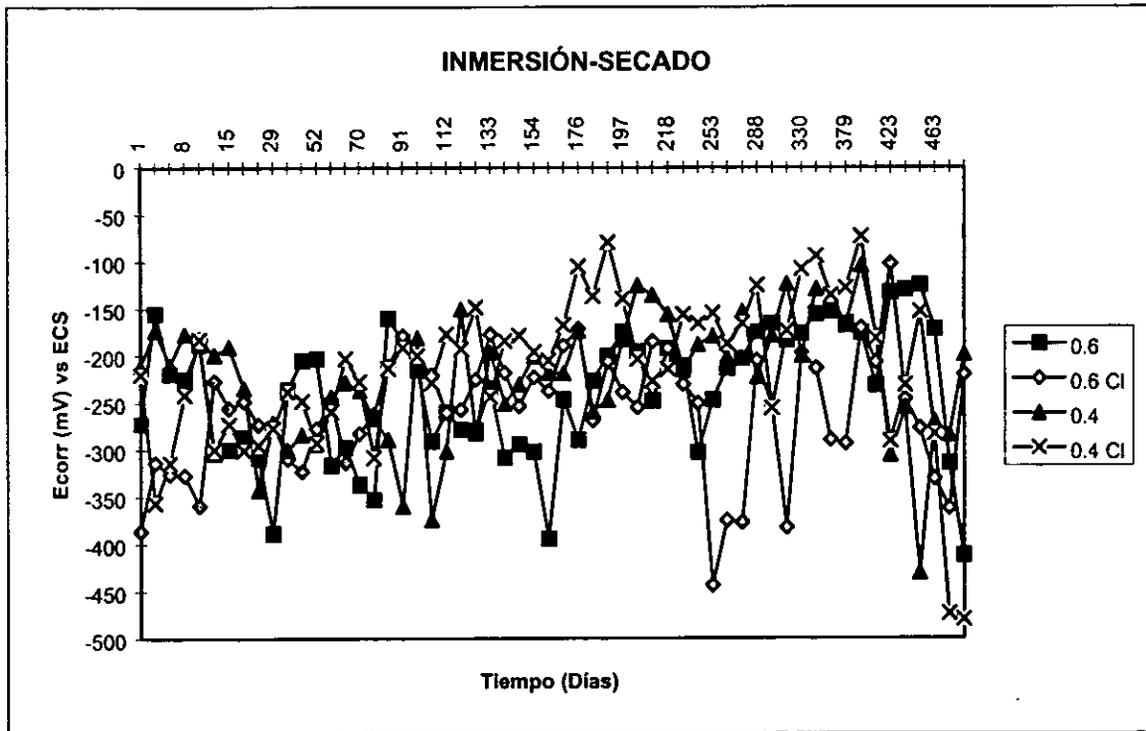
3.4.2.1 Atmosférica (ATM). Los potenciales inician en valores entre -400 y -250 mV, muy cercanos a los del último día de curado (gráfica 6). Los siguientes 15 días incrementan su valor para ubicarse en un intervalo de -250 a -150 mV. Posteriormente el incremento se hace más lento los siguientes 200 días, para finalmente tender a estabilizarse entre -150 y -50 mV el resto de la exposición. El aumento paulatino del potencial indica que las probetas van pasivándose, permaneciendo en condición de baja probabilidad de corrosión. No se observa una diferencia significativa inducida por la relación a/c o por la adición de NaCl en el agua de amasado.



Gráfica 6.- Potencial de corrosión vs tiempo. Exposición atmosférica (ATM).

3.4.2.2 Inmersión-secado (H-S). Como se observa en la gráfica 7, los potenciales quedan en un intervalo de -350 a -150 mV, con variaciones de hasta 100 mV entre mediciones. Las probetas 0.6Cl exhiben un descenso súbito a los 250 días. Posiblemente sea debido a la despasivación de la varilla, inducida por la presencia de cloruros adicionados durante su fabricación, así como de los que han ingresado durante la inmersión en agua de mar, sumado al acceso de oxígeno durante el tiempo de exposición a la intemperie. Un descenso similar se presenta en la serie 0.46Cl a los 400 días de exposición, siguiendo la serie 0.46 y 0.6 después de 420 días. Esta secuencia indicaría el orden en el cual se inicia un ataque al acero de refuerzo.

Cabe señalar que los potenciales alcanzan valores mayores a -120 mV solo en ocasiones aisladas. De acuerdo a la Norma ASTM, las varillas estarían en las zonas de incertidumbre, así como de alta probabilidad de corrosión en todo el periodo experimental.

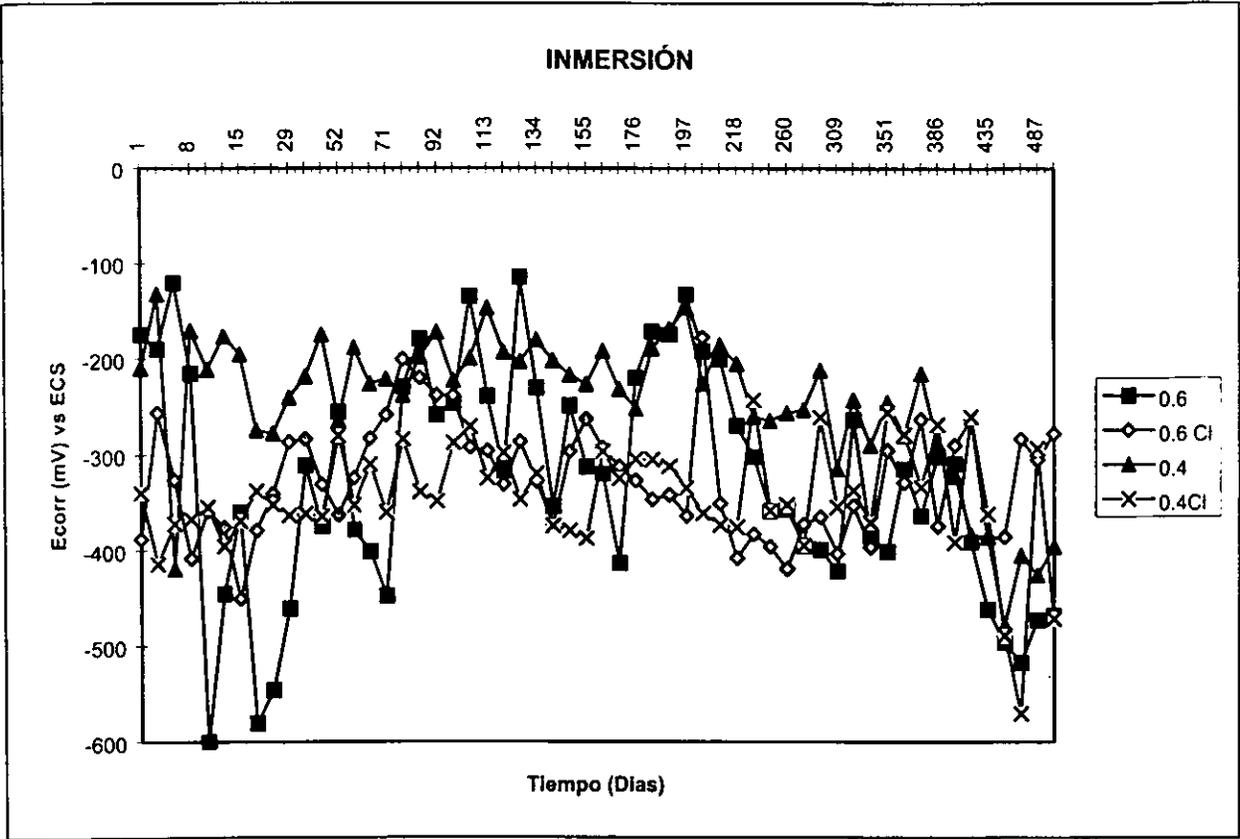


Gráfica 7.- Potencial de corrosión vs tiempo. Exposición inmersión- atmósfera (H-S).

3.4.2.3 Inmersión. En las probetas sometidas a inmersión permanente en agua de mar, las muestras con cloruros adicionados en el agua de amasado se mantienen dentro de un intervalo de -300 a -400 mV durante el lapso de prueba (gráfica 8). La serie 0.6 muestra un periodo en el cual adquiere potenciales inferiores a -500 mV, siendo los más activos, incrementándolos los siguientes 200 días, en que disminuyen hasta -300 mV y después de 420 días describe otro descenso a valores menores de -400 mV. La serie 0.46 mantiene los potenciales más nobles, en un intervalo de -200 a -300 mV durante 400 días; posteriormente sus valores se hacen menores de -300 mV.

Se advierte un efecto de la adición de cloruros sobre los potenciales de corrosión: los especímenes con NaCl adquieren potenciales más negativos que los que se colaron sin NaCl en el agua de amasado.

En este caso, los potenciales no ubican a las probetas en la zona de pasividad, quedando en las regiones de incertidumbre y de alta probabilidad de corrosión.

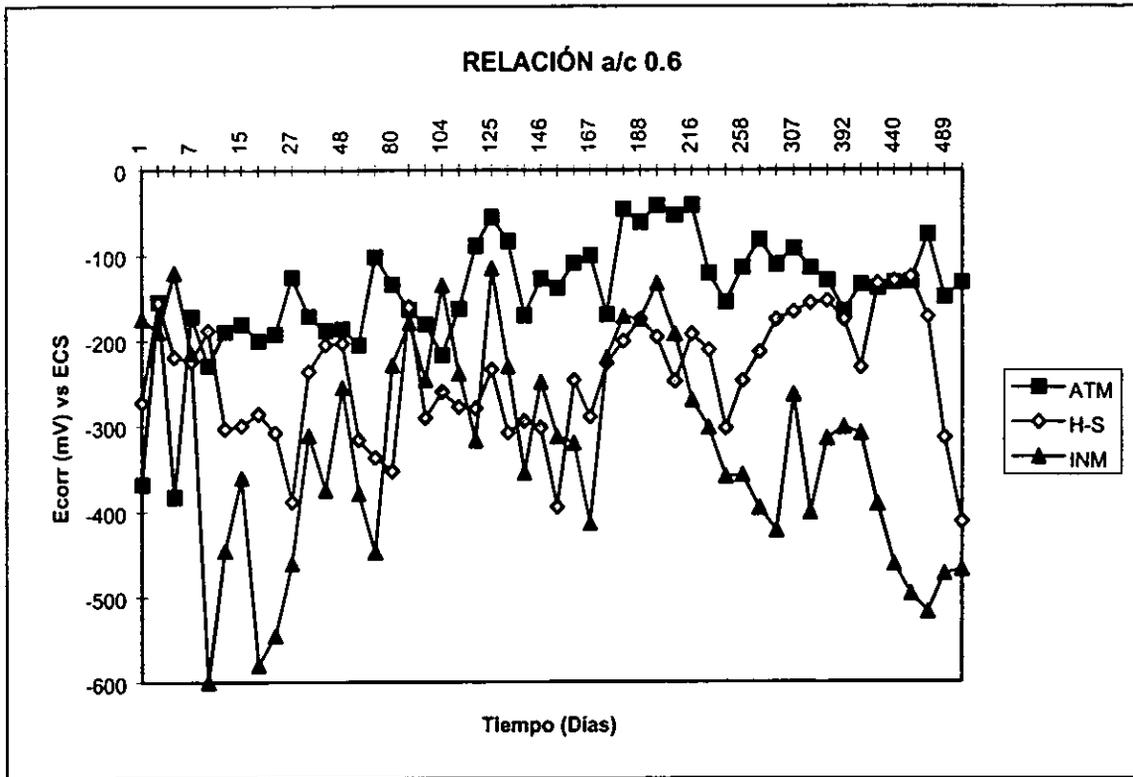


Gráfica 8.- Potencial de corrosión vs tiempo. Exposición en inmersión permanente (INM).

Efecto del medio de exposición. Las gráficas 9 a 12 muestran el efecto del medio de exposición sobre los potenciales de corrosión a diferentes relaciones a/c.

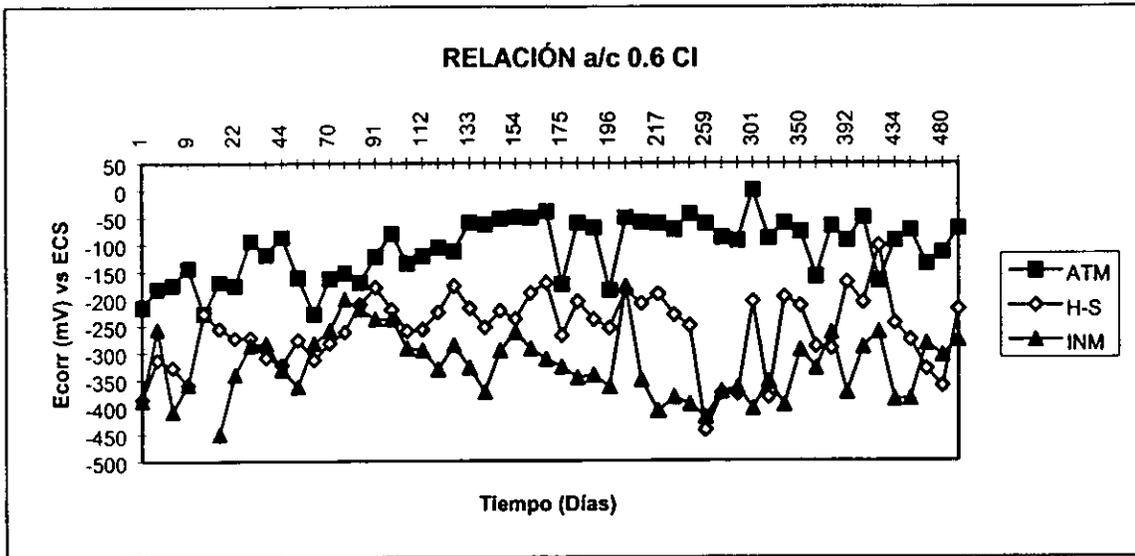
Relación a/c 0.6. Se observa el efecto del medio de exposición sobre el Ecorr. Para las probetas inmersas se tienen los valores más activos, siguiendo las de inmersión secado y por último las atmosféricas alcanzan los valores más nobles.

En la exposición atmosférica se llega a valores de potencial de baja probabilidad de corrosión, en los ciclos de humedecido y secado el potencial oscila entre la zona de incertidumbre y la de alta probabilidad de corrosión, mientras que la inmersión se tiene predominantemente alta probabilidad.



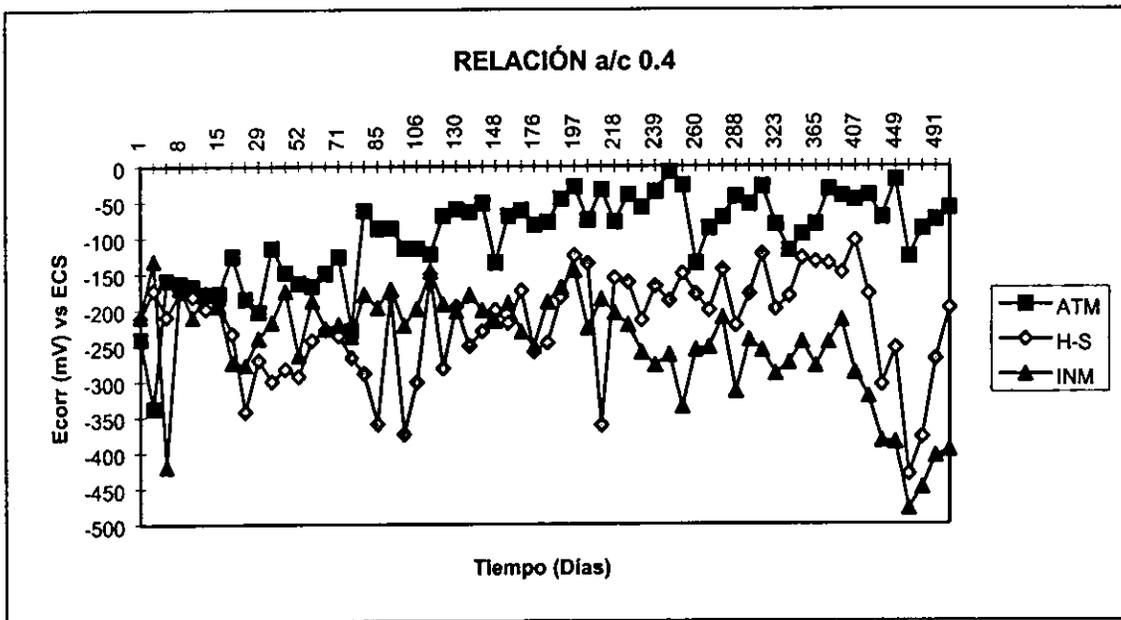
Gráfica 9.- Potencial de corrosión vs tiempo. Relación a/c 0.6.

Relación a/c 0.6Cl. La influencia del medio de exposición es más notoria que la observada en la serie 0.6. El intervalo de potencial para la condición atmosférica va de -100 a -50 mV; para la H-S entre -300 a -200 mV y para la INM es de -400 a -300 mV. Se definen las tres zonas de probabilidad de corrosión de acuerdo al medio de exposición: baja para la ATM, incierta para la H-S y elevada para la INM.



Gráfica 10.- Potencial de corrosión vs tiempo. Relación a/c 0.6Cl.

Relación 0.46. Los potenciales inician cercanos a los últimos días de curado. Para las probetas ATM se incrementan entre -200 y -150 mV los primeros 80 días y posteriormente toman otro incremento para tender a estabilizarse entre -100 a 0 mV. Para las probetas H-S e INM los potenciales son cercanos los primeros 200 días. Después de este tiempo, las probetas H-S alcanzan valores entre -250 a -150 mV hasta el día 420, en que sufren un descenso a valores menores de -400 mV. Los especímenes INM disminuyen su valor a un intervalo de -250 a -350 mV hasta el día 380, en que desciende nuevamente a valores menores de -400 mV.



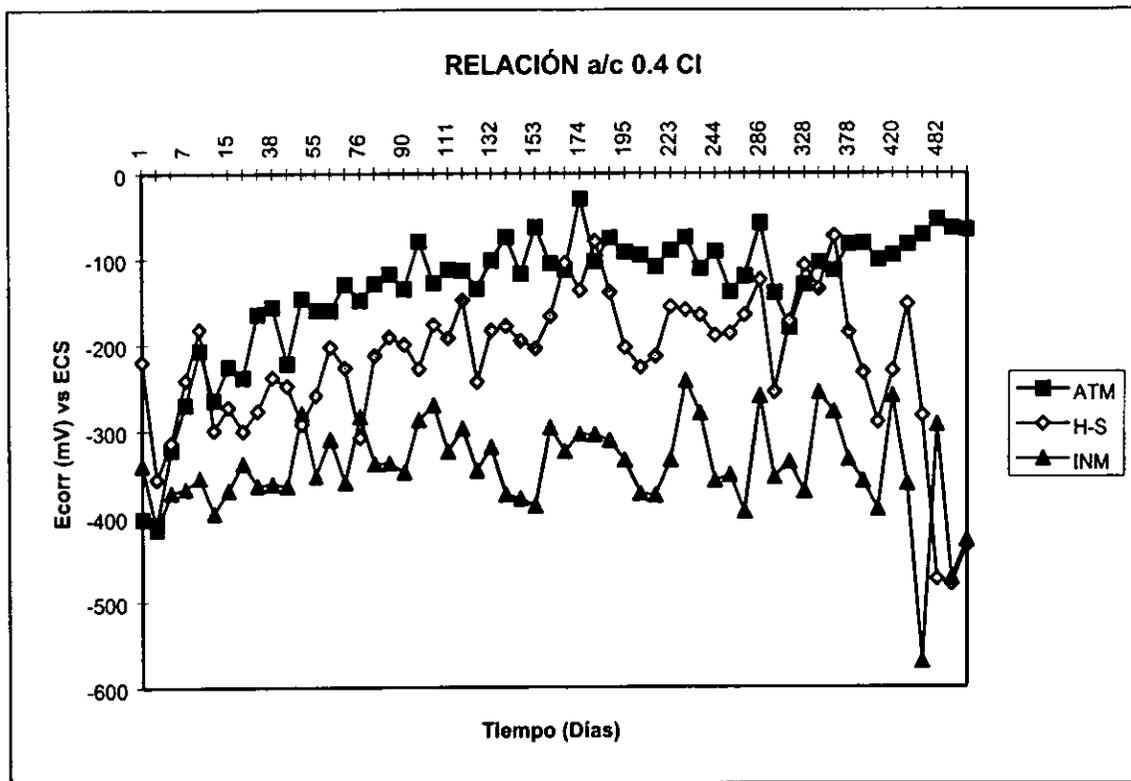
Gráfica 11.- Potencial de corrosión vs tiempo. Relación a/c 0.46

Se hace notar que la presentación de los resultados es importante para la visualización de la influencia de alguna variable experimental sobre un parámetro medido. En este caso, para un mismo medio no se advierte que la relación a/c ni la adición de NaCl afecten el valor del Ecorr. En las gráficas

de una sola condición de dosificación de la mezcla, sí se observa que el medio de exposición influye en el valor del potencial.

Relación a/c 0.46 Cl. La serie ATM inicia con valores de potencial de -400 mV, incrementándose hasta -200 mV en 7 días. Posteriormente, el aumento de potencial es mas lento , llegando a un intervalo -150 a -50 mV. Las probetas H-S mantienen Ecorr entre -300 a -200 mV hasta 450 días de exposición, en que se desplaza hacia valores menores que -400 mV. Los especímenes INM adquieren los Ecorr más negativos, entre -400 y -300 mV, para después de 430 días ir a valores cercanos a los -500 mV.

Nuevamente, si son referidos los potenciales a la Norma ASTM, se visualizan las zonas de baja probabilidad de corrosión para serie ATM, de incertidumbre para las H-S y de alta para las INM.



Gráfica 12.- Potencial de corrosión vs tiempo. Relación a/c 0.46Cl.

El análisis de los Ecorr arroja observaciones interesantes acerca del comportamiento de este parámetro termodinámico. Se advierte que a lo largo de 500 días de exposición la relación a/c y la adición de cloruros como NaCl en el agua de amasado no influyen de manera determinante en el valor de Ecorr. En las gráficas 6 a 8 se observan comportamientos similares en un mismo medio de prueba.

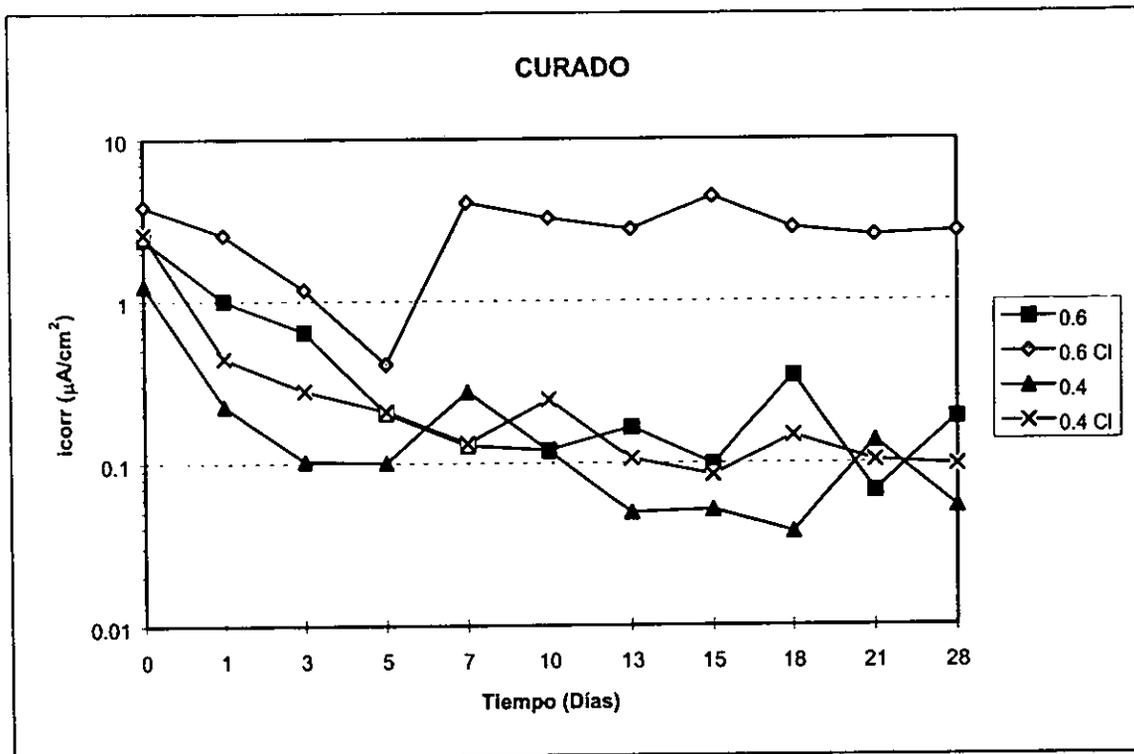
El medio de exposición sí tiene un efecto sobre el Ecorr. Las gráficas 9 a 12 muestran cómo quedan establecidos intervalos para cada condición de exposición. En el caso de las probetas ATM, los potenciales de corrosión son del orden de -150 a 0 mV; para la serie H-S el intervalo es de -300 a -200 y para las INM va de -400 a -300.

Para las probetas que se sometieron a prueba, las atmosféricas tuvieron mayor acceso de oxígeno al estar a la intemperie; las de ciclos de humedecido-secado tuvieron ingreso de oxígeno durante los lapsos en que se expusieron a la atmósfera, restringiéndose en los periodos de inmersión y finalmente las que se sumergieron permanentemente solo permitieron el acceso de oxígeno que se encontraba disuelto en el agua, que es considerablemente menor que en la atmósfera.

3.5 Resistencia de Polarización (Rp).

Se muestran los resultados de icorr obtenidos por resistencia de polarización (Rp) durante las dos etapas de medición: curado y exposición.

3.5.1 Etapa de Curado. La gráfica 13 muestra las icorr obtenidas durante el periodo de curado.



Gráfica 13.- icorr vs tiempo. Periodo de curado.

Se observa que al inicio del curado, los valores de icorr son mayores de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esto los ubica en condición de una elevada velocidad de corrosión de acuerdo al criterio establecido por Andrade y colaboradores¹⁹. Para las probetas coladas sin NaCl en el agua de amasado y las de relación a/c 0.46Cl, la icorr se desplaza hacia valores menores durante los primeros diez días de curado, llegando cerca de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, en que tiende a estabilizarse hasta el final del curado. Esta variación de la icorr apunta hacia el proceso de pasivación de las varillas. Al principio el valor es elevado debido a que fueron sometidas a limpieza química (decapado) con lo cual se tiene activa la superficie del metal, que va formando una película de óxidos conforme avanza la hidratación del cemento y genera $\text{Ca}(\text{OH})_2$, alcalinizando la disolución poro del concreto hasta un pH cercano a 12.5. Las probetas 0.6Cl alcanzan valores mayores a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante todo el curado, lo que indica que la presencia del ión cloruro afecta la pasivación de la varilla y mantiene un valor de elevada velocidad de corrosión. La diferencia en las velocidades de corrosión entre las muestras coladas con NaCl está en la cantidad de cemento para su fabricación: para la relación a/c se utilizaron $350 \text{ kg}/\text{m}^3$ de concreto, mientras que para la relación a/c 0.46 fueron $443 \text{ kg}/\text{m}^3$. La mayor cantidad de cemento origina que durante la hidratación la relación Cl/ HO^- sea menor y por lo tanto no influya sobre la pasivación de la varilla.

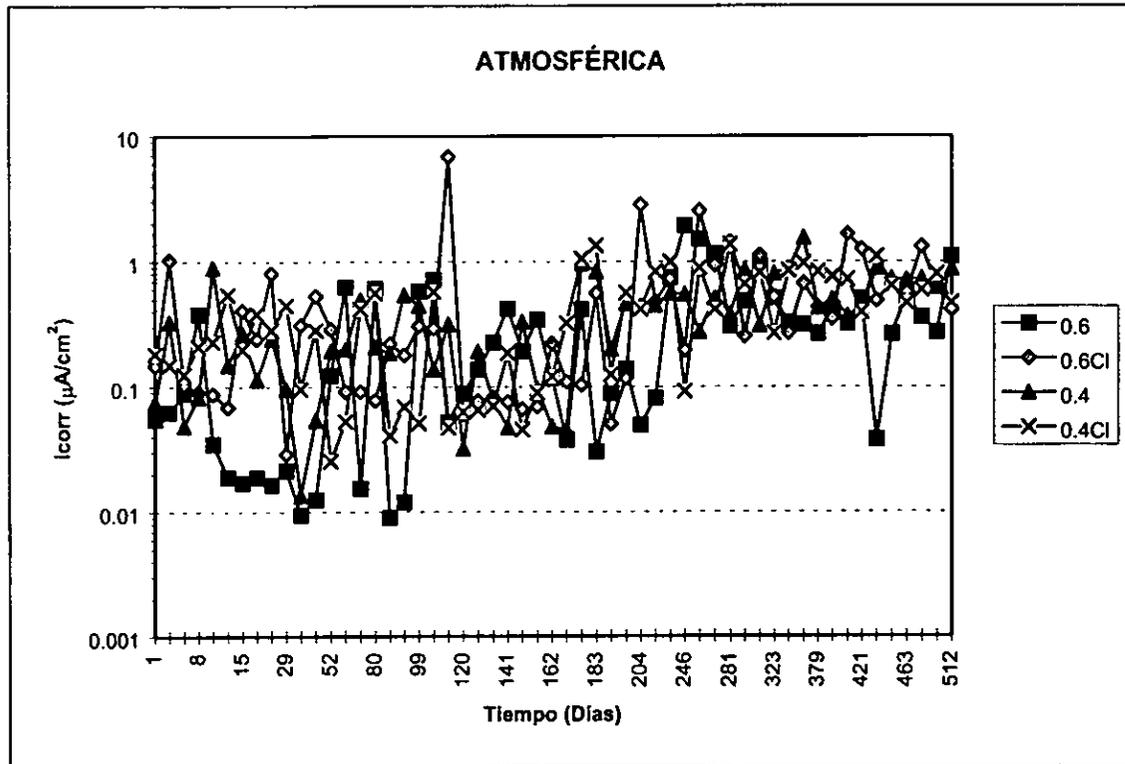
De acuerdo a los resultados de la gráfica 13, las varillas de las probetas 0.46, 0.46Cl y 0.6 logran pasivarse durante el curado; las 0.6Cl quedan activas al término del mismo lapso.

3.5.2 Periodo de exposición.

Se presentan en las gráficas 14 a 16 las velocidades de corrosión para las diferentes condiciones de exposición.

3.4.2.1 Atmosférica (ATM).

En la gráfica 14 se observa que la icorr se ubica en el intervalo de 0.01 a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante todo el periodo de exposición. No se aprecia un efecto de la relación a/c ni de la adición de NaCl en el agua de amasado. En cuanto a los valores de icorr, se ubican en zona de despasivación, alcanzando elevada corrosión al final de la exposición.



Gráfica 14.- icorr vs tiempo. Exposición atmosférica (ATM).

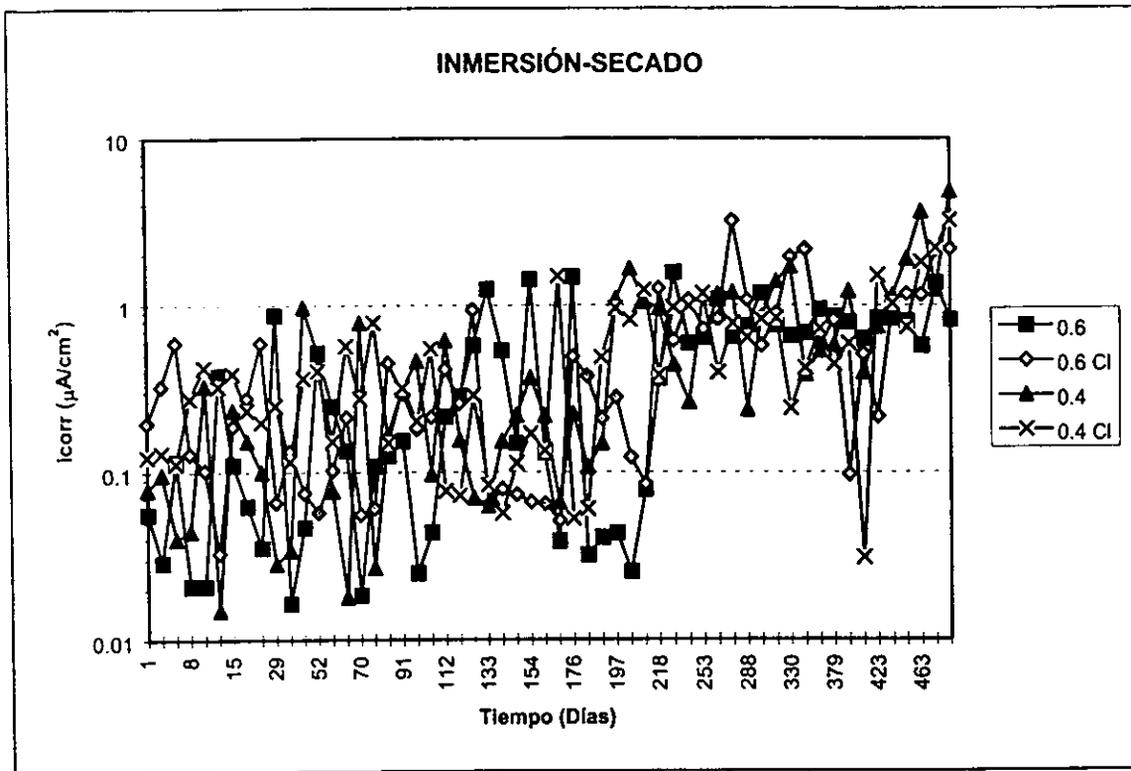
3.4.2.2 Inmersión-secado (H-S).

En la gráfica 15 se anotan las icorr para las probetas sometidas a ciclos de inmersión-secado. La variación de icorr va desde 0.01 hasta 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ los primeros 230 días. Posteriormente las icorr se ubican en valores próximos a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indica una elevada velocidad de corrosión. No es posible llegar a establecer un efecto de la relación a/c ni de la presencia de cloruros sobre la icorr en esta condición de exposición.

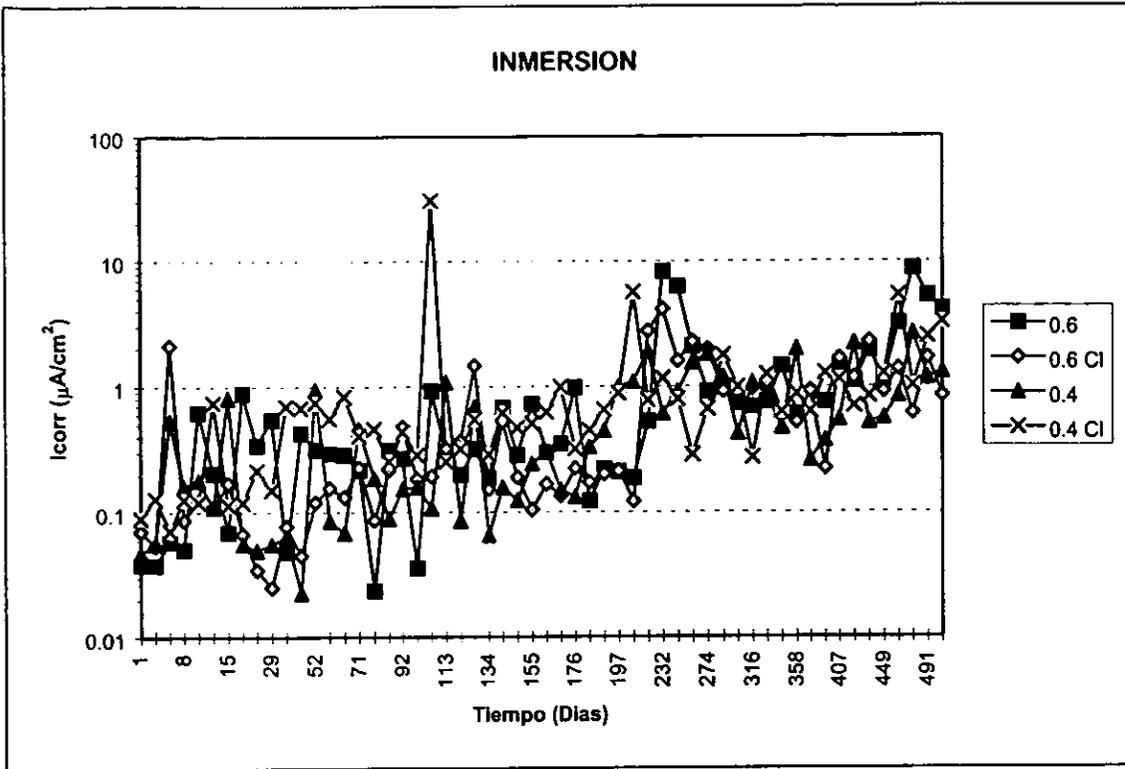
3.4.2.3 Inmersión (INM).

La gráfica 16 muestra las icorr obtenidas para las muestras en inmersión permanente. Las velocidades de corrosión oscilan entre 0.01 y 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ los primeros 230 días. Posteriormente alcanzan valores próximos a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. No se observa efecto de la relación a/c ni de la adición de NaCl en el agua de amasado durante el tiempo de prueba.

Para los 3 condiciones de exposición, los valores de i_{corr} son mayores que $0.1 \mu A/cm^2$, que indica que las varillas están activas. No se aprecia que la relación a/c y la adición de NaCl afecten directamente este parámetro cinético.



Gráfica 15.- i_{corr} vs tiempo. Exposición inmersión-secado (H-S).

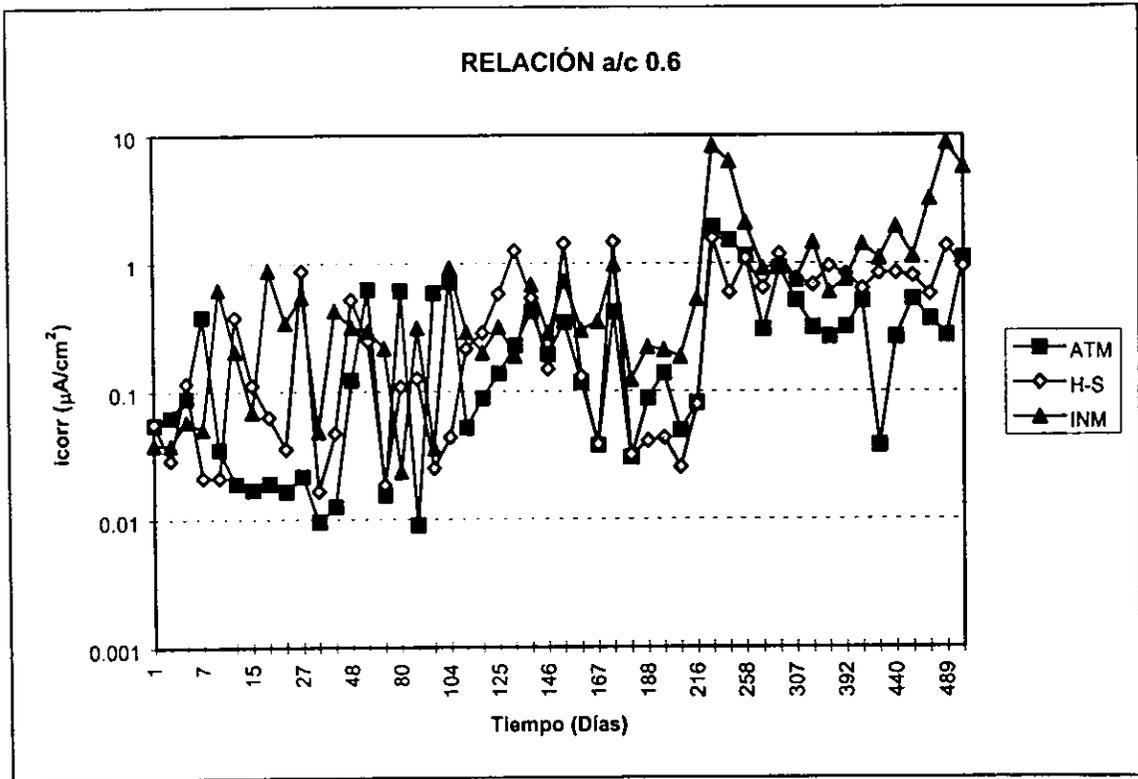


Gráfica 16.- icorr vs tiempo. Exposición en inmersión permanente (INM).

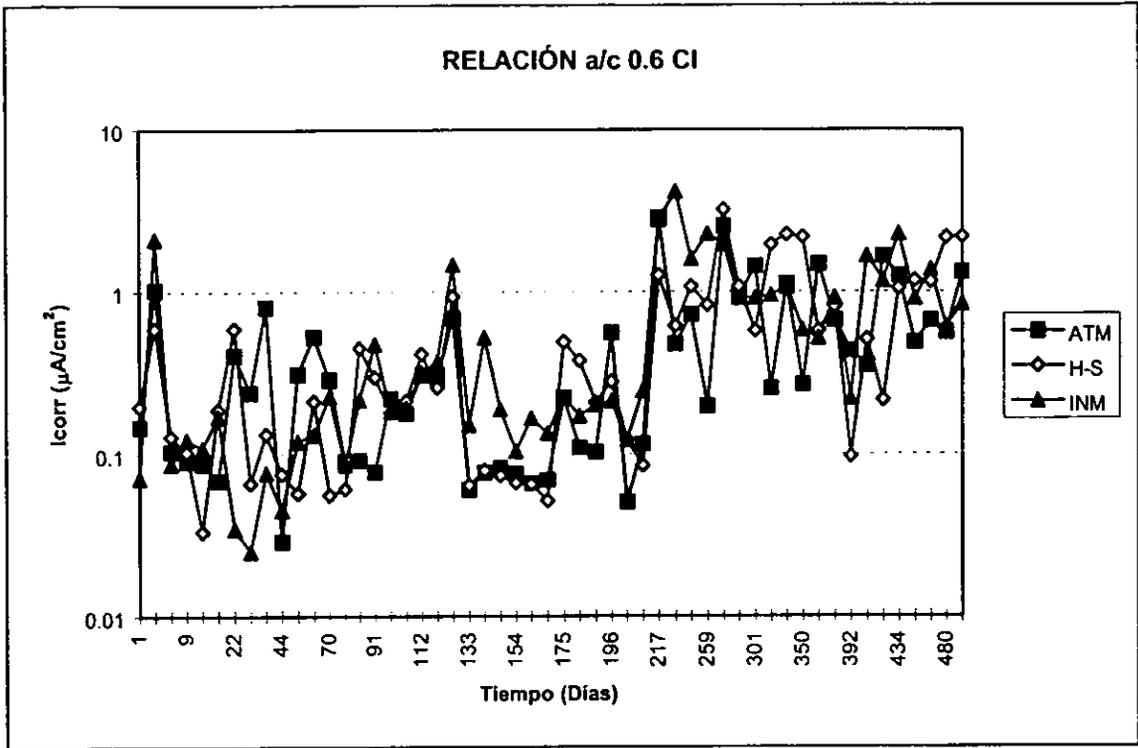
ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

Efecto del medio de exposición.

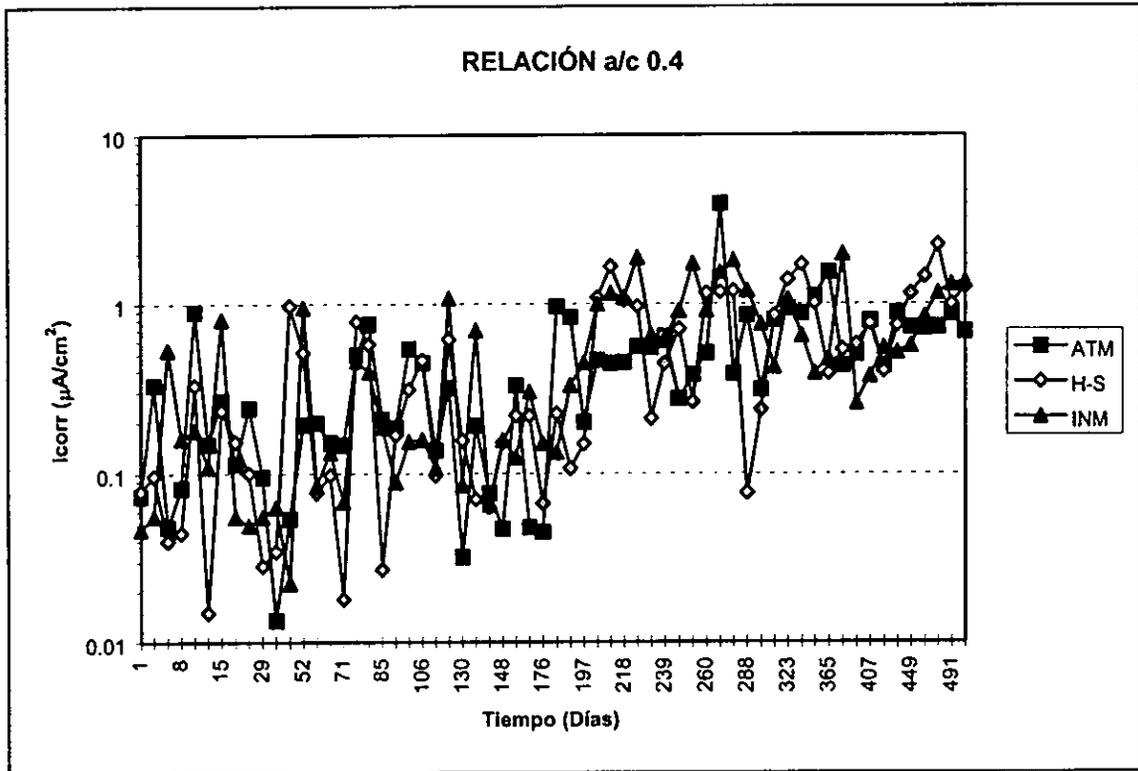
En las gráficas 17 a 20 se anotan los resultados de icorr durante el periodo de exposición. En este caso, se analiza el efecto del medio de exposición sobre la icorr para una sola condición de fabricación.



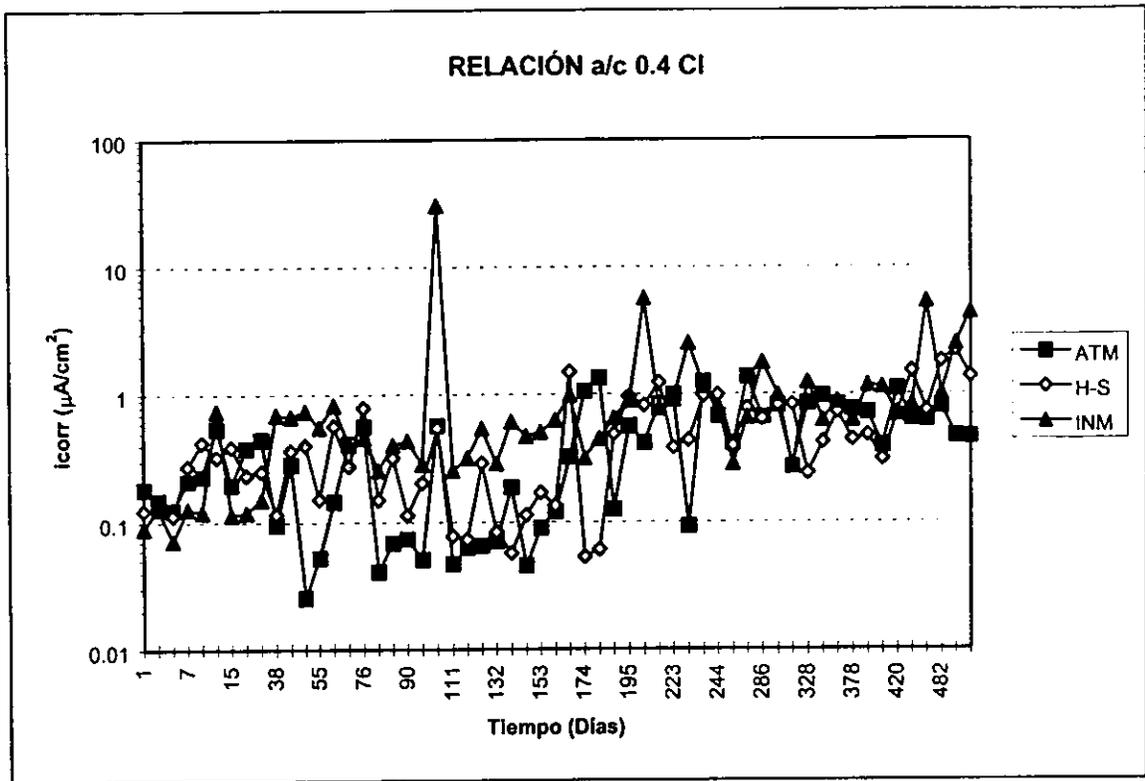
Gráfica 17.- icorr vs tiempo. Relación a/c 0.6



Gráfica 18.- icorr vs tiempo. Relación a/c 0.6CI.



Gráfica 19.- icorr vs tiempo. Relación a/c 0.46.



Gráfica 20.- i_{corr} vs tiempo. Relación a/c 0.46CI.

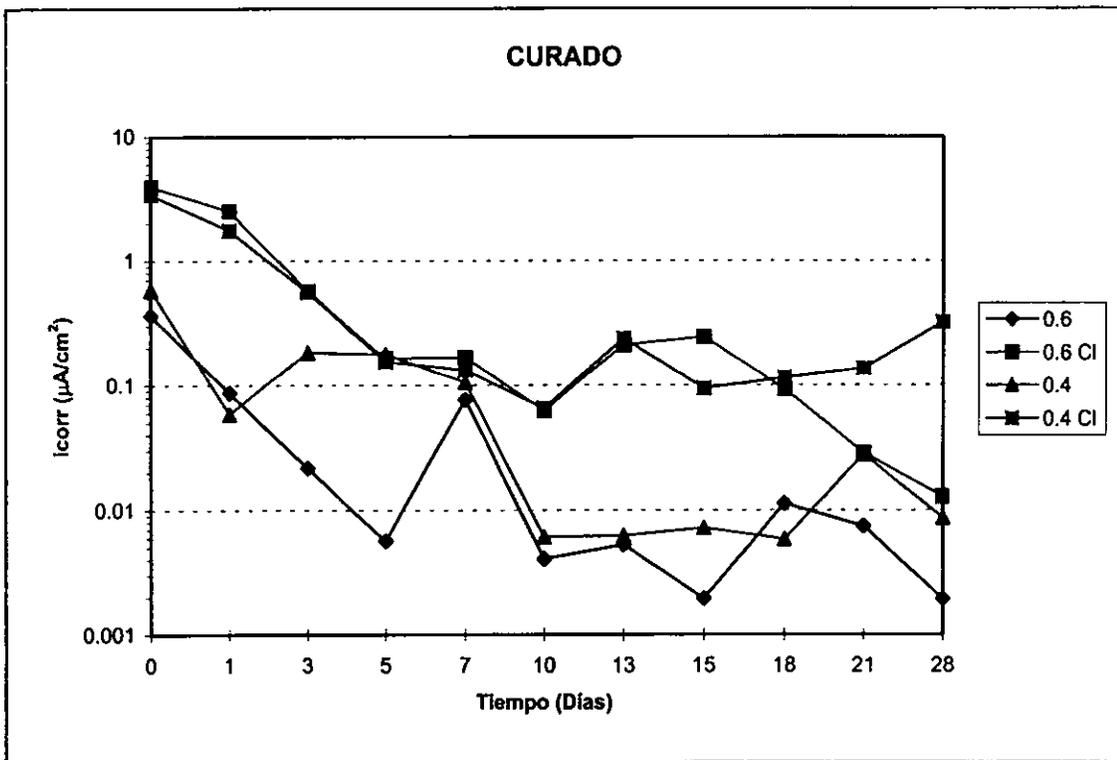
En las gráficas se observa una tendencia en los valores de i_{corr} para las 4 combinaciones de fabricación: los mayores corresponden a las probetas inmersas permanentemente, los valores intermedios a las ciclos de humedecido-secado y los menores para las probetas en exposición atmosférica. En todos los casos la i_{corr} coloca a las varillas en un intervalo de 0.1 y 1 $\mu A/cm^2$, es decir, en estado activo.

3.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

Los resultados de i_{corr} obtenidos por EIS, se muestran en las gráficas 21 a 28, para los dos periodos de experimentación: curado y exposición. Los valores de i_{corr} se obtuvieron de la R_{tc} resultante de la simulación de los resultados de EIS mediante el simulador ZVIEW⁸².

3.6.1 Curado. La gráfica 21 muestra los valores de i_{corr} durante el tiempo de curado. Se observa la influencia de la presencia de cloruros en el concreto, siendo más elevada la i_{corr} en las series 0.6Cl y 0.46Cl que en las 0.6 y 0.46 que no contienen cloruro por un orden de magnitud. Al inicio, se alcanzan i_{corr} superiores a $1 \mu A/cm^2$, es decir, en zona de alta velocidad de corrosión pero a medida que avanza el tiempo la tendencia es a disminuir hasta ubicarse dentro de la región de pasividad, a valores inferiores a $0.1 \mu A/cm^2$. Es notorio que las series sin NaCl en el agua de mezclado se alcanza la zona de pasiva en solo un día, conservando esta condición hasta el final del curado. La series con NaCl tardan 7 días en llegar al límite de la región pasiva y permanece así el resto del curado. En el análisis de los diagramas de EIS obtenidos se tratará acerca de este comportamiento.

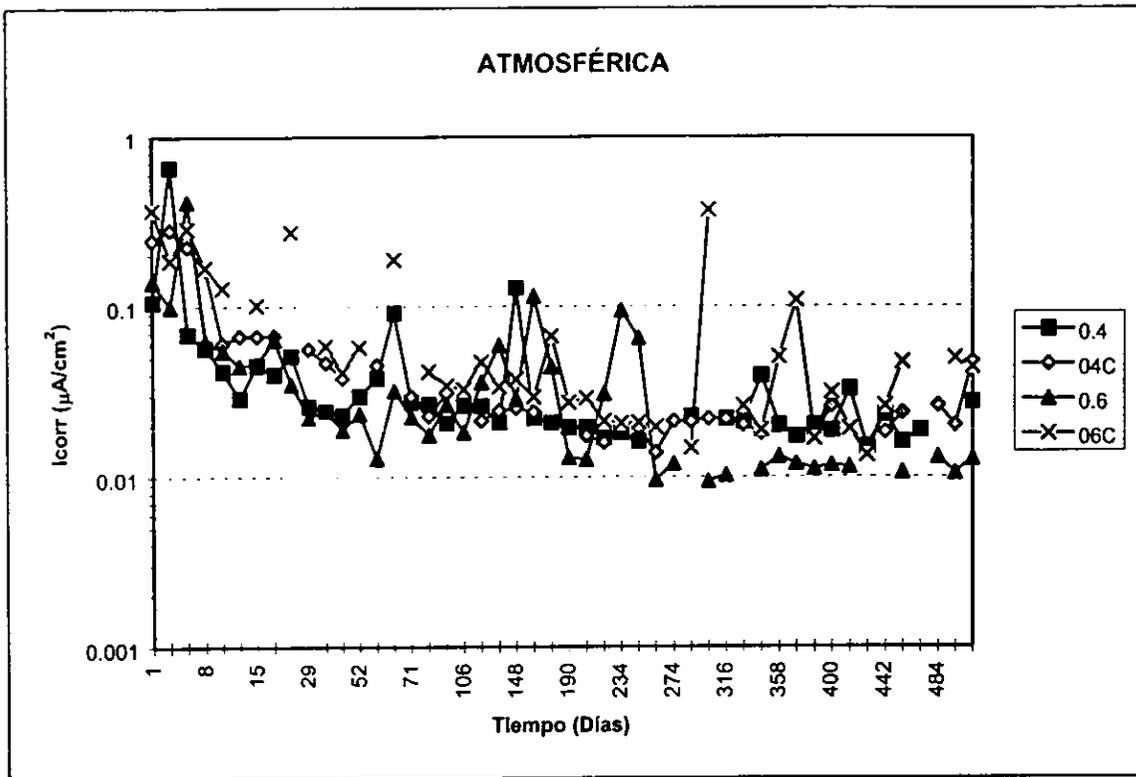
No se aprecia que la relación a/c tenga influencia sobre la i_{corr} en este lapso.



Gráfica 21.- i_{corr} vs tiempo. Periodo de curado.

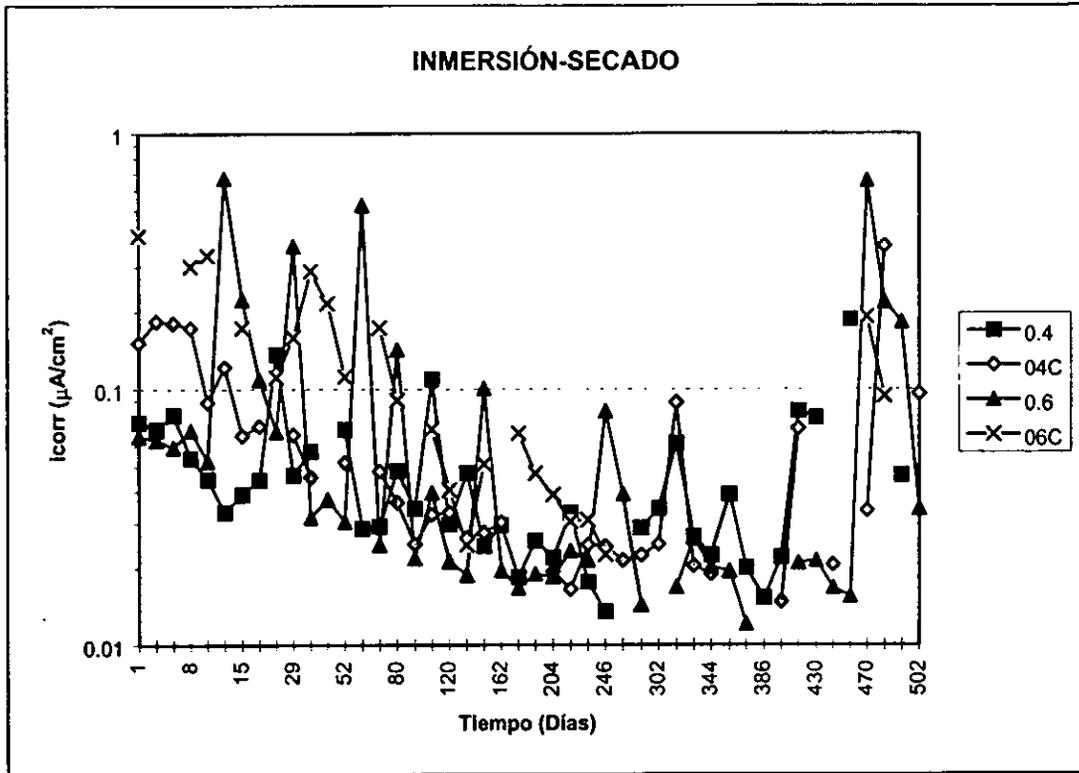
3.6.2 Exposición. Las gráficas 22 a 24 exhiben el avance de las i_{corr} con el tiempo durante el periodo de exposición.

3.6.2.1 Atmosférica (ATM). En la gráfica 22 se observa que la i_{corr} solo adquirió valores activos (mayores a $0.1 \mu A/cm^2$) durante los primeros 8 días de exposición. El resto de la prueba se mantiene por debajo de $0.1 \mu A/cm^2$ lo que indica que las varillas se mantienen pasivas. No es clara la influencia de la relación a/c ni de la adición de cloruros, aunque las series sin NaCl tienden a tomar valores menores que las que sí contienen a la sal.



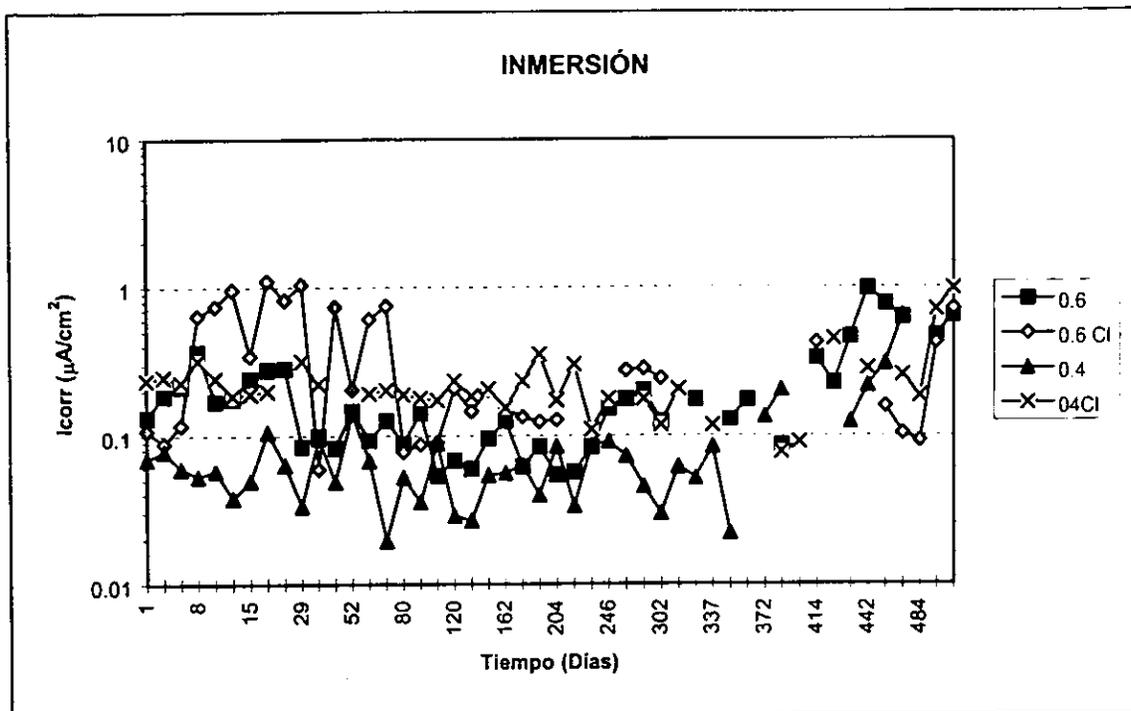
Gráfica 23.- i_{corr} vs tiempo. Exposición atmosférica (ATM).

3.6.2.2 Inmersión-secado (H-S). La i_{corr} adquiere valores menores a $0.1 \mu A/cm^2$ para las series sin NaCl, manteniéndose así 470 días de exposición, en que rebasan ese valor y puede ser indicio de activación de la varilla. Se anota que la serie 0.6Cl es continua hasta 246 días, la serie 0.4Cl por 344 días, la serie 0.6 llega a 360 días y la 0.4 durante todo el periodo experimental. Este comportamiento era de esperarse, puesto que se combinaron el ingreso de cloruros en el tiempo de inmersión y de oxígeno en el de colocación a la intemperie. La serie con mayor cantidad de cloruro es la 0.6Cl, además de ser más porosa que las 0.46 y 0.46Cl. Los resultados de penetración de cloruros marcan para 90 días una cantidad de sal suficiente para comenzar la activación de la varilla de acuerdo al criterio de concentración crítica de cloruro¹¹⁰.



Gráfica 24.- icorr vs tiempo. Exposición inmersión-secado (H-S).

3.6.2.3 Inmersión (INM). En esta condición experimental, la presencia de sal tiene influencia sobre la icorr, siendo mayores en las series 0.6Cl y 0.46Cl que en las 0.6 y 0.46, respectivamente. Las series con cloruros mantienen valores superiores a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante toda la exposición.



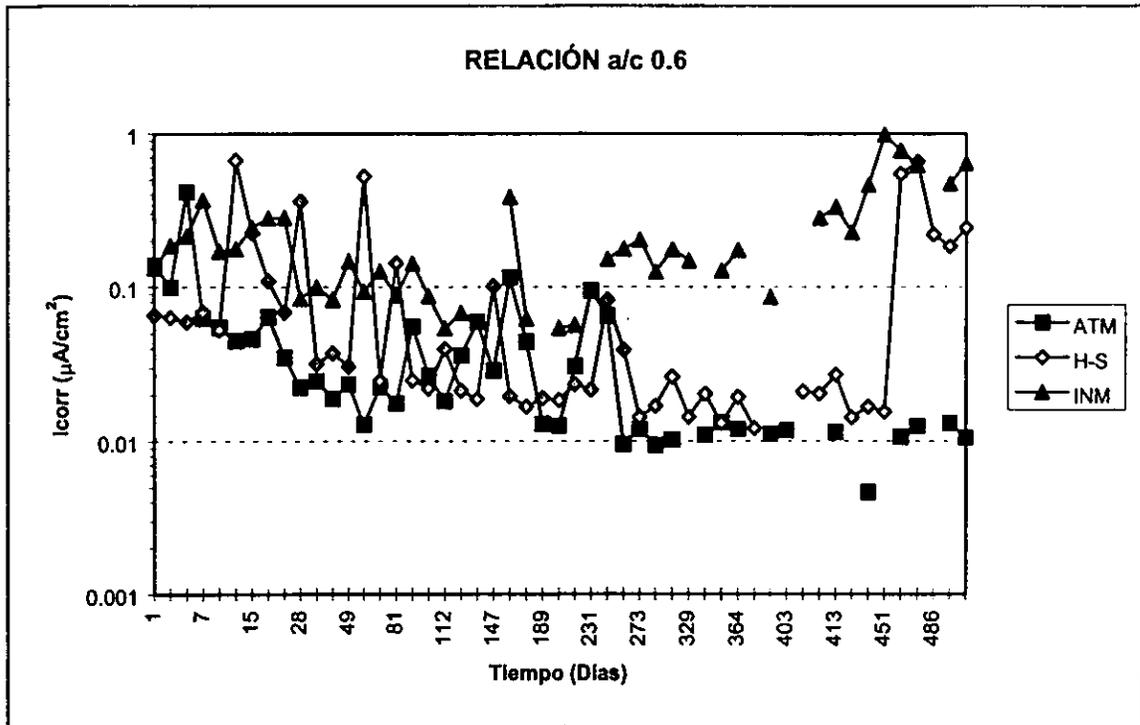
Gráfica 25.- i_{corr} vs tiempo. Exposición inmersión permanente (INM).

De los resultados de i_{corr} obtenidos por EIS, se observa que son menores que los obtenidos por R_p . La diferencia entre las técnicas es discutida por varios autores^{38,57,60,61} que mencionan la limitación de la R_p en la estimación de la resistencia de polarización cuando el electrolito es de alta resistividad, aún aplicando caída óhmica. La ventaja del uso de EIS radica en el registro de resistencias, reactancias capacitivas e inductivas, además del ángulo de fase, lo que auxilia en la interpretación de parámetros de un sistema.

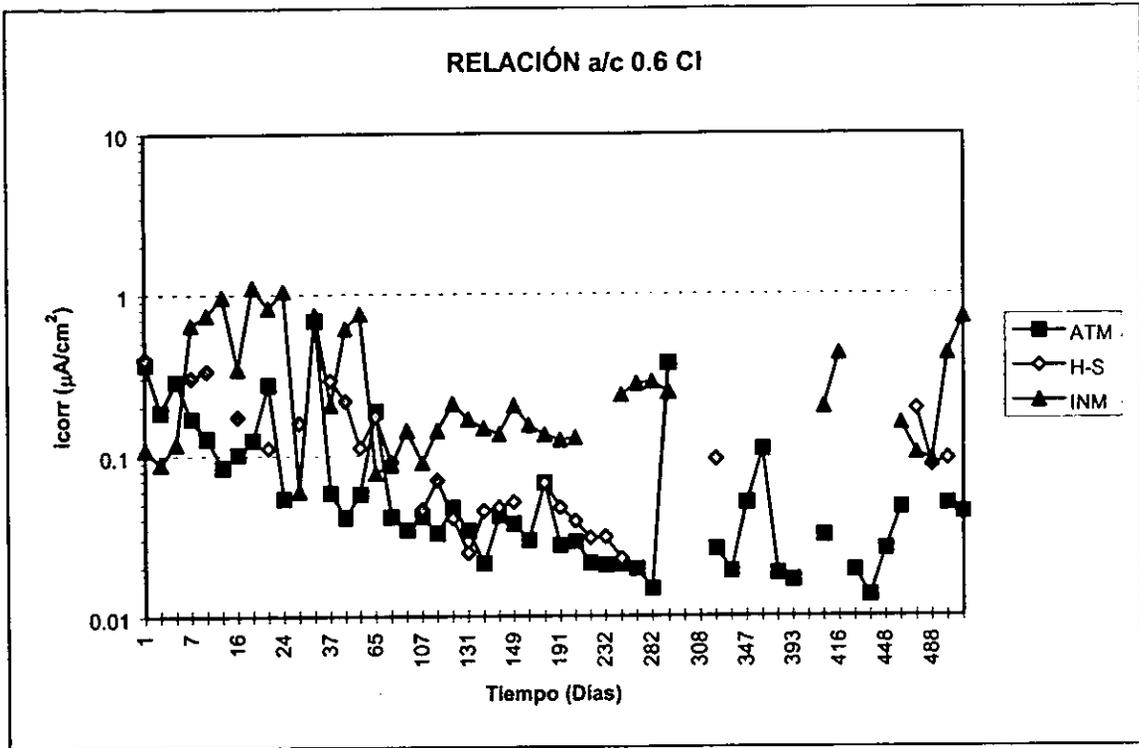
Influencia del medio de exposición. Las gráficas 25 a 28 muestran la influencia del medio de exposición sobre la icorr a las diferentes condiciones de fabricación. Se advierte que las probetas ATM adquieren valores menores a las H-S y las INM tienen los icorr mayores. En las series INM adquieren valores mayores a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a excepción de la 0.46 que rebasa este nivel hasta los 370 días.

En cuanto a la relación a/c, corresponden las mayores icorr a las 0.6 que a las 0.46 como era de esperarse y a su vez, las series con cloruros mostraron mayor velocidad de corrosión.

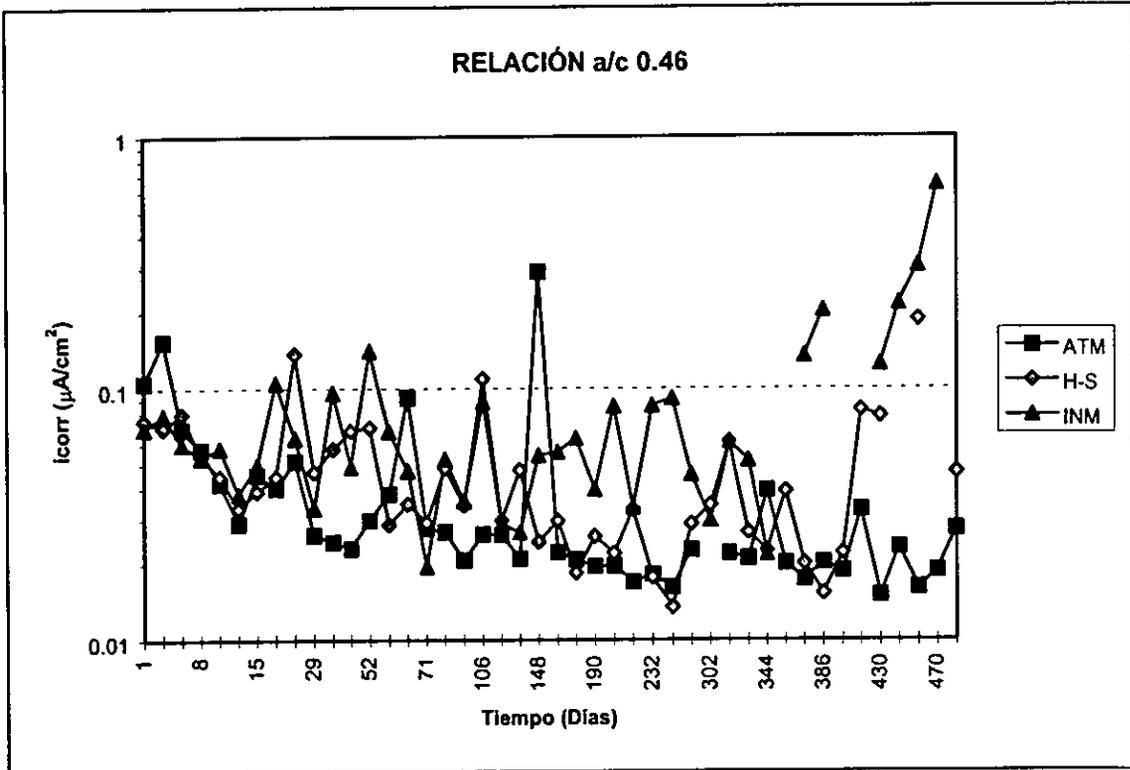
Con EIS se aprecia que tiene mayor influencia el tipo de exposición que las dosificaciones de fabricación (relación a/c y adición de NaCl).



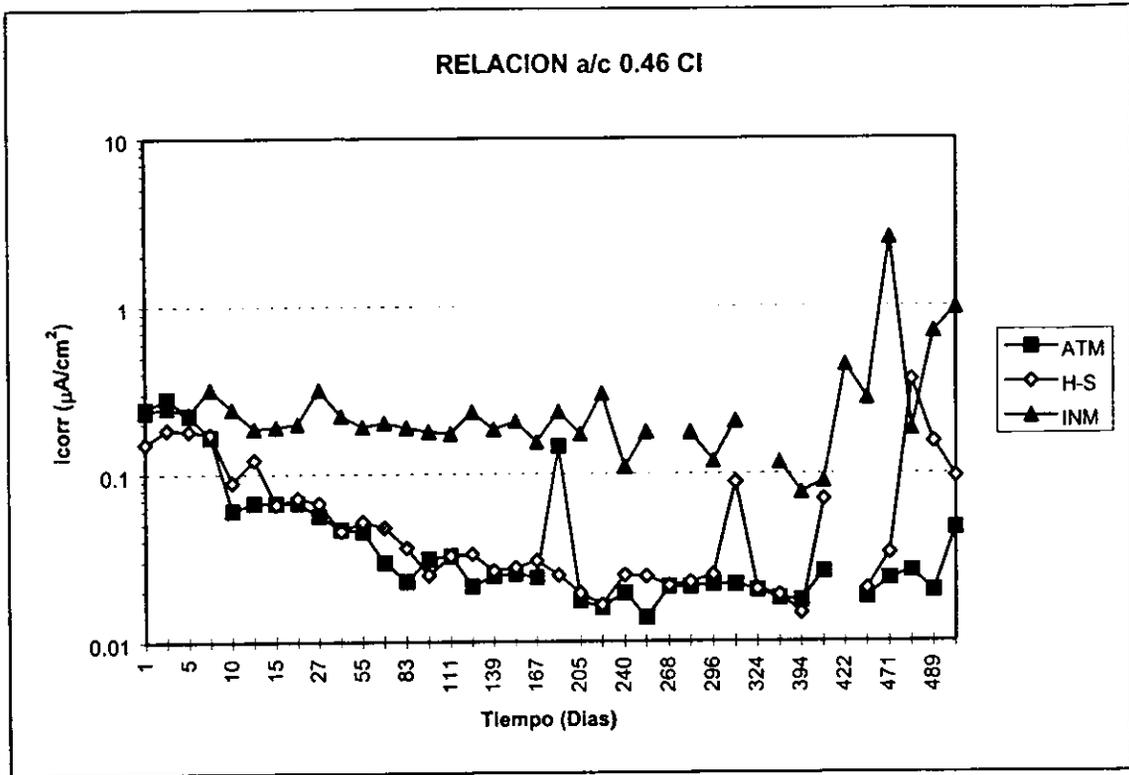
Gráfica 25.- icorr vs tiempo. Relación a/c 0.6.



Gráfica 26.- i_{corr} vs tiempo. Relación a/c 0.6Cl.



Gráfica 27.- i_{corr} vs tiempo. Relación a/c 0.46.



Gráfica 28.- icorr vs tiempo. Relación a/c 0.46CI.

En este caso, la EIS sí logra diferenciar el efecto del medio de exposición sobre la icorr, lo que no fue posible con polarización lineal. Se advierte que EIS resulta una técnica ventajosa para el análisis y evaluación de los parámetros que intervienen en el proceso de corrosión de acero de refuerzo embebido en concreto.

3.6.3.- Análisis de los diagramas de EIS.

Para la interpretación de los diagramas de EIS, se han propuesto a los componentes del concreto armado como un circuito eléctrico equivalente, en el cual se representan los diferentes integrantes del sistema como elementos eléctricos. Wenger et al.⁷⁵, Sagoe-Crentsil et al.⁷⁶, Hachini et al.¹¹¹ y Dhouibi-Hachini et al.¹¹², plantean una representación como la esquematizada en la figura 46. Se definen tres regiones: la matriz de concreto, la capa porosa (que es una película de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ depositada sobre la superficie metálica) y la interfase acero-capa porosa.

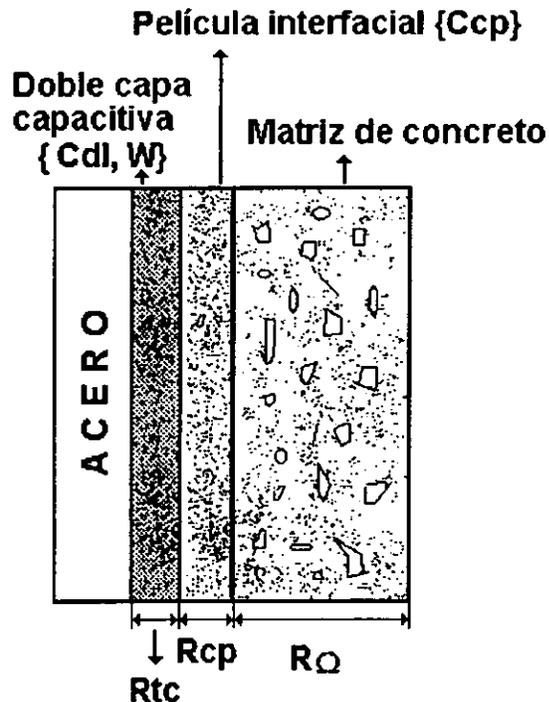


Figura 46.- Componentes del concreto armado.

Como se mencionó en el capítulo de generalidades, al aplicar una señal de potencial de tipo senoidal en el sistema y analizar su respuesta en corriente, se obtienen valores de impedancia. En el caso del sistema mostrado en la figura 46, la factibilidad de suministrar señales de tipo senoidal dentro de un intervalo de frecuencias de varios órdenes de magnitud, hace posible identificar las diferentes zonas en regiones de frecuencia características. En altas frecuencias, mayores de 10 kHz, la respuesta del sistema se atribuye a propiedades dieléctricas del concreto^{76,77}. La lectura de la resistencia del concreto, $R\Omega$, se determina en el cambio de pendiente que se presenta cercano a 10 kHz de los diagramas de Nyquist, Bode-módulo de impedancia y Bode-ángulo de fase^{76,77}. Para frecuencias intermedias, el análisis del sistema corresponde a la película porosa. Wenger et al.⁷⁵, señalan como frecuencias intermedias de 10 kHz a 10 Hz, mientras que Gu et al.¹¹⁴ anotan de 10 kHz a 100 Hz y Andrade et al.¹¹³ no precisan valores, solo menciona de kHz a unas decenas de Hz. La zona de bajas frecuencias atañe a los procesos de transferencia de carga y de difusión la interfase acero-productos de corrosión; es donde se llevan a cabo las reacciones de corrosión del acero embebido. De acuerdo a los autores mencionados^{75,114}, el intervalo de bajas frecuencias va del orden de 10 Hz hasta 1 mHz. Andrade et al.¹¹³, hicieron barridos hasta 50 μF para analizar la reacción de reducción de hematita a magnetita.

El circuito eléctrico equivalente para las zonas del concreto se muestra en la figura 47.

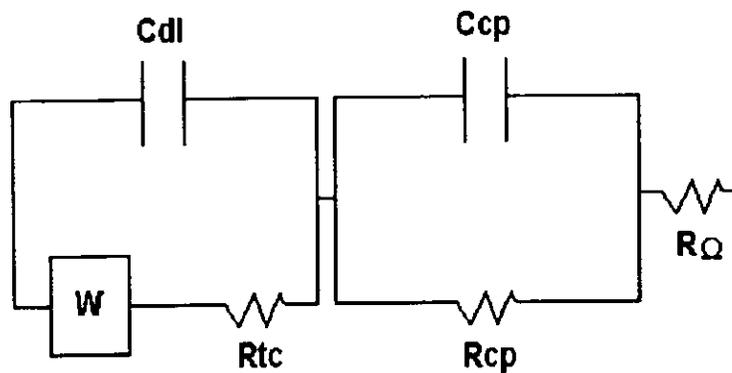


Figura 47.- Circuito eléctrico equivalente de los componentes del concreto armado.

Con el modelo de circuito eléctrico asociado a los componentes del concreto armado, se hacen los análisis de los diagramas de EIS experimentales al aplicar señales de potencial senoidal en un intervalo de frecuencias de varios órdenes de magnitud.

En el diagrama de Nyquist, se describen semicírculos que corresponden a un arreglo de resistencia y capacitor en paralelo (también llamado circuito RC o constante de tiempo). En el máximo del semicírculo se obtiene la mayor reactancia capacitiva de la constante de tiempo. La extrapolación de los extremos del semicírculo hacia el eje real corresponden a valores de resistencias. El ángulo de fase en el diagrama Bode-ángulo de fase describe curvas variantes con la frecuencia, cuyos valores mínimos corresponden a la reactancia capacitiva y los mayores a las resistencias de las constantes de tiempo del sistema. Para el diagrama de Bode-módulo de impedancia, se observa una recta de pendiente negativa en los intervalos de frecuencia de predominancia de la reactancia capacitiva y líneas que tienden a la horizontal para las frecuencias en que la respuesta es resistiva.

Los diagramas 1 a 15 exhiben el seguimiento del estado de corrosión de la varilla mediante los ensayos de EIS, representados por diagramas de Nyquist (raíz real vs raíz imaginaria) y de Bode (log de la frecuencia vs módulo de impedancia y log de la frecuencia vs ángulo de fase).

3.6.3.1.- Curado. El seguimiento durante esta etapa experimental se presenta en los diagramas 1 a 6. Se notan cambios en la forma y magnitud de los parámetros de los diagramas de Nyquist y de Bode durante al avance del proceso de curado.

El análisis de las reacciones de hidratación del cemento que se anotan a continuación son un apoyo para la explicación del comportamiento de los resultados electroquímicos.

| Componente | | Productos de hidratación |
|--|----------------------|--|
| $2(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O}$ Silicato tricálcico + agua | \rightleftharpoons | $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ Gel de tobermorita + hidróxido de Calcio |
| $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$ Silicato dicálcico + agua | \rightleftharpoons | $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ Gel de tobermorita + hidróxido de Calcio |
| $4\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ Ferialuminato tetracálcico + agua + hidróxido de calcio | \rightleftharpoons | $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Ferialuminato tetracálcico hidratado |
| $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ Aluminato tricálcico + agua + hidróxido de Calcio | \rightleftharpoons | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Aluminato tricálcico hidratado |
| $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Aluminato tricálcico + agua + yeso | \rightleftharpoons | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Monosulfoaluminato cálcico |

Dado que las varillas fueron decapadas, se encontraban activas, es decir, sin productos de corrosión superficiales al momento de colocarlas en los moldes y vaciar el concreto. En el diagrama 1, que corresponde al ensayo llevado a cabo inmediatamente después de retirar al cilindro del molde y marca el principio del seguimiento, se observan en el diagrama de Nyquist dos semicírculos, con

tendencia a cerrarse a frecuencias menores de 100 mHz; el diagrama de log frecuencia vs $|Z|$ señala una tendencia a formar una horizontal en bajas frecuencias y el diagrama de log frecuencia vs ángulo de fase (θ) adquiere valores cercanos a 10 grados en el intervalo de frecuencias menores de 100 mHz. Lo anterior es indicio de un comportamiento resistivo en la región de la interfase por lo cual se afirma que las reacciones de hidratación del cemento durante el tiempo de fraguado no generan las condiciones suficientes para producir la pasivación de la varilla.

La secuencia de diagramas 1 a 5 exhibe el comportamiento de la varilla embebida en los cilindros de concreto en el transcurso del curado. Se hace notar en el diagrama de Nyquist cómo se inicia con la figura de un semicírculo que tiende a cerrarse para ir abriendo con el avance del tiempo, lo que es un indicio de que la varilla se va pasivando.

El diagrama de raíz real (Z') contra raíz imaginaria (Z'') o diagrama de Nyquist es el más utilizado para reportar los resultados de los ensayos de EIS. Sin embargo, los diagramas de Bode son muy útiles para complementar la información de los experimentos, ya que se cuentan con mayores elementos para aproximar lo que sucede en el sistema acero-concreto.

En cuanto al diagrama Bode-fase al inicio se tiene un ángulo de fase mínimo de cercano a -25° en la región de baja frecuencia (de 100mHz a 1mHz), que es reportada como la región de la interfase metal-concreto^{75,113,114}, incrementándose hasta llegar a -10° . Esta curvatura y el ángulo de fase que tiende a cero indican un comportamiento resistivo en la interfase metal-concreto, permitiendo proponer una varilla en estado activo. Con el avance del curado el ángulo de fase disminuye en bajas frecuencias, hasta llegar a valores cercanos a -70° . Se advierte la aparición de la curvatura descendente en su ángulo de fase en bajas frecuencias que señala un cambio en la condición de la interfase, en la que se minimiza el comportamiento resistivo y predomina el capacitivo. Este cambio corresponde a la transición activo-pasiva de la varilla que forma la película pasiva sobre la superficie, reduciendo el intercambio de carga y por lo tanto la cinética del proceso de corrosión. En el diagrama 6, se presenta la gráfica de EIS resumida en la que se sobreponen los resultados de 0 a 10 días de curado. Se aprecia claramente el incremento de la respuesta capacitiva con el lapso de prueba en el diagrama de Nyquist con el avance del tiempo. El ángulo de fase disminuye, indicando la preponderancia de la reactancia capacitiva, y, por lo tanto, la pasivación de la varilla.

Jafar et al.¹¹⁵ realizaron un seguimiento similar, con mediciones de EIS durante la etapa de curado a probetas preparadas con y sin NaCl en el agua de amasado. Los resultados que presentan son semejantes a los obtenidos en el presente trabajo con diagramas que muestran variaciones en la forma y magnitud de los diagramas con el avance del periodo experimental. Determinaron en su análisis un tiempo de curado necesario para pasivar la varilla de 6 días, apuntando que la presencia de cloruros retarda la formación de la película pasivante y lo explican en el hecho de la competencia de reacciones de formación-ruptura de película por presencia de cloruros.

Este seguimiento resalta la valiosa información que se obtiene con la técnica de EIS, dado que permite aproximar el estado de corrosión que guarda un elemento metálico embebido en concreto. Se advierte la posibilidad de conocer el tiempo de curado en el cual se alcanza la pasividad del refuerzo de acero, lo cual es importante desde el punto de vista práctico, porque asegura que el refuerzo cuenta con la protección química que le confiere el concreto, lo que favorecerá sus propiedades contra la corrosión.

3.6.3.2.- Exposición. Serie 0.6Cl.

3.6.3.2.1 Humedecido-secado. Los diagramas 7 a 13, muestran los cambios que se presentan en la serie 0.6Cl H-S. Se observa cómo en los diagramas de Nyquist el arco capacitivo que se dibuja a 259 días de exposición modifica su forma al llegar a 280 días. En este lapso el ángulo de fase a frecuencias menores de 100 mHz tiende a ser muy negativo, cercano a -80° , lo que señala un comportamiento capacitivo en la interfase metal-concreto y que la varilla está pasivada. El diagrama del día 294 muestra en la zona de frecuencias de la interfase ángulos de fase menores de -20° , que indica la predominancia de un comportamiento resistivo sobre uno capacitivo. En el día 308 el diagrama de Bode-fase muestra un decremento en el ángulo de fase a bajas frecuencias, llegando hasta -30° , esbozándose una curvatura en esa zona. Para los días 280 al 308, en el diagrama de Nyquist el valor de la raíz real es mayor que la imaginaria en las bajas frecuencias, correspondiendo en la propuesta de una transición de comportamiento capacitivo a resistivo en la interfase.

En los diagramas de Nyquist a 322 días, se advierte que el diagrama adquiere una forma que semeja un semicírculo, indicio de activación en el sistema. El diagrama de Bode-módulo de frecuencia muestra una curvatura en las bajas frecuencias, con tendencia a disminuir. En ambos diagramas es

posible observar la disminución en los valores de la R_{tc} en un orden de magnitud. Para 336 días, los diagramas tienen una definición más clara hacia una varilla activada. El diagrama 13 exhibe la secuencia de los diagramas con el avance del tiempo, en el cual se advierten los cambios de la forma de los gráficos y los valores de impedancia obtenidos.

Este seguimiento tiene analogía con el que se reporta para el curado, solo que se tienen dos procesos inversos, uno describe la formación de una barrera protectora del acero y el segundo trata de la ruptura de esa película pasiva.

De acuerdo a los diagramas de EIS, se inició la despasivación de la varilla entre los días 259 y 280 de exposición. Los diagramas que abarcan desde 280 a 308 días, se proponen como la etapa de transición en la que se ataca la película pasiva del acero y se establece una competencia de reacciones de estabilidad de los compuestos en la interfase. El potencial de corrosión toma fluctuaciones de -250 a -450 mV en este periodo, lo que es indicio un cambio en las condiciones del estado termodinámico superficial de la varilla. El lapso de 259 a 336 días señala que el proceso para la despasivación no se presenta de manera súbita una vez que se alcanzan condiciones propicias, sino que se lleva a cabo en forma paulatina hasta completarse. En este periodo, se establece una competencia de reacciones entre la pasivación y despasivación del acero, en la que finalmente prevalece la corrosión acelerada por la inestabilidad de la película pasiva inducida por la presencia de cloruros.

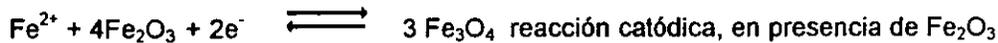
En la determinación de la penetración de cloruro para los cilindros colados con ese propósito, se hace notar que a 90 días la concentración a nivel de la varilla ya superaba la señalada como crítica para el inicio de corrosión del refuerzo. De acuerdo a los resultados de EIS, el proceso comienza más de 100 días después, lo que hace notar que la despasivación del acero embebido se induce por la presencia de cloruros, pero la concentración crítica que toman varias normativas internacionales, que van de 0.15% a 1%¹¹⁶, 0.4%¹¹⁷, de 0.35 a 0.95¹¹⁸, 0.6¹¹⁹ no es necesariamente la condición suficiente para dar inicio a la corrosión acelerada de la varilla.

Algunos ensayos experimentales en los que se determina una concentración crítica de cloruros para despasivación, son en situaciones muy controladas, ya sea disoluciones que simulan la composición de la disolución poro, o en morteros de pequeño espesor^{78,120}, donde el oxígeno se encuentra disponible, por lo cual el proceso se inicia con la presencia de cloruro y oxígeno. En pruebas con disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en que combinaron la presencia de oxígeno y cloruro, González et al.¹²¹ mencionan que las heterogeneidades del concreto generan sitios de corrosión puntuales, que son los que desencadenan el proceso de corrosión. En este trabajo, se hace notar que para una condición experimental en condiciones naturales, el nivel de cloruros reportado como crítico se rebasa desde los 90 días de exposición sin que haya señal de ataque a la película pasiva. Esto lleva a sugerir que para dar inicio al proceso de corrosión es necesario contar con la presencia de cloruro a nivel de la varilla, además de oxígeno, que debe transportarse a través del concreto hasta su interfase con el metal y activarlo en zonas puntuales de la superficie. De esta manera, se generan celdas de corrosión con ataque al metal en pequeñas áreas anódicas en que el cloruro afecta la estabilidad de la película pasiva y secciones de la superficie que actúan como cátodo en donde se reduce el oxígeno. Por esta razón, son importantes la calidad y el espesor del concreto, ya que los agentes agresivos primero deben transportarse por su red de poros para tocar las proximidades de la varilla y comenzar el proceso de corrosión.

3.6.3.2.2 Inmersión. El diagrama 14 muestra los resultados de EIS para la serie expuesta a inmersión en el periodo de 259 a 336 días. En el diagrama de Nyquist, se observa la tendencia a cerrar un semicírculo en la región de bajas frecuencias, lo cual es indicio del estado activo de la varilla. El diagrama de Bode-ángulo de fase exhibe a 259 días una curvatura, con tendencia a incrementar su valor lo que apunta hacia un comportamiento resistivo de la varilla, aún con un valor cercano a -50° . Gu et al.⁹⁷ mencionan en su investigación, realizada en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con 10% de NaCl en peso, que la variación en el ángulo de fase es la respuesta más sensible a los cambios en las condiciones de la interfase acero-concreto. En sus resultados, el ángulo de fase pasa de 58.22° a 35.6° en 120 horas de exposición, tomándolo como evidencia de la activación del acero. Jafar et al.¹¹⁵, también relacionan la disminución en el ángulo de fase a bajas frecuencias con la activación de la varilla.

Como se mostró en la sección 3.3, los especímenes expuestos en inmersión permanente alcanzan las mayores concentraciones de cloruro al nivel de la varilla. En esta condición, la estabilidad de la película pasiva se ve comprometida, abriendo la posibilidad de inicio del proceso de corrosión.

Entonces, el control anódico del sistema se pierde, dando paso al dominio de la cinética del proceso a las reacciones de reducción de oxígeno y de hematita^{62,113}:



Dado que la concentración de oxígeno disuelto en el agua de mar no rebasa de 8mg/100 g de agua, la reacción de reducción de la hematita es la causante de que la icorr sea mayor que en ciclos de inmersión-atmósfera.

3.6.3.2.3 Atmosférica. El diagrama 15 muestra la información obtenida por EIS de las probetas expuestas a la atmósfera en el lapso de 259 a 336 días. En el diagrama de Nyquist no se advierte la tendencia a cerrar un semicírculo que indique activación del proceso de corrosión. Se observa la predominancia de la variable imaginaria sobre la real, señal de un comportamiento capacitivo en la interfase del acero, y, por lo tanto, de la pasividad del acero. El diagrama de Bode-ángulo de fase exhibe valores cercanos a -70° , confirmando el estado de pasividad superficial de la varilla. No obstante que las probetas fueron coladas con cloruro en el agua de mezclado y el acceso de oxígeno a través de los poros del concreto es factible, no son una condición suficiente para promover la corrosión acelerada del refuerzo de acero. La estabilidad de la película pasiva es el factor controlante, manteniendo velocidades de corrosión menores a $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, que ha sido señalada¹⁷ como la crítica para el avance del proceso de corrosión.

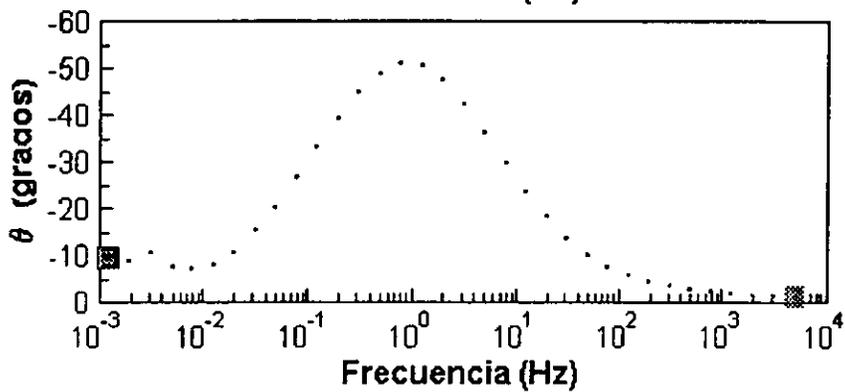
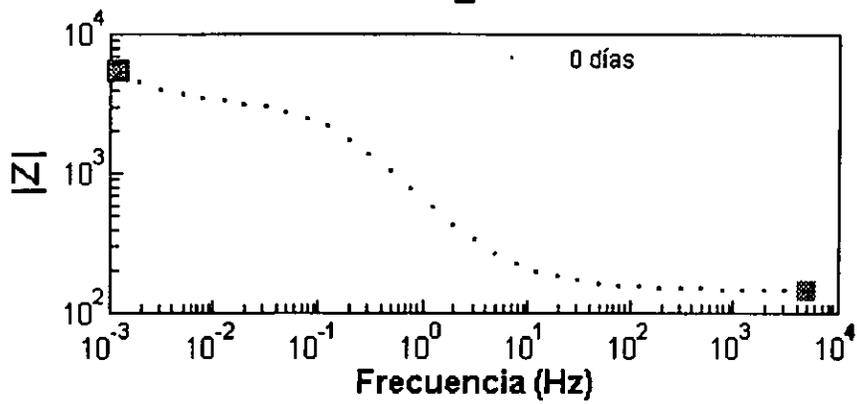
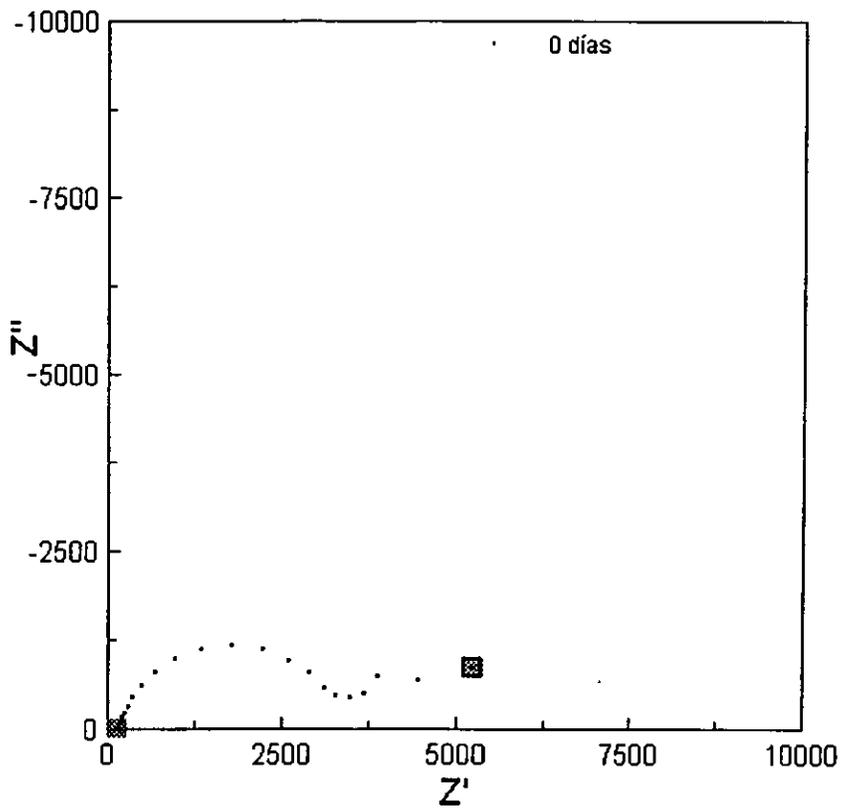


Diagrama 1.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tiempo de curado : 0 días.
 Ecorr : -410 mV vs ECS.

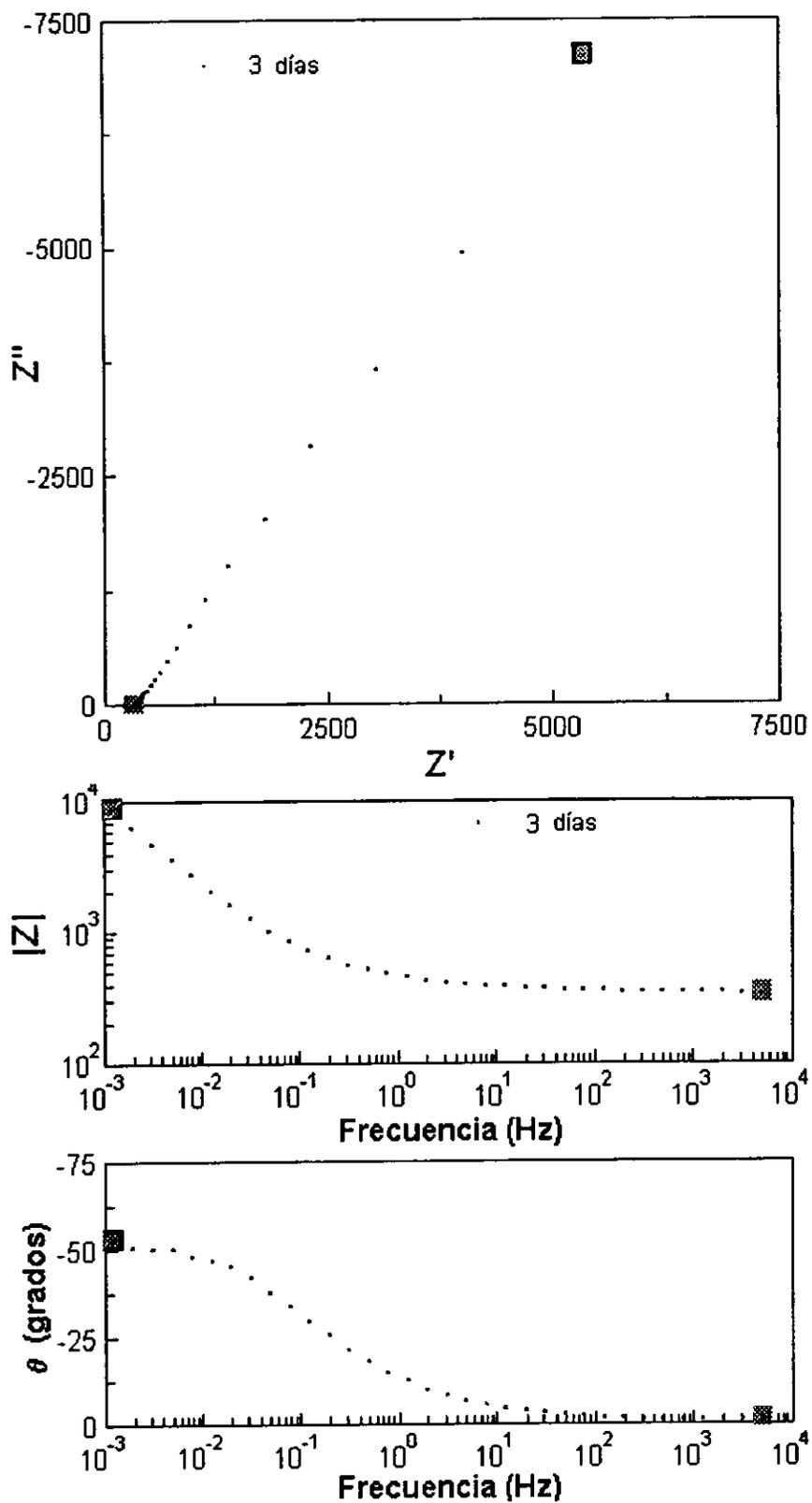


Diagrama 2.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tiempo de curado : 3 días.
 Ecorr : -422 mV vs ECS.

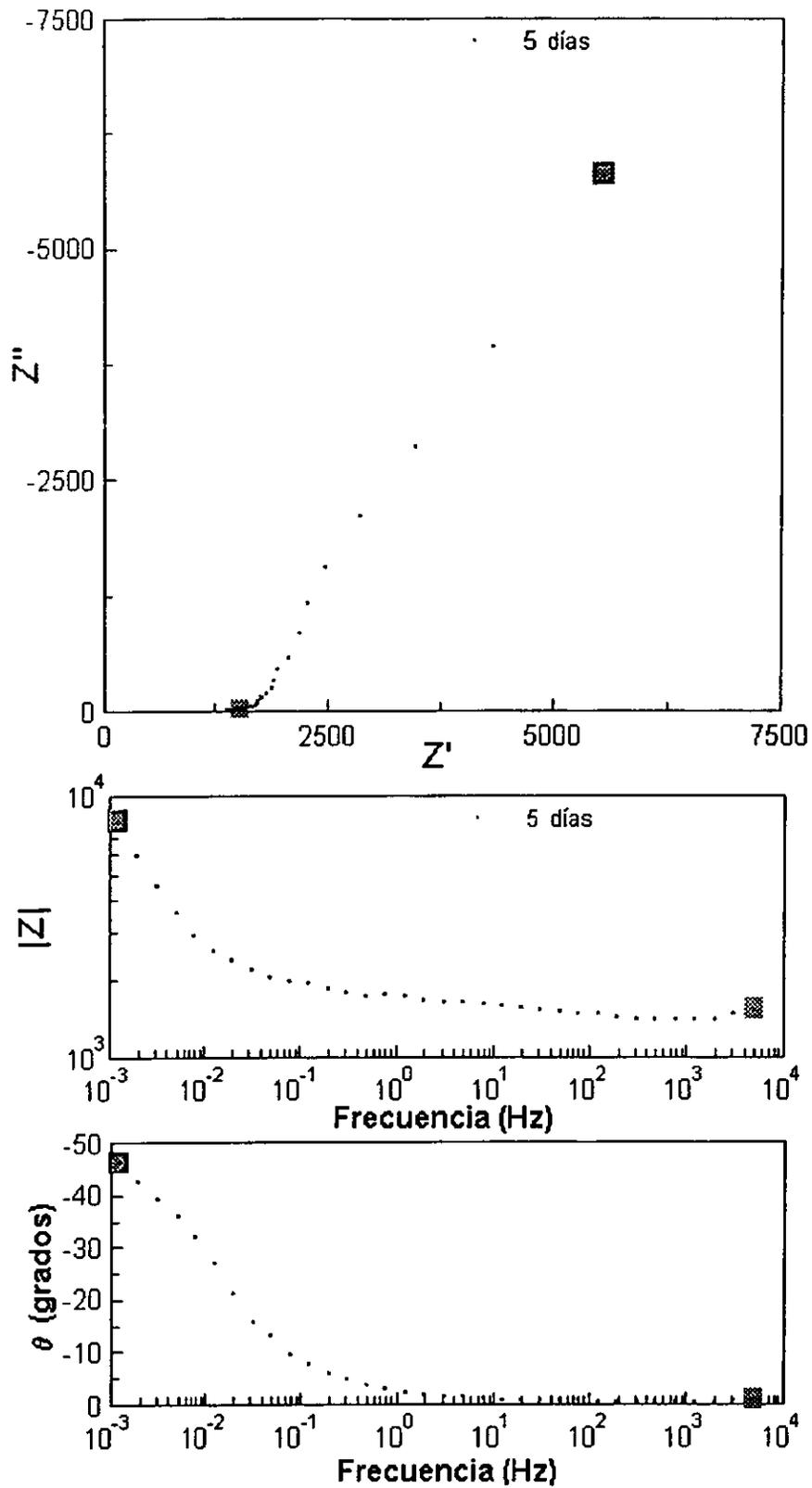


Diagrama 3.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tiempo de curado : 5 días.
 Ecorr : -432 mV vs ECS.

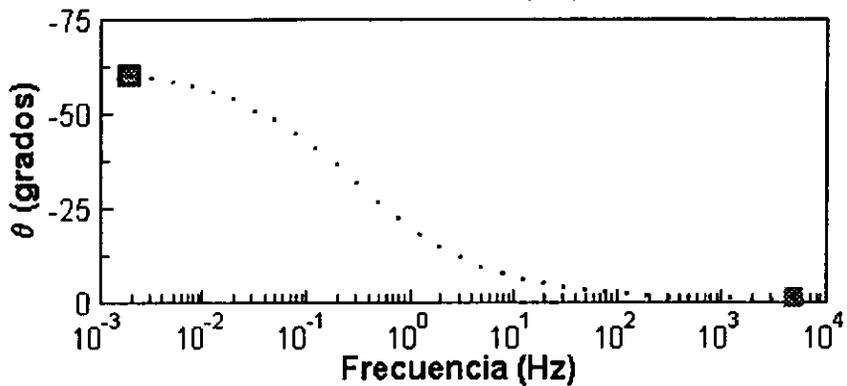
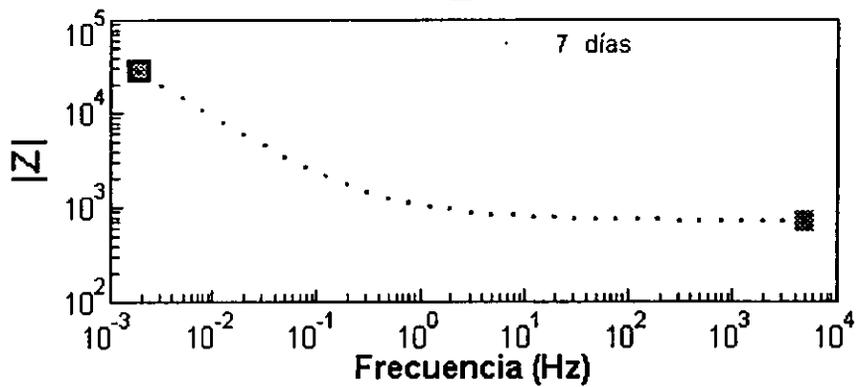
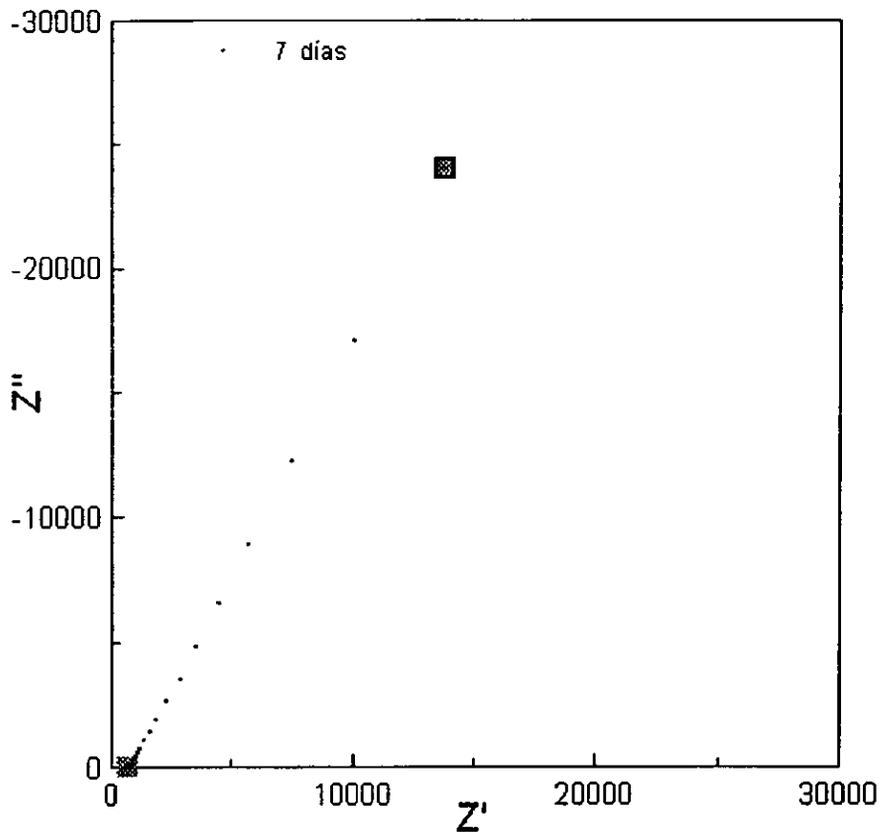


Diagrama 4.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.

Tiempo de curado : 7 días.

Ecorr : -423 mV vs ECS.

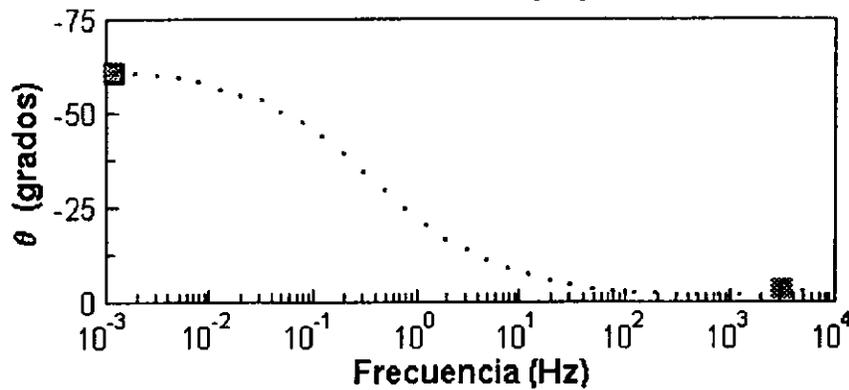
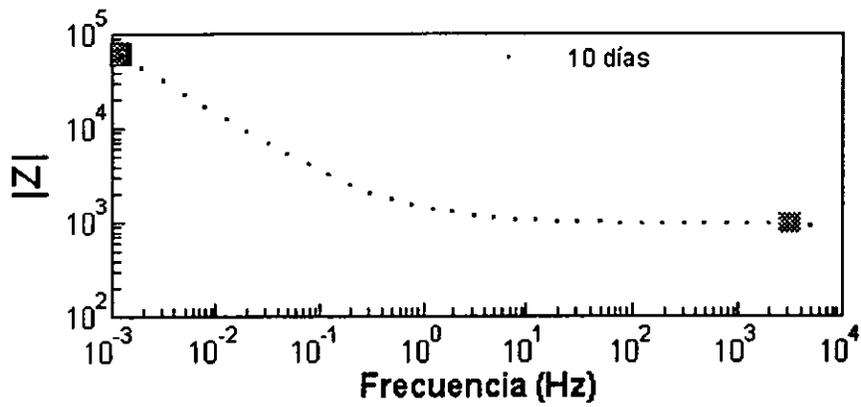
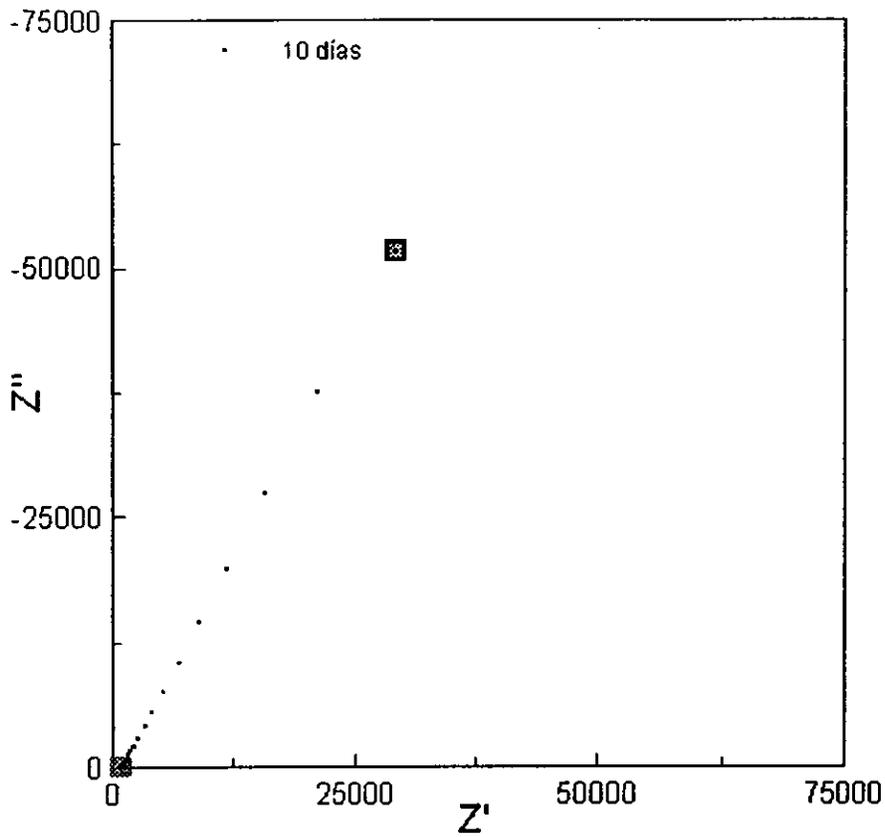


Diagrama 5.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tiempo de curado : 10 días.
 Ecorr : -446 mV vs ECS.

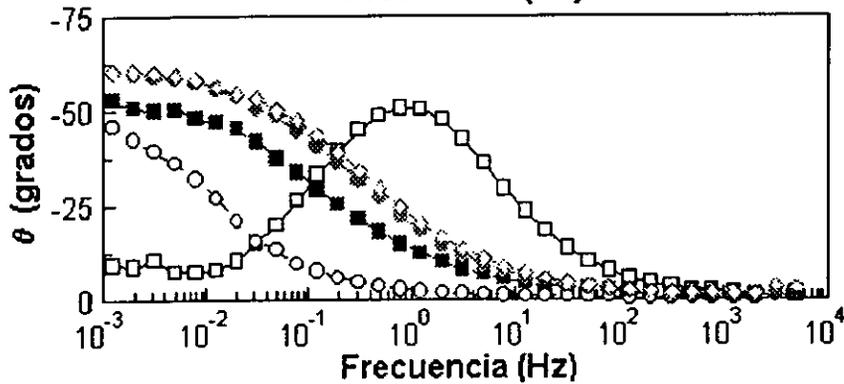
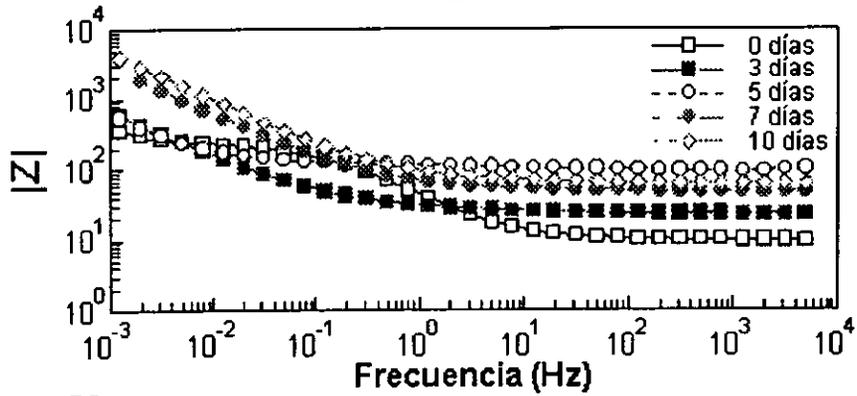
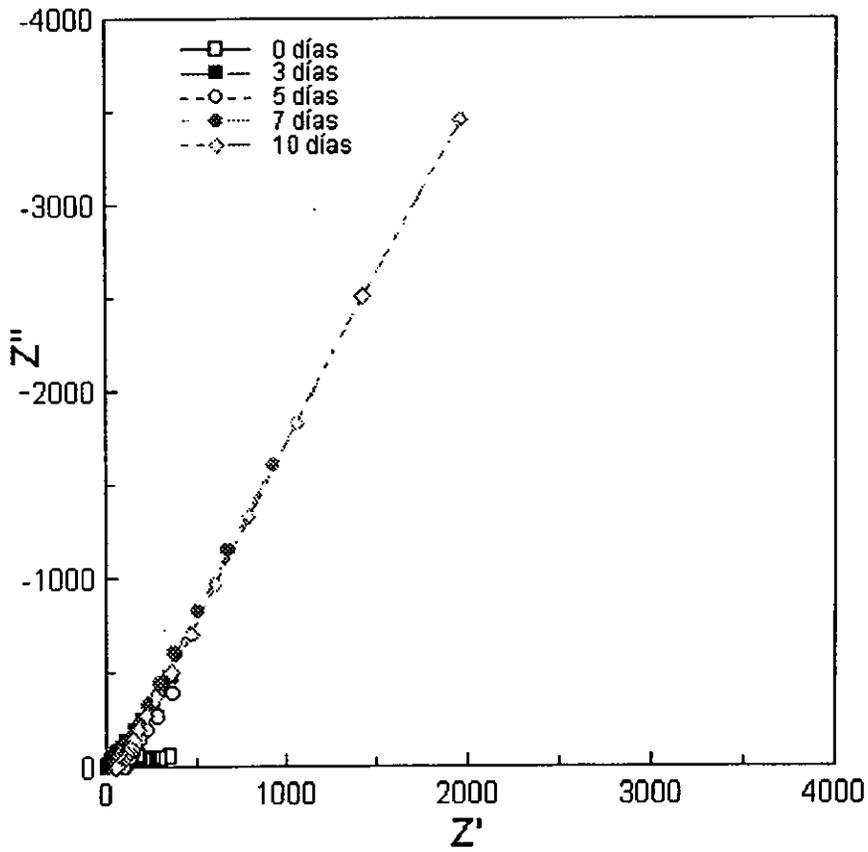


Diagrama 6.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tiempo de curado : 0, 3, 5, 7, 10 días.

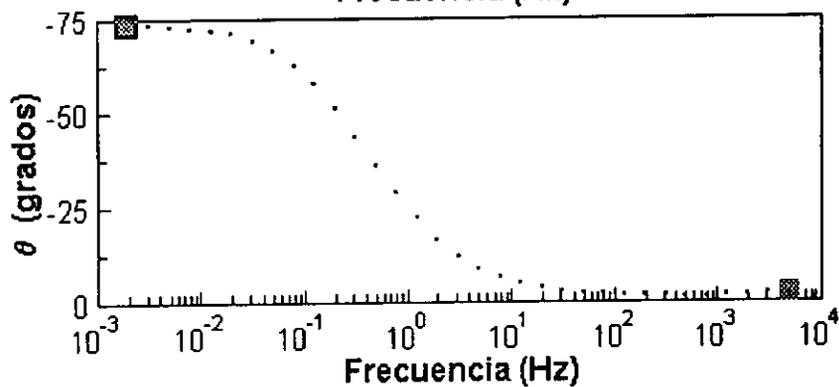
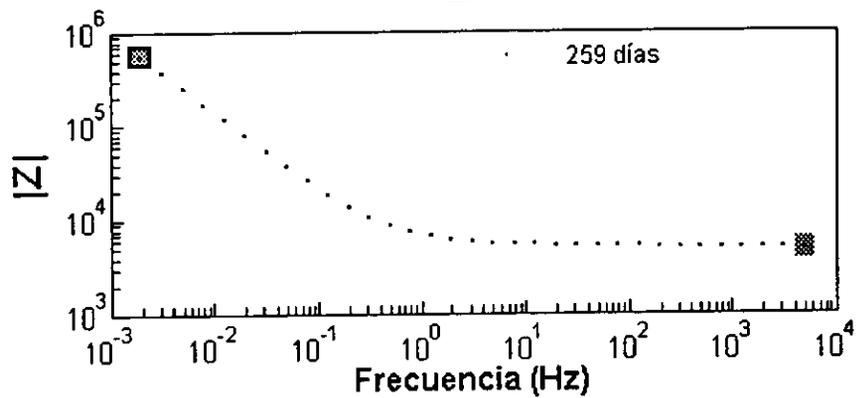
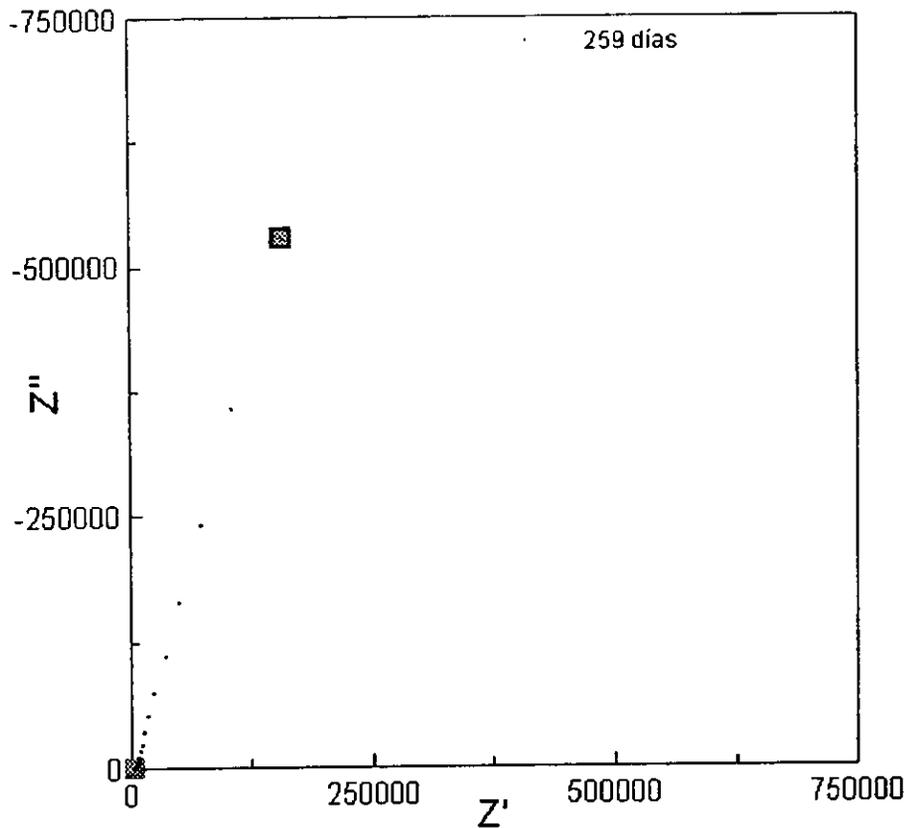


Diagrama 7.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tipo de exposición : inmersión-atmósfera. Serie 0.6 Cl.
 Tiempo de exposición : 259 días. Ecorr : -212 mV vs ECS.

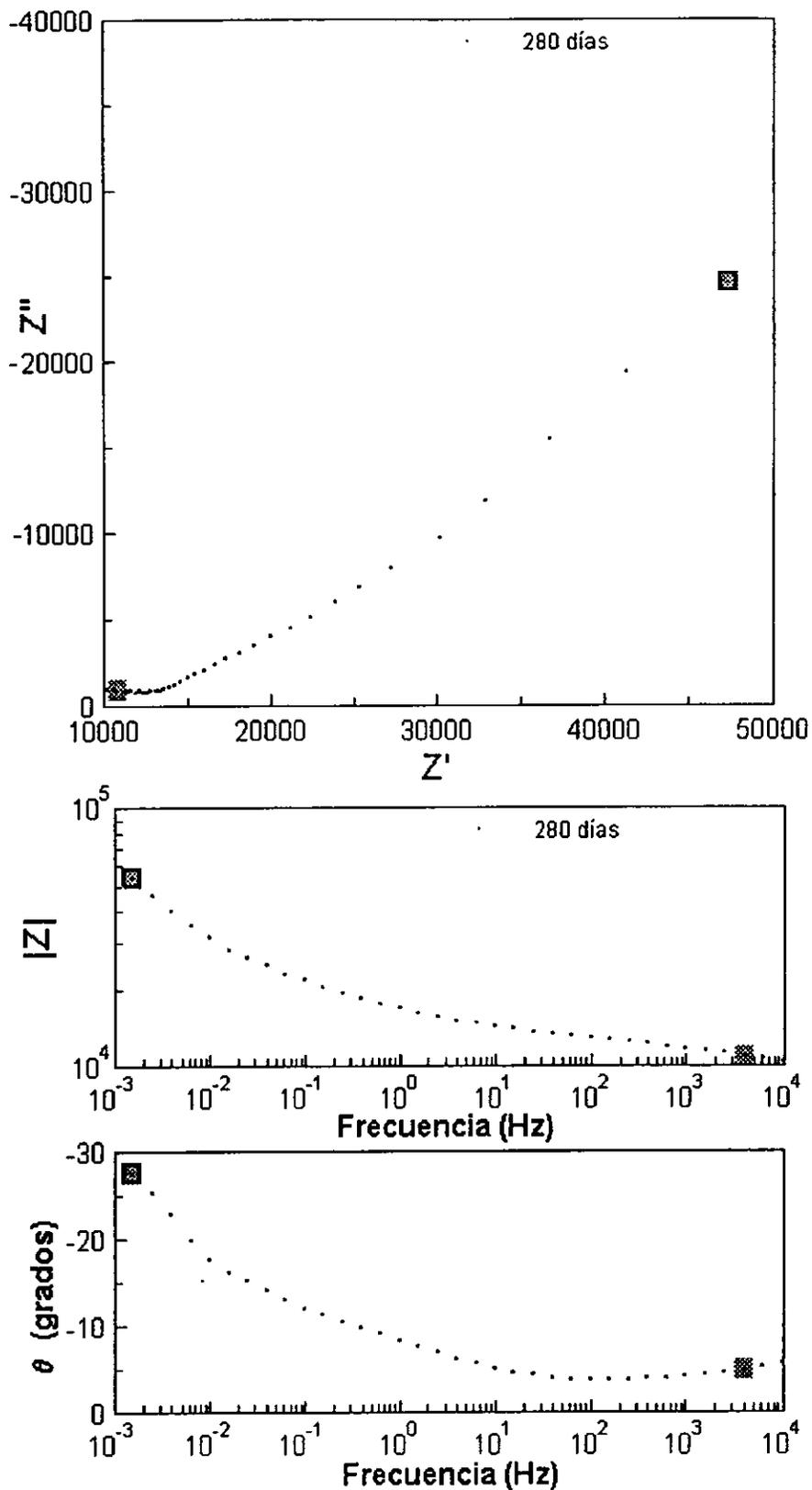


Diagrama 8.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tipo de exposición : inmersión-atmósfera. Serie 0.6 Cl.
 Tiempo de exposición : 280 días. Ecorr : -167 mV vs ECS.

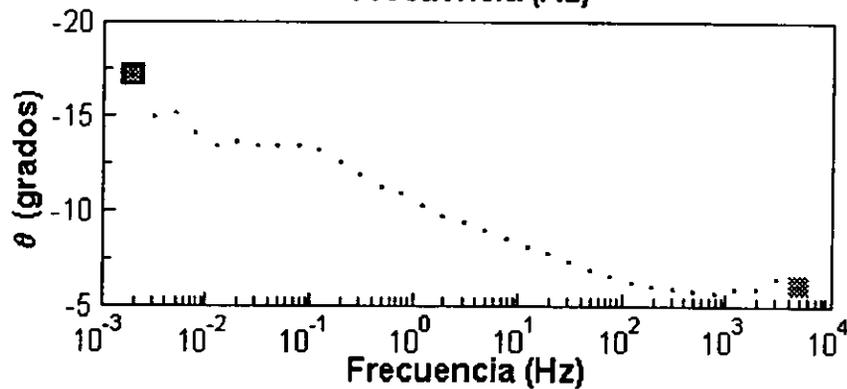
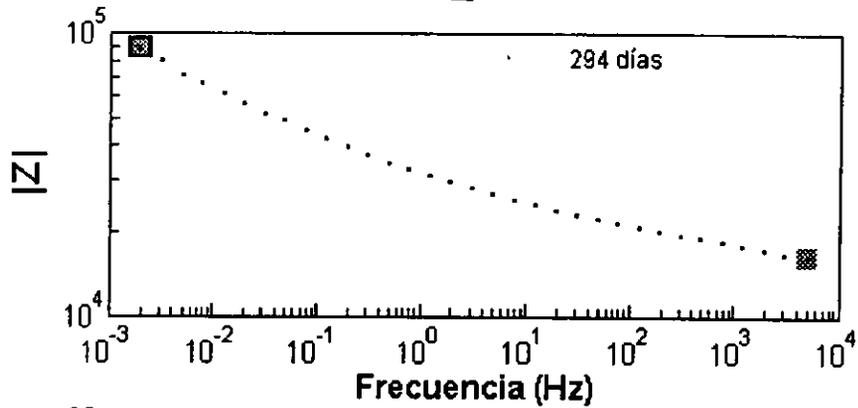
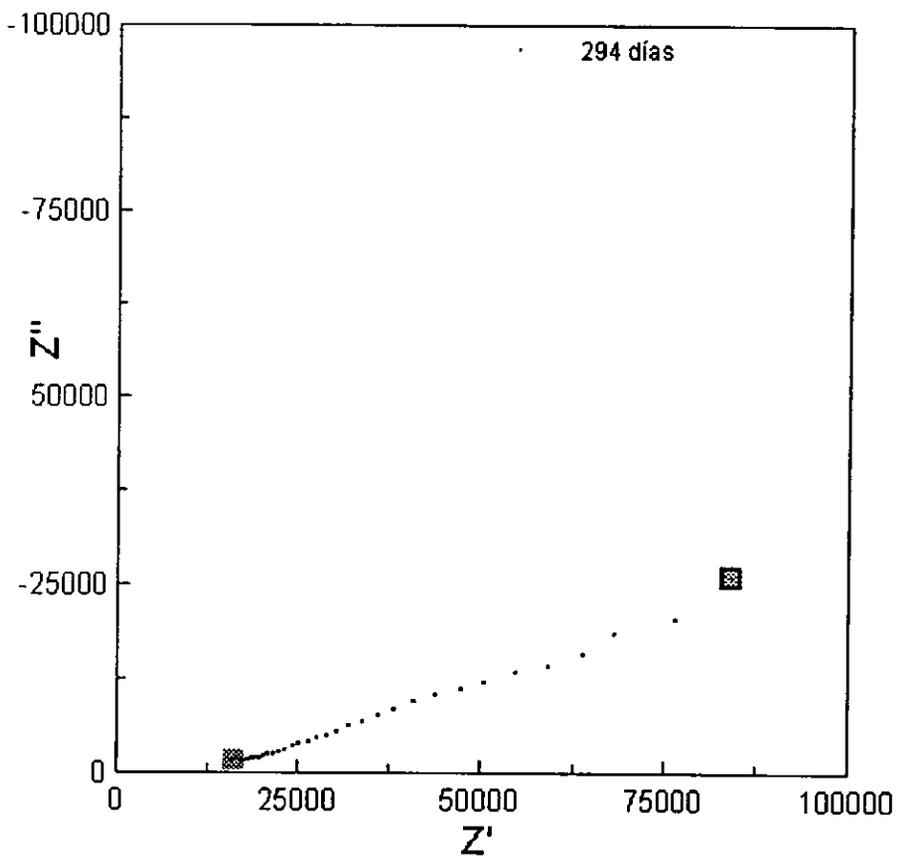


Diagrama 9.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tipo de exposición : inmersión-atmósfera. Serie 0.6 Cl.
 Tiempo de exposición : 294 días. Ecorr : -325 mV vs ECS.

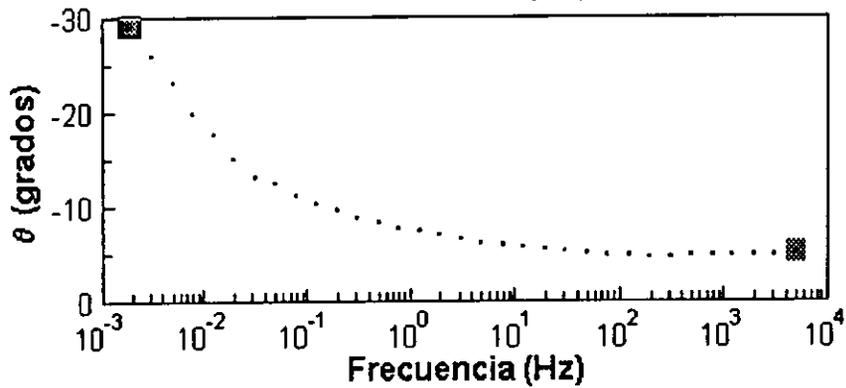
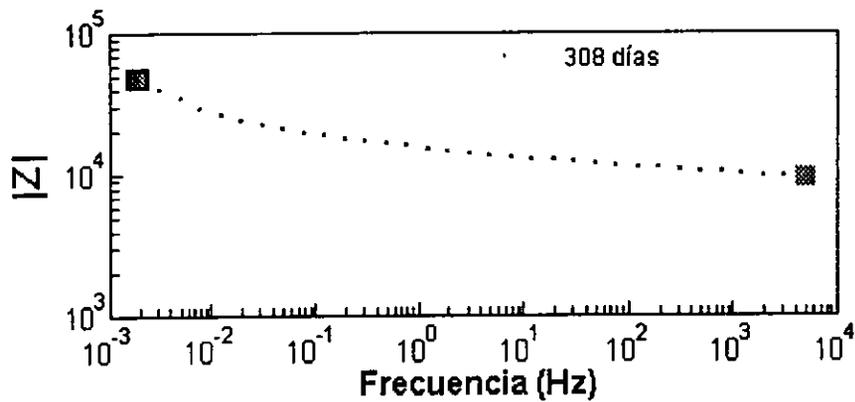
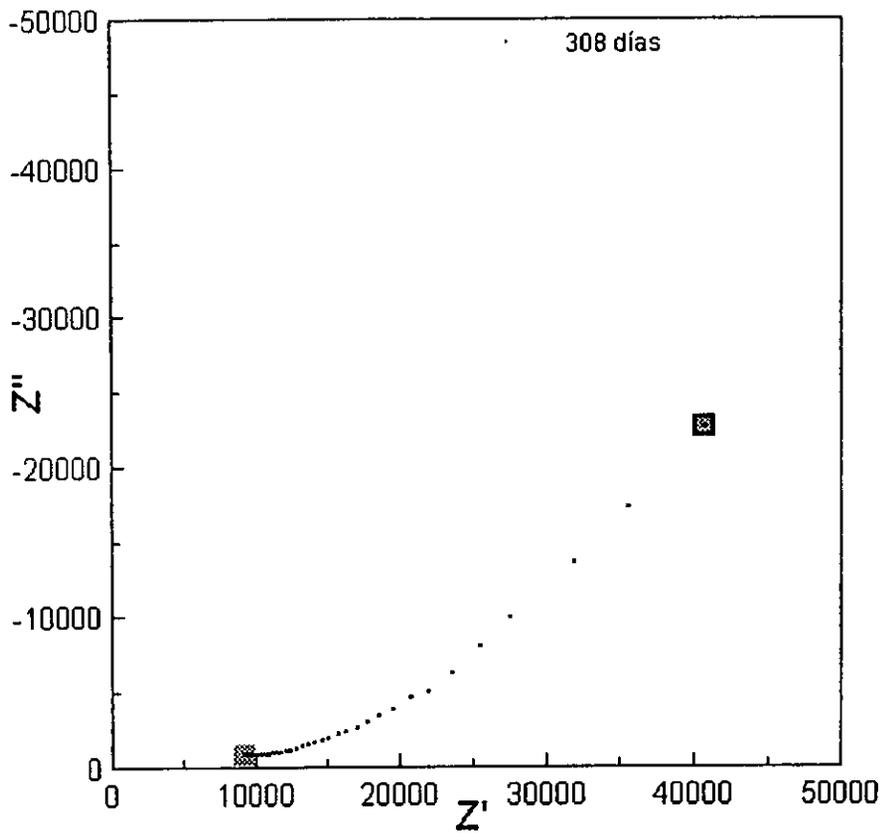


Diagrama 10.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tipo de exposición : inmersión-atmósfera. Serie 0.6 Cl.
 Tiempo de exposición : 308 días. Ecorr : -220 mV vs ECS.

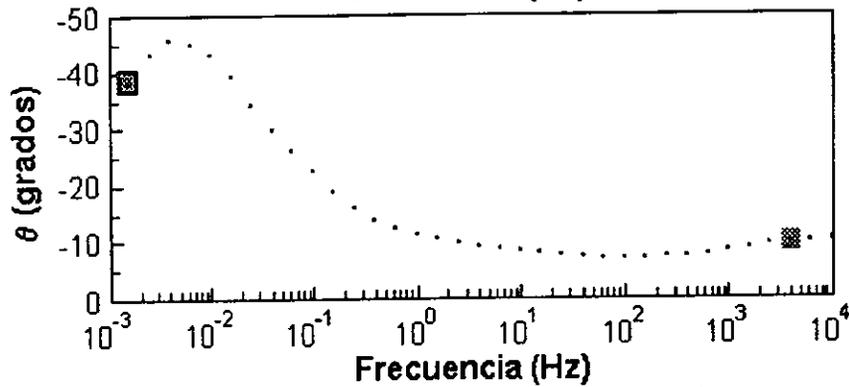
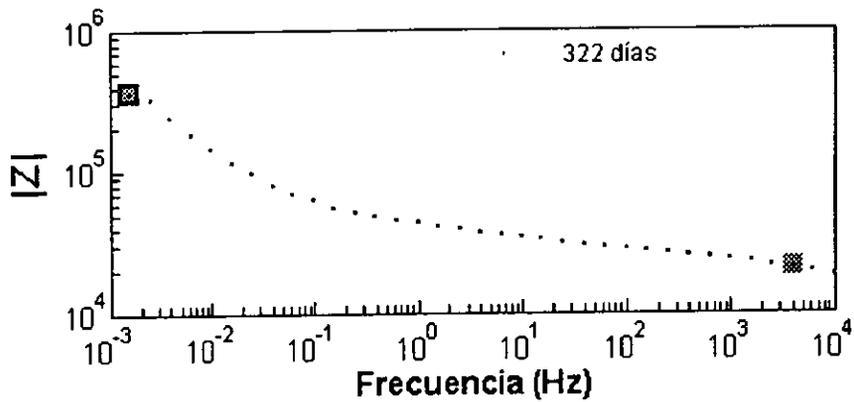
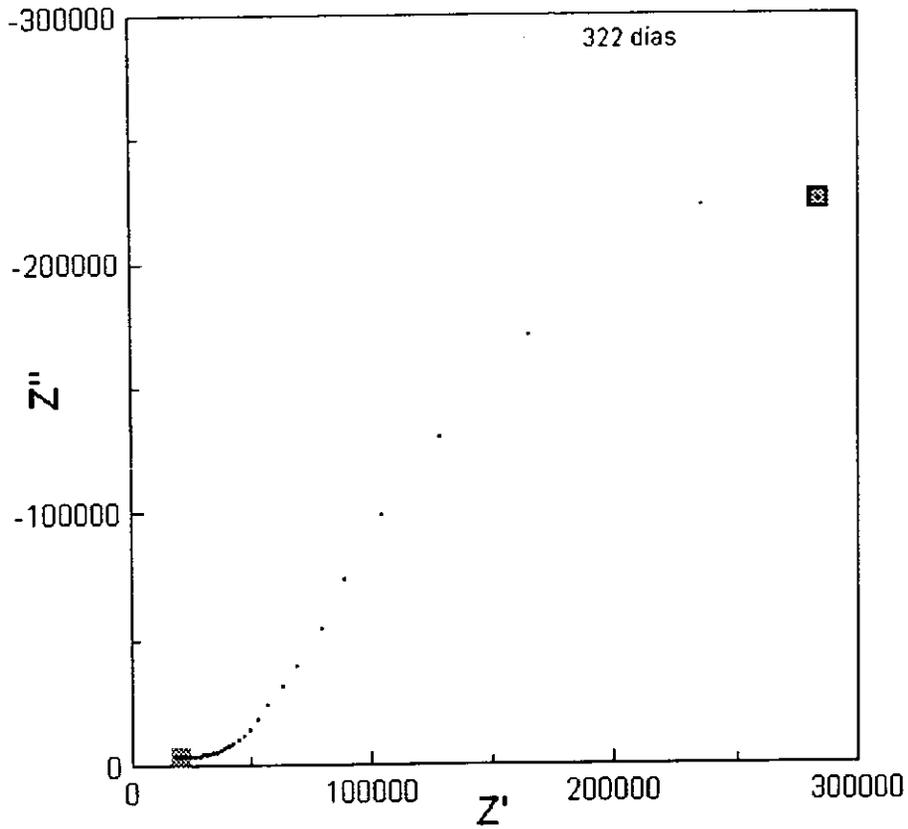


Diagrama 11.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tipo de exposición : inmersión-atmósfera. Serie 0.6 Cl.
 Tiempo de exposición : 322 días. Ecorr : -290 mV vs ECS.

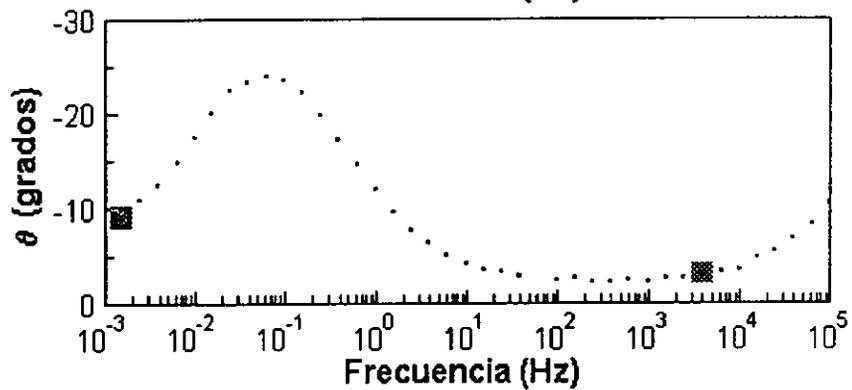
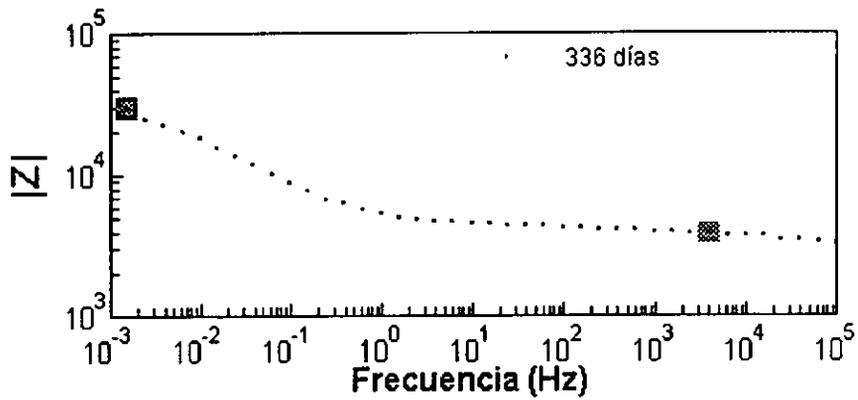
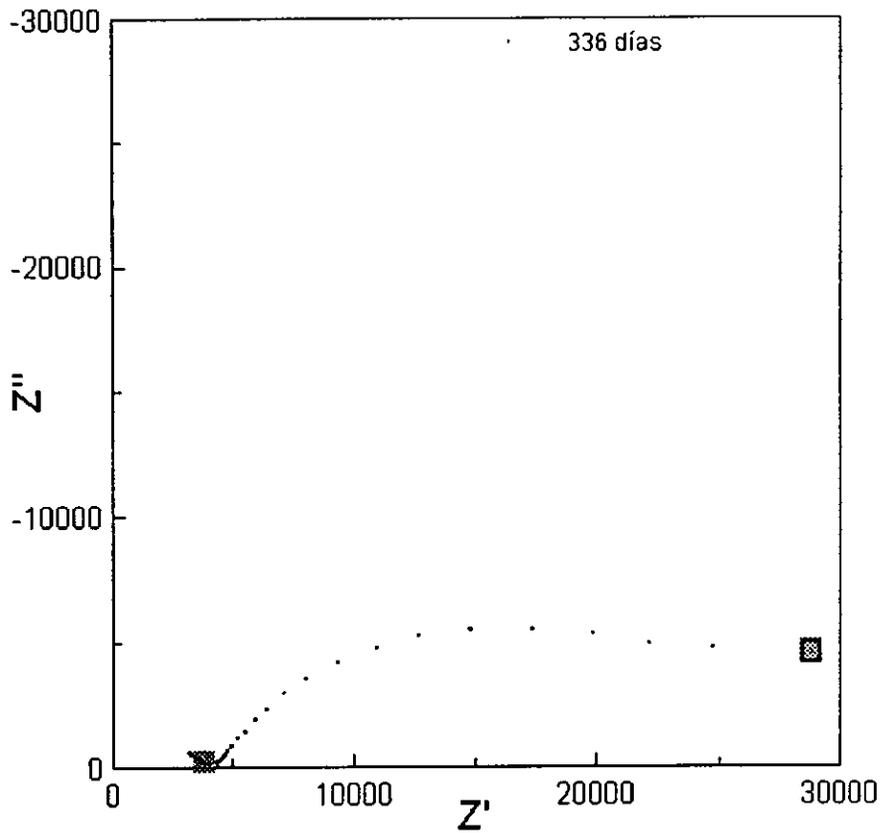


Diagrama 12.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tipo de exposición : inmersión-atmósfera. Serie 0.6 Cl.
 Tiempo de exposición : 336 días. Ecorr : -433 mV vs ECS.

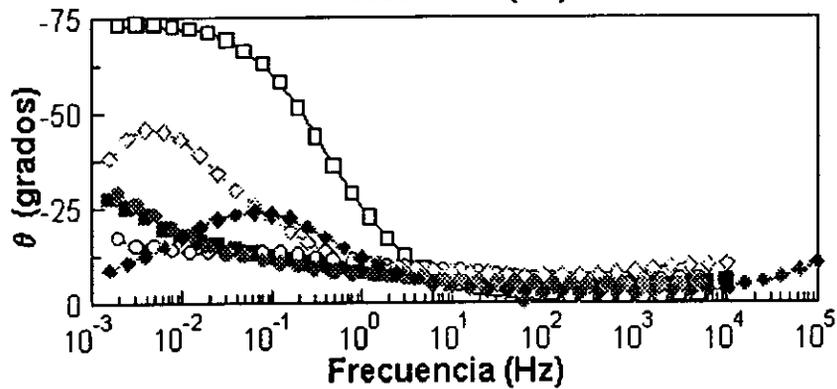
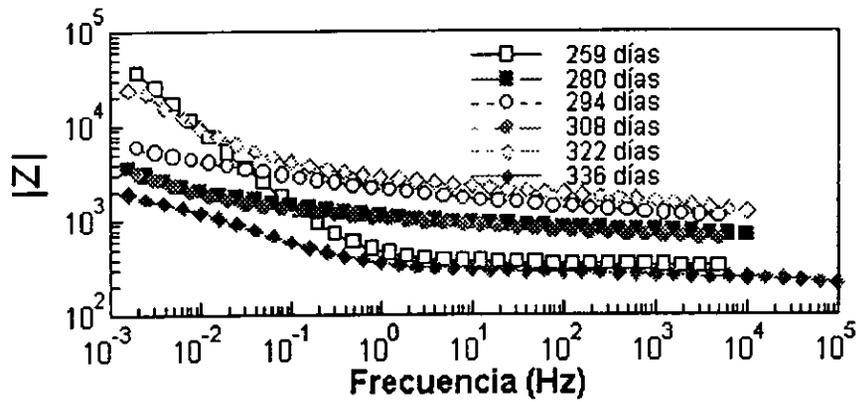
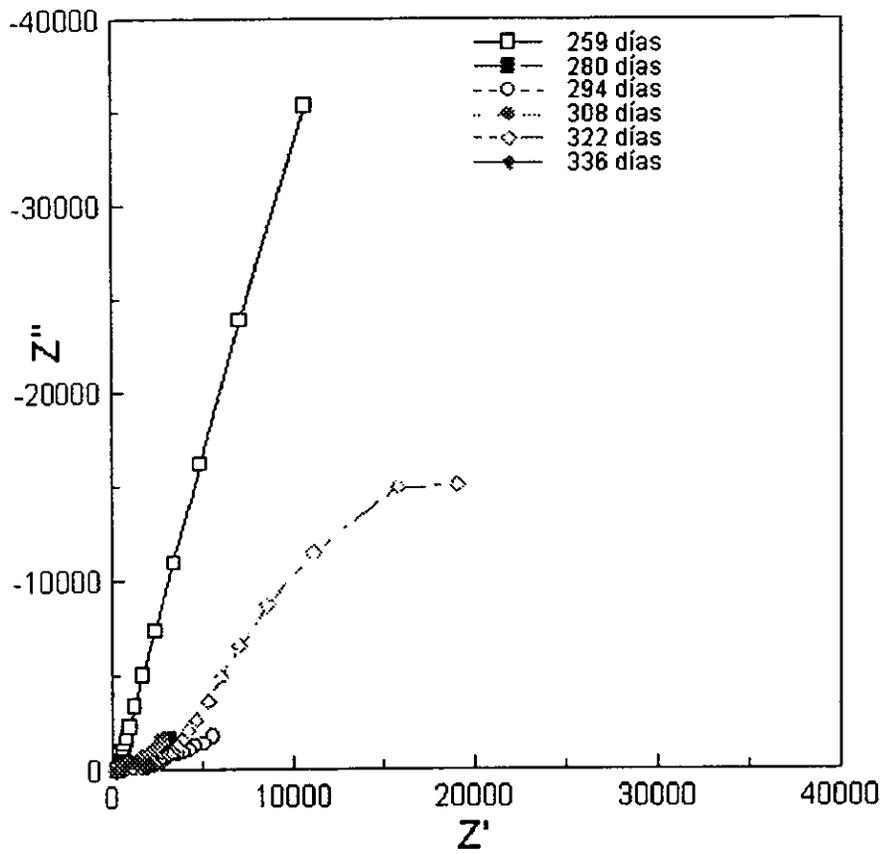


Diagrama 13.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tipo de exposición : inmersión-atmósfera. Serie 0.6 Cl.
 Tiempo de exposición : de 259 a 336 días.

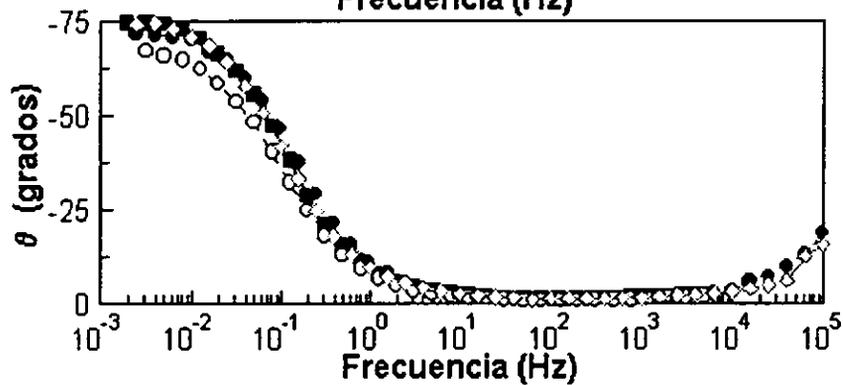
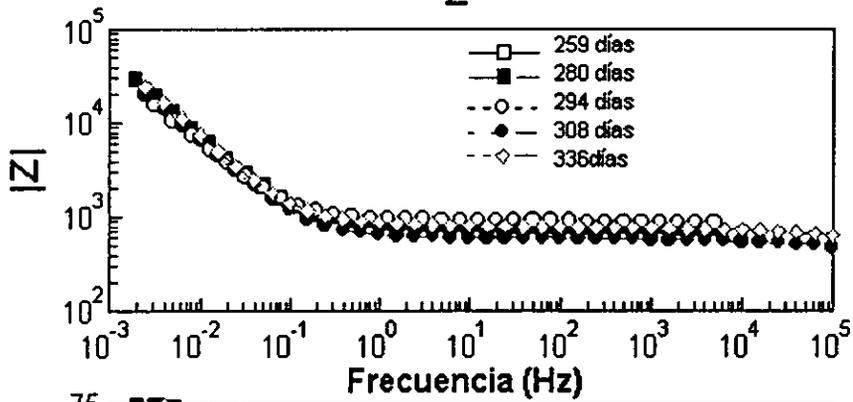
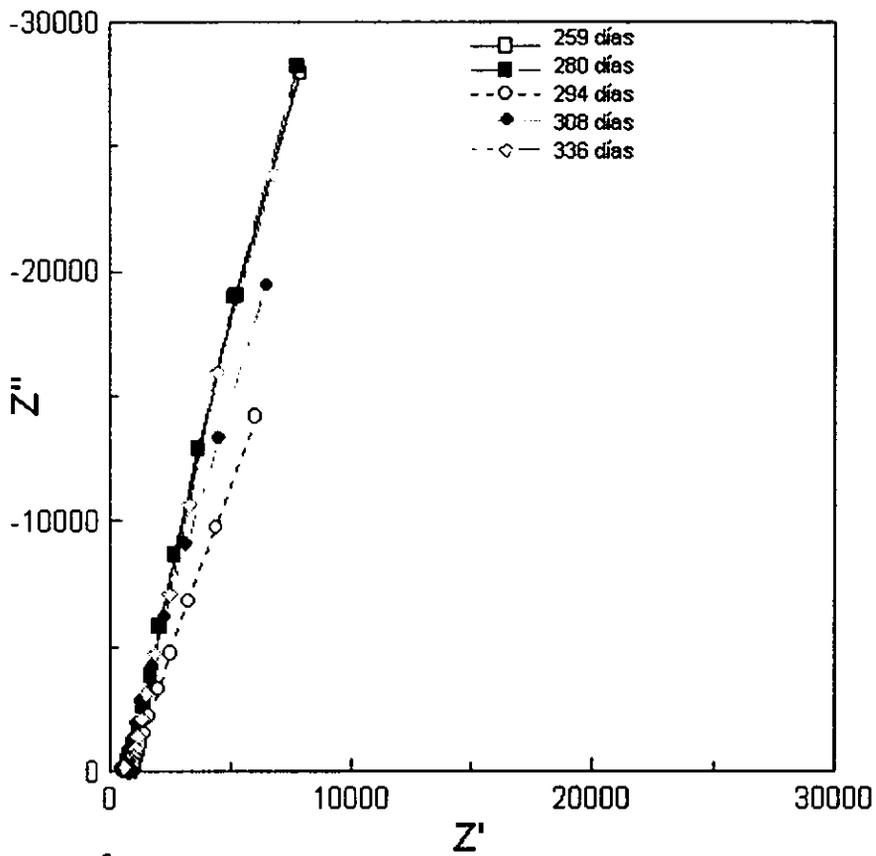


Diagrama 14.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tipo de exposición : atmosférica. Serie 0.6 Cl.
 Tiempo de exposición : de 259 a 336 días.

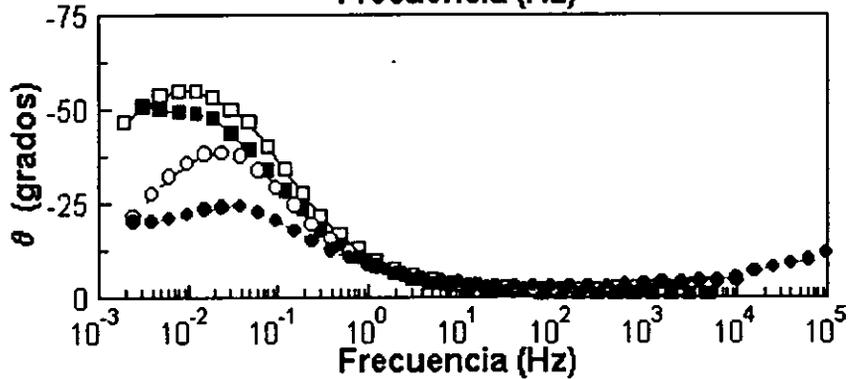
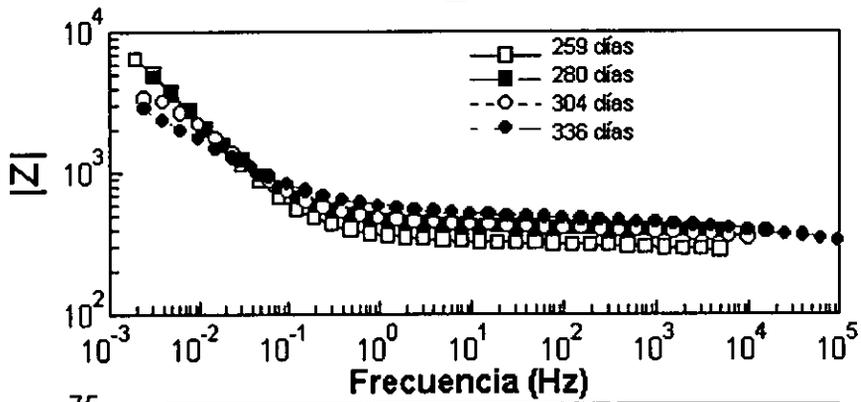
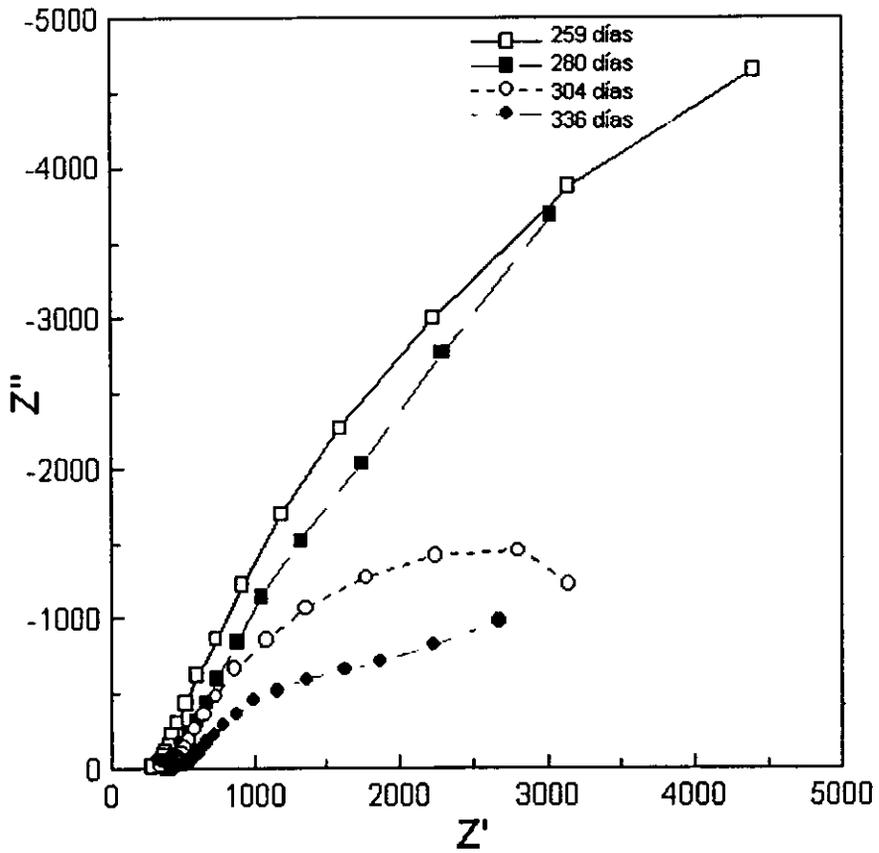
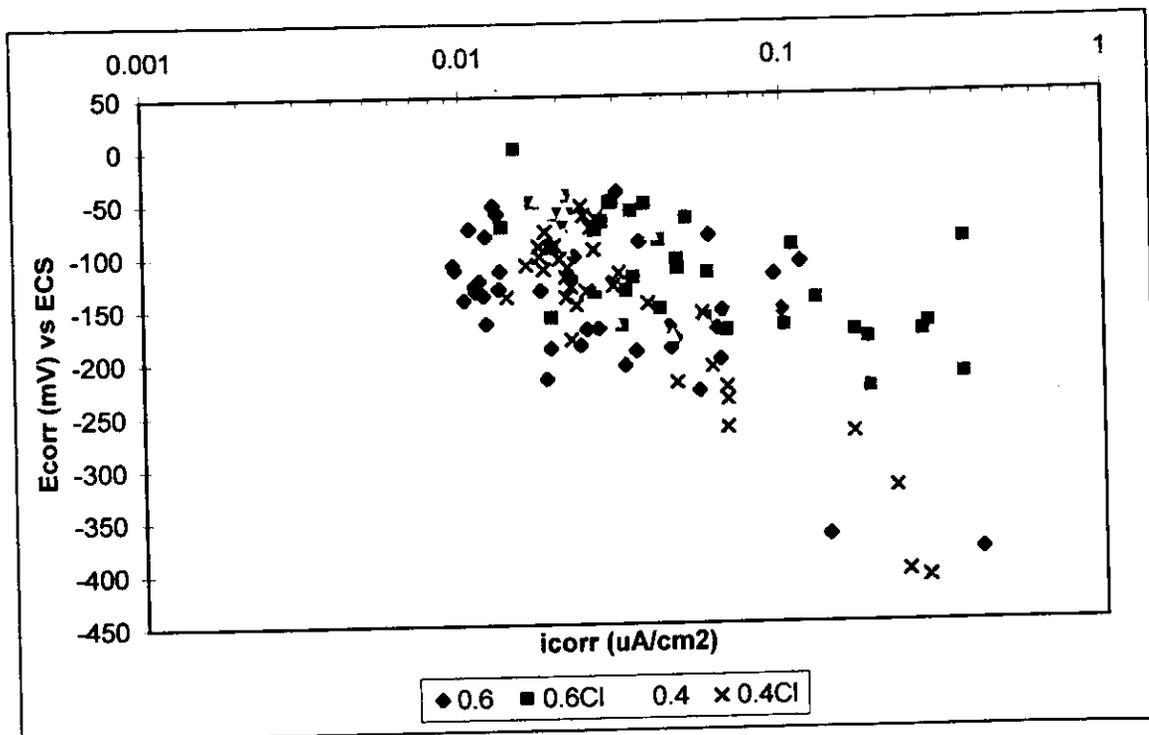
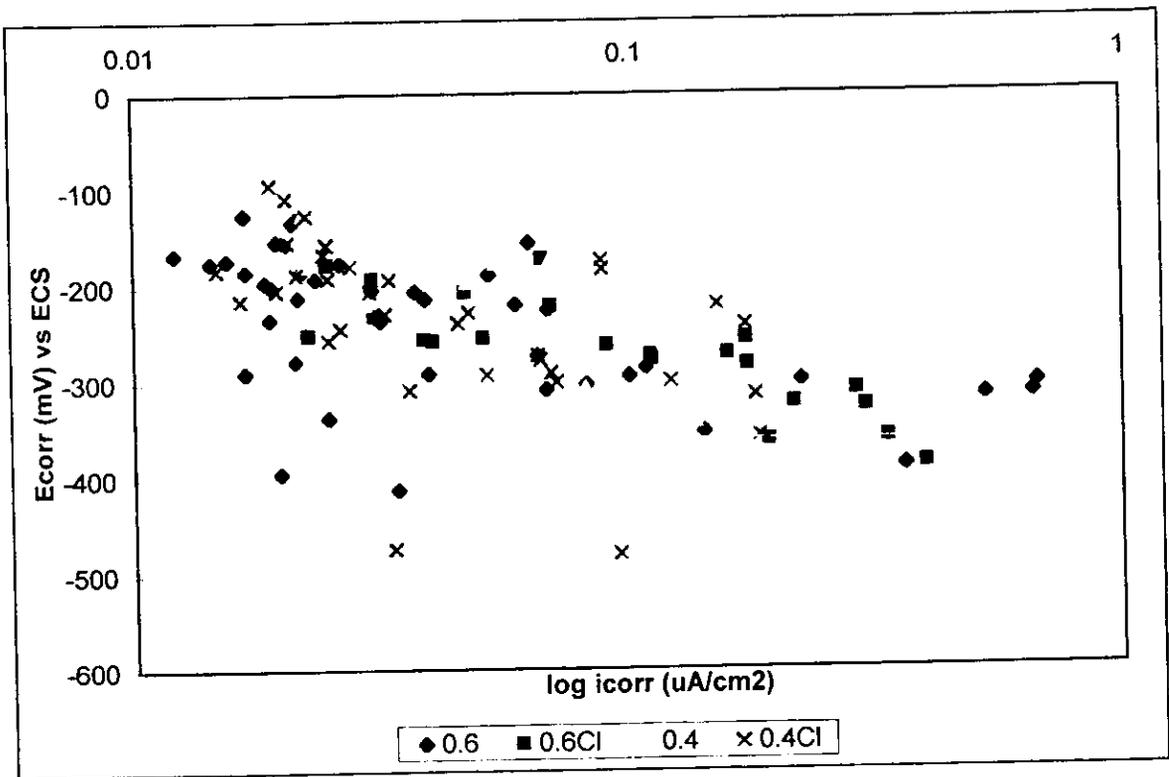


Diagrama 15.- Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-fase.
 Tipo de exposición : inmersión. Serie 0.6 Cl.
 Tiempo de exposición : de 259 a 336 días.

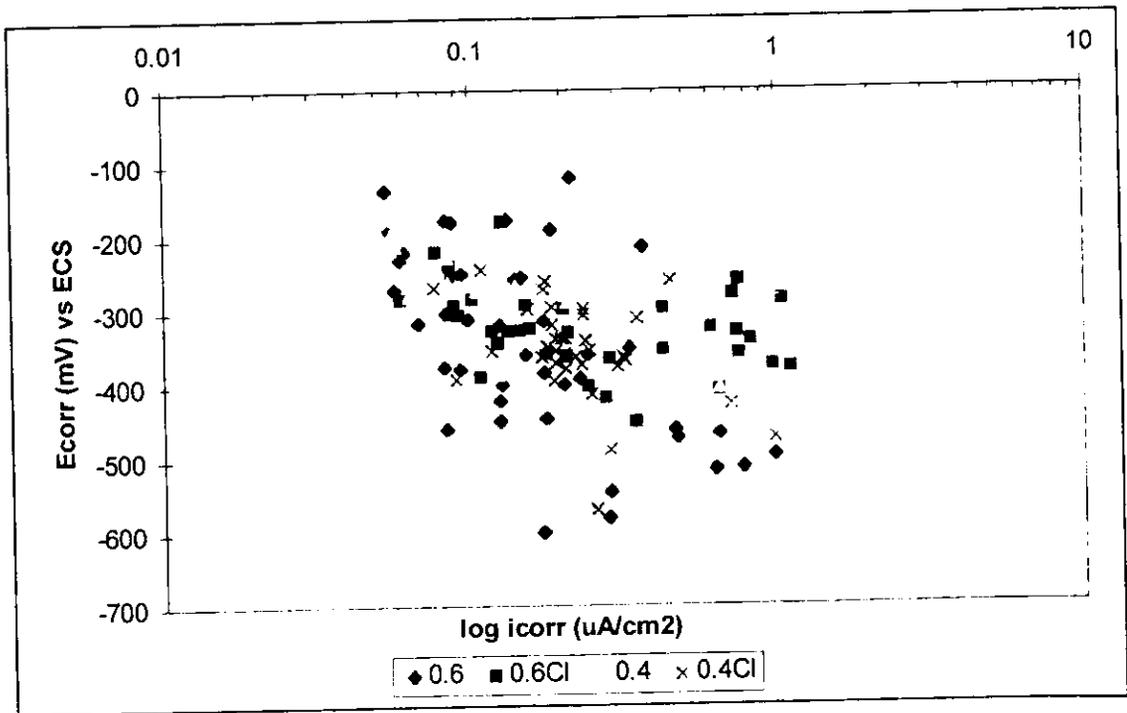
3.7 Relación del potencial de corrosión (E_{corr}) con la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

En las gráficas 29 a 32, es posible apreciar la tendencia que sigue la i_{corr} vs el E_{corr} . En todos los casos, la velocidad de corrosión aumenta cuando el potencial de corrosión se hace más negativo. Se observan intervalos en los cuales se concentran los potenciales para cada exposición: para la atmosférica, van de -50 a -200 mV con i_{corr} de 0.01 a 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; para los ciclos de inmersión-secado de -150 a -350 mV con i_{corr} entre 0.1 y 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mientras que para la inmersión va de -200 a -550 mV con i_{corr} de 0.01 a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La gráfica 32 muestra los intervalos de E_{corr} y $\log i_{corr}$ para las tres condiciones de exposición.

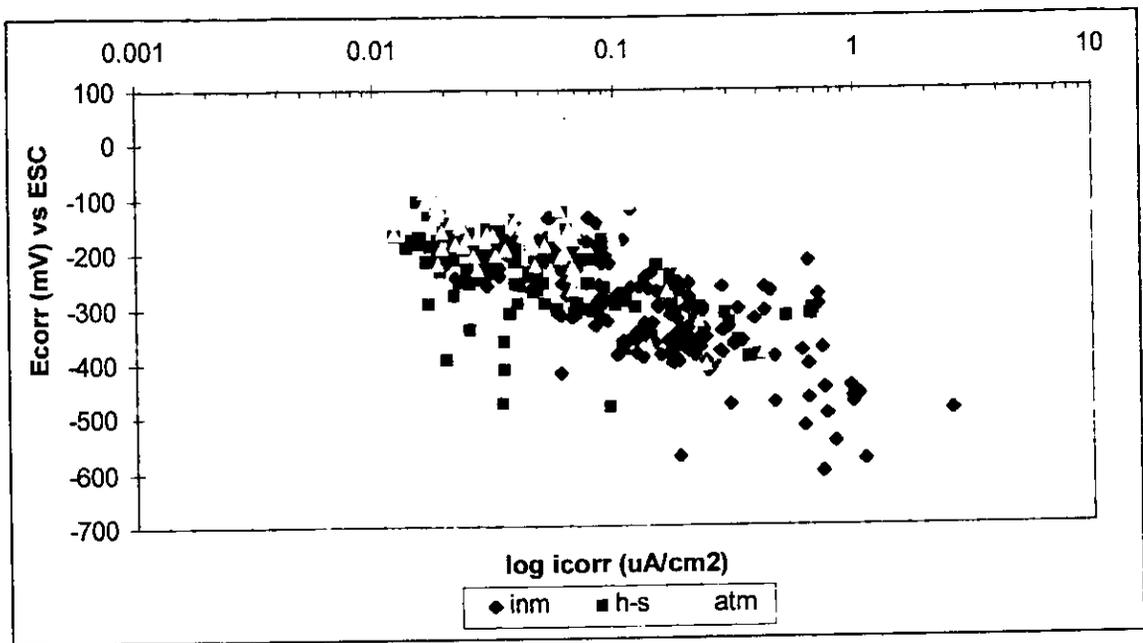




Gráfica 30.- $\log i_{corr}$ vs E_{corr} , exposición inmersión-atmósfera.



Gráfica 31.- $\log i_{corr}$ vs E_{corr} , exposición en inmersión permanente.



Gráfica 32.- log icorr vs Ecorr, tres condiciones experimentales de exposición.

Es factible interpretar el comportamiento de los Ecorr acudiendo a la definición de potencial mixto, que es el punto de intersección de la curva anódica (en este caso la oxidación del acero) con la curva catódica (la reducción de oxígeno). Ávila et al.⁶² y Sykes et al.¹⁰¹ han hecho mención de los mecanismos predominantes en el proceso de corrosión del acero: el control anódico por pasivación de la varilla y la reducción del oxígeno cuando se encuentra activo el elemento metálico. Mencionan que el potencial de corrosión está determinado por la concentración de oxígeno en la interfase metal-concreto. La figura 48 muestra esta propuesta.

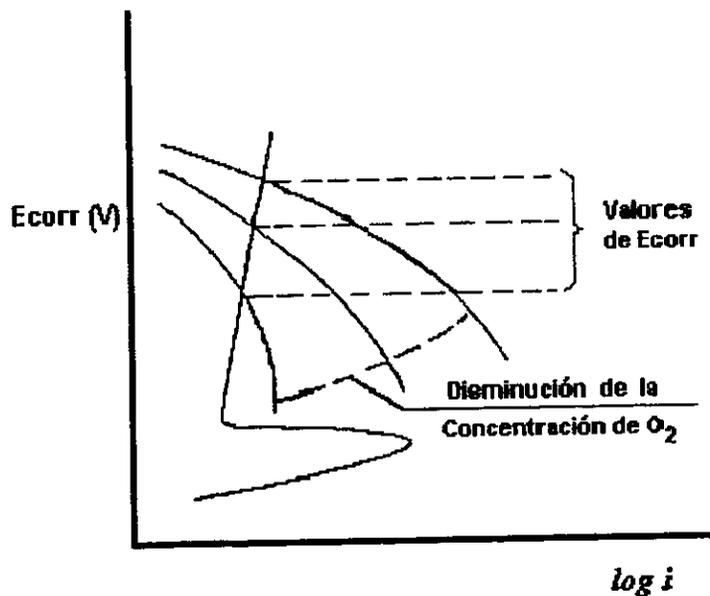


Figura 48.- Diagrama de Evans para reducción de O₂.

Se advierte que es posible tener la varilla pasivada y medir diferentes potenciales, por lo que hay que tomar con reserva la lectura que se tenga con las condiciones de corrosión de la varilla. Un potencial

menor de -270 mV vs ECS no es necesariamente indicio de la activación del acero ; puede ser debido también a una concentración pequeña de oxígeno. Otros autores^{50, 51, 63, 122} hacen la misma observación y cuestionan la validez de la norma ASTM C 876 91⁴⁶.

En la gráfica 34d) se advierte cómo el medio de exposición afecta las variables termodinámica (E_{corr}) y cinética (i_{corr}). Los E_{corr} en la condición de intemperismo se ubican en la parte superior, de -50 a -200 mV y con i_{corr} menores a 0.1 μA , lo que indica que la varilla está pasivada. Esto se justifica debido al pH fuertemente alcalino y el acceso de oxígeno, que se combinan para estabilizar la película de óxidos superficial, aún en presencia de cloruros. Los h-s van de -150 a -350 mV vs ECS con i_{corr} de 0.01 hasta 0.7 $\mu A/cm^2$. En este caso, durante el periodo de inmersión, el concreto se satura de agua, lo que facilita el ingreso de cloruro hacia su interior, acumulándose al nivel de la varilla. En tales condiciones, el efecto del cloruro se ve asistido por la presencia de oxígeno durante el lapso de intemperismo. González et al.¹²¹, realizaron ensayos en una disolución de $Ca(OH)_2$, demostrando la importancia de la presencia de heterogeneidades superficiales sobre la activación del acero en condiciones naturales en zonas puntuales y su relación con la concentración de oxígeno y cloruro en la interfase metal-disolución. La pasividad inicial de las varillas, se ve afectada por la concentración superficial de cloruros en zonas puntuales de la superficie de la varilla, debida a la heterogeneidad del concreto mientras que el resto de la superficie que se halle en contacto con el oxígeno disuelto en el electrolito actuará como cátodo, formando pilas con una elevada relación cátodo/ánodo. De esta manera, se inicia el proceso de corrosión.

El desplazamiento de E_{corr} e i_{corr} puede ser debido al afecto mixto de la pérdida de pasividad y/o al aumento de la cantidad de oxígeno en la interfase. Es un aspecto planteado por Avila et al.⁶² y se ilustra en las figuras 49 y 50.

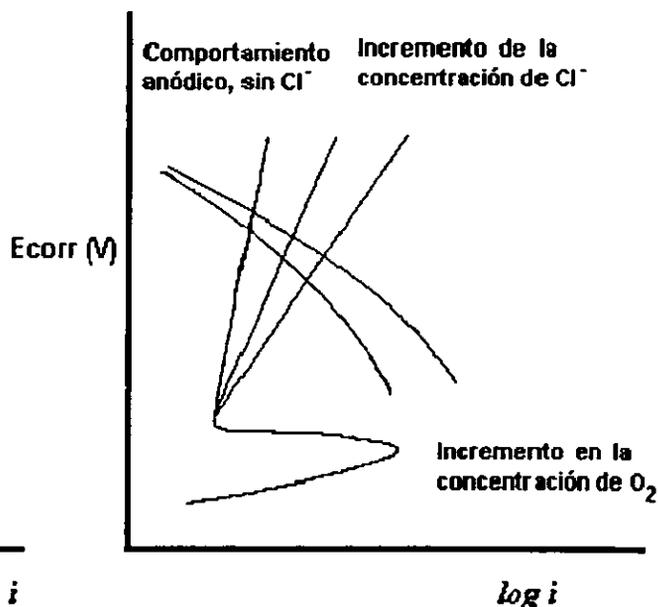
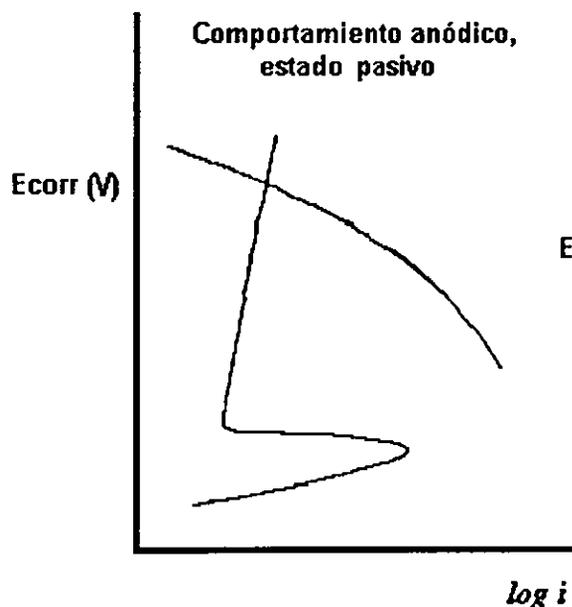
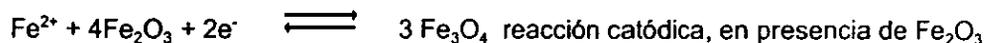


Figura 49.- Comportamiento anódico pasivo.

Figura 50.- Efecto de la presencia de Cl^- y O_2

Los E_{corr} en las probetas inmersas toman valores de -250 a -500 mV vs ECS con i_{corr} que van hasta cerca de 1 $\mu A/cm^2$. Se observa una tendencia de mayor velocidad de corrosión al disminuir el E_{corr} . Dado que la concentración de oxígeno se limita al que está disuelto en el agua (8 mg/100ml máximo), el cambio en E_{corr} e i_{corr} se debe a la despasivación de la interfase acero-concreto inducida por la presencia de cloruros. Ávila et al.⁶², Sykes et al.¹⁰¹ y Andrade et al.¹¹³, proponen como reacción alterna la reducción de la hematita a magnetita, según las reacciones :



De esta manera, se explica que se alcancen valores de velocidad de corrosión elevados. El control catódico por la reducción del oxígeno disuelto en la solución pero se ve asistida por la reducción de hematita, resultado de la pasivación de la varilla que pierde estabilidad por la presencia de cloruros en la interfase metal-concreto y reacciona con el metal base, incrementando la salida de corriente. Esta variación se ilustra en la figura 51.

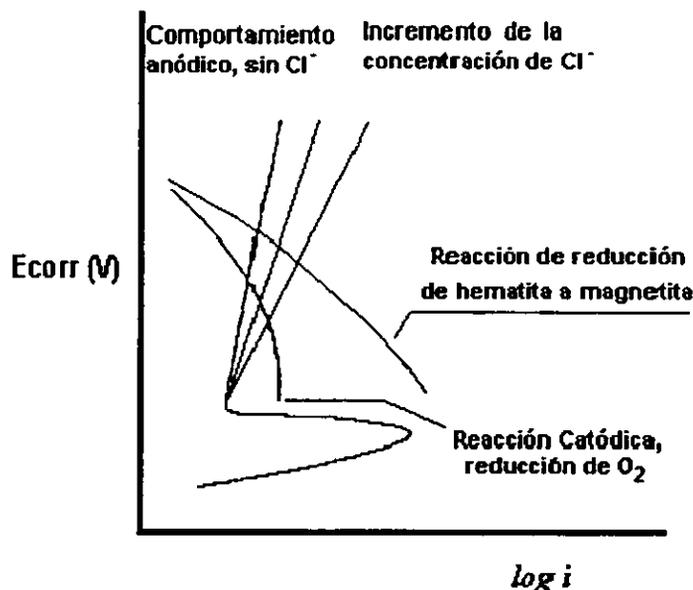
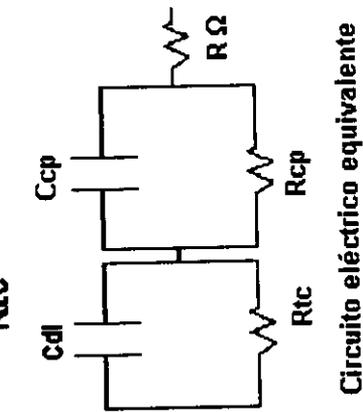
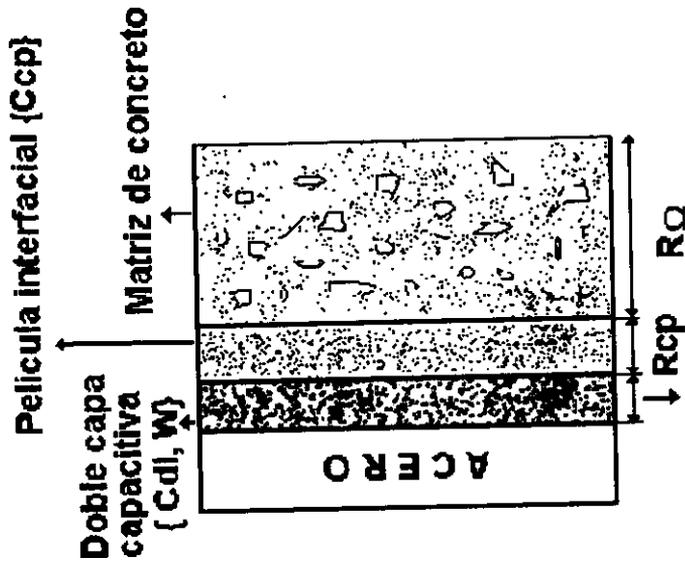
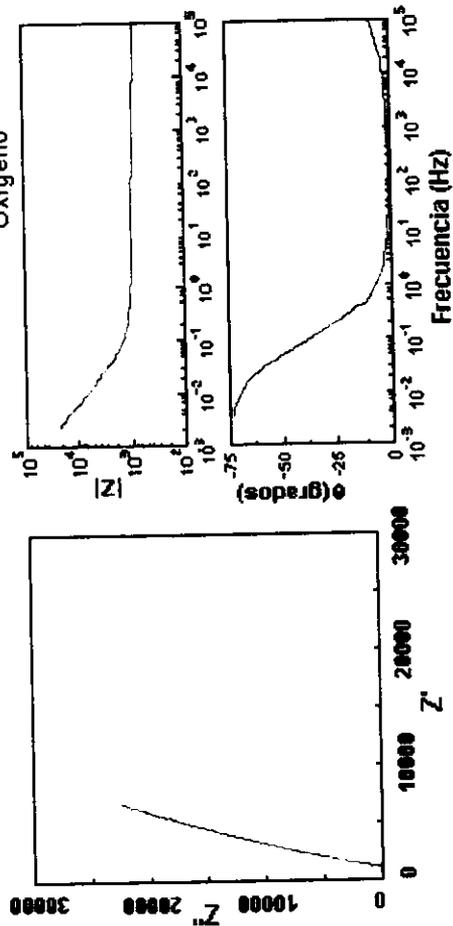
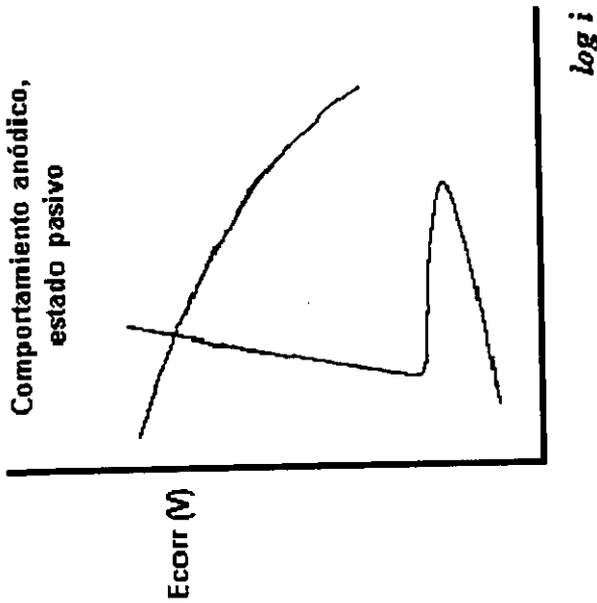


Figura 51.- Reacciones catódicas para probetas inmersas permanentemente.

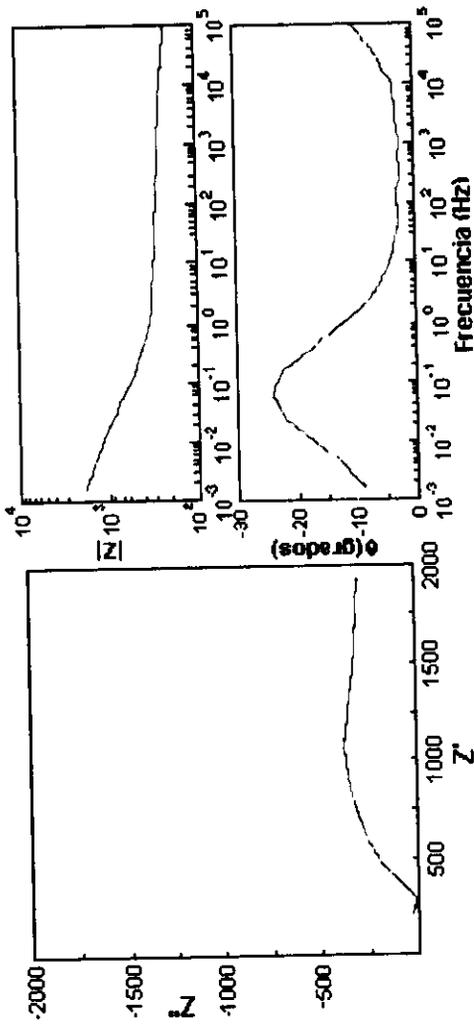
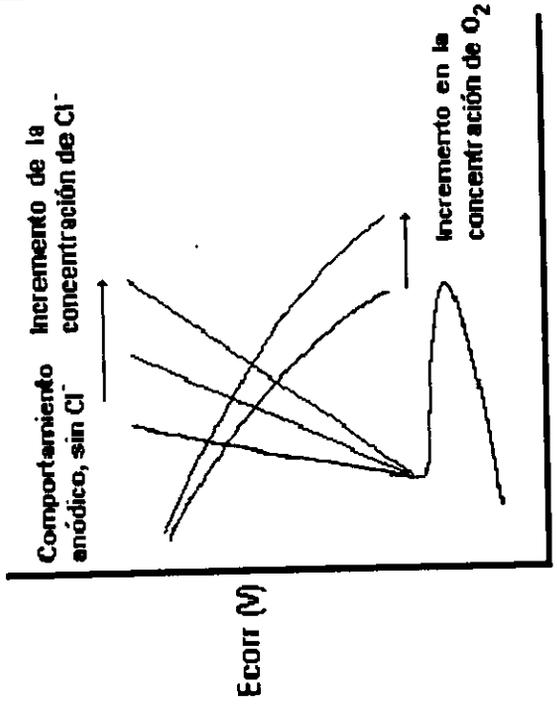
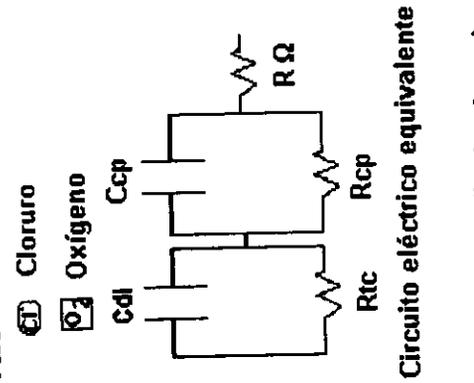
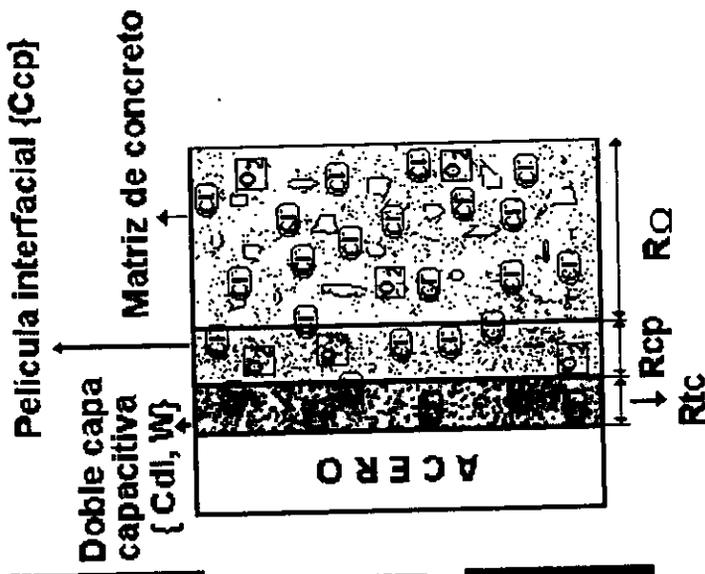
El tipo de exposición determina las condiciones termodinámica (E_{corr}) y cinética (i_{corr}) del acero de refuerzo embebido en concreto. En exposición atmosférica, la presencia de oxígeno y la elevada alcalinidad que conserva el concreto, mantienen estable la película pasiva sobre la superficie metálica y con ello una velocidad de corrosión cercana a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, que confirma el estado de pasividad. Para los ciclos de inmersión-secado, la pasividad del acero se ve disminuida por la concentración de cloruro al nivel de la varilla. En este caso, se combinan la despasivación del acero y la concentración de oxígeno para incrementar la velocidad de corrosión. En las probetas inmersas permanentemente, la concentración de cloruro a nivel de la barra de refuerzo propicia la despasivación de la varilla. Aunque la presencia de oxígeno se ve limitada por su solubilidad en agua, debido a la reacción de reducción de hematita a magnetita, la velocidad de corrosión se incrementa.



Circuito eléctrico equivalente



En exposición atmosférica, las condiciones en la interfase del acero favorecen la estabilidad de la película pasiva, estableciendo un control anódico del proceso de corrosión. En consecuencia, la icorr mantiene valores menores a $0.1 \mu A/cm^2$, que no representa riesgo de daño por corrosión para una estructura de concreto armado.

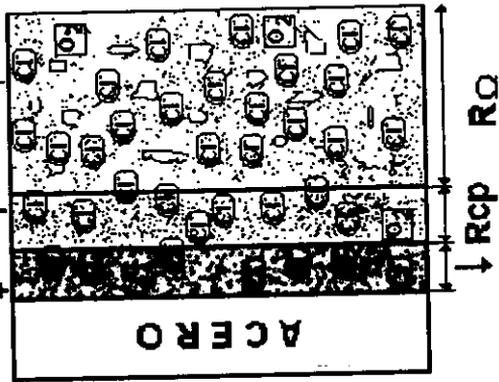


En condiciones de inmersión-secado (H-S), la presencia del ion cloruro promueve la activación de la varilla, desplazando la curva anódica hacia mayores valores de salida de corriente. A su vez, la concentración de oxígeno en la interfase favorece la reacción de reducción, incrementando la velocidad del proceso catódico. La combinación ambos procesos, tiene como resultado el aumento en la velocidad de corrosión. Se advierte que los ciclos de inmersión-atmósfera son nocivos para estructuras de concreto armado.

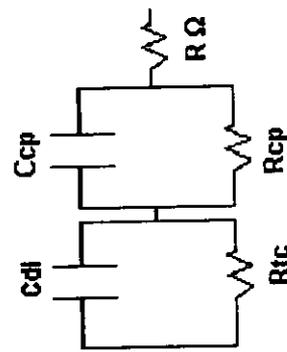
Película interfacial {Ccp}

Doble capa capacitiva {Cdl, W}

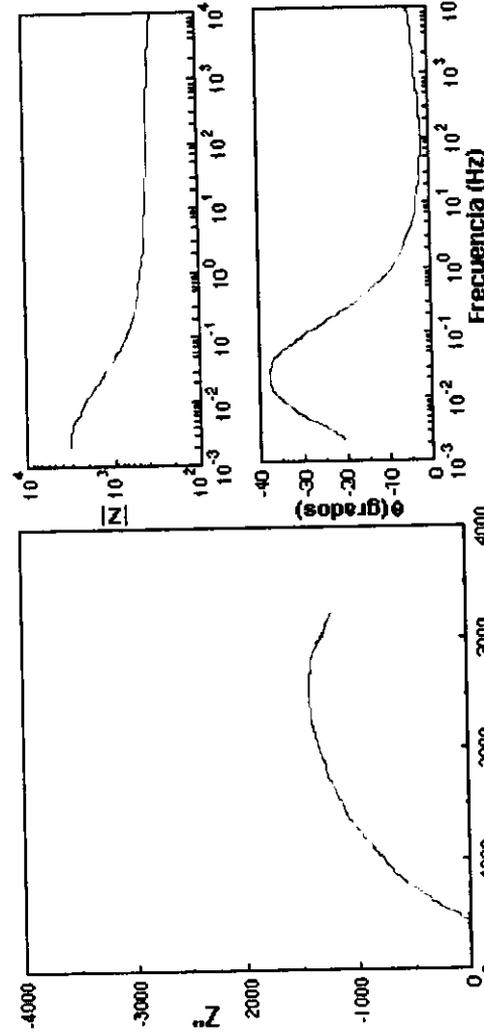
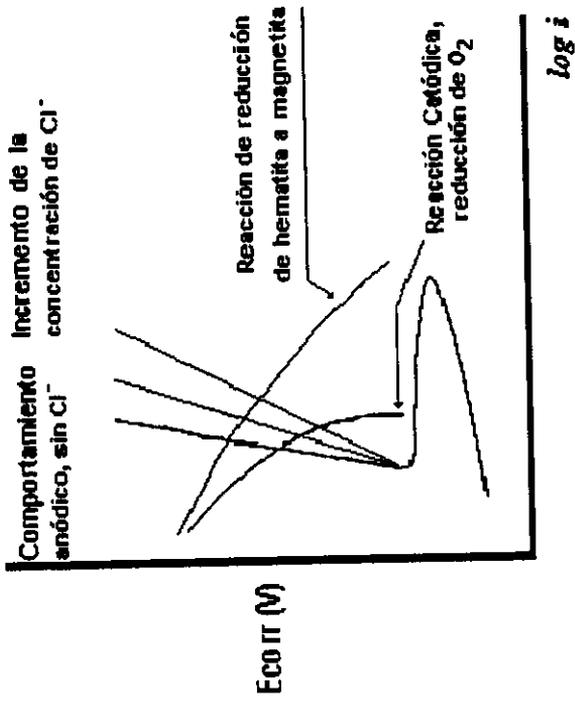
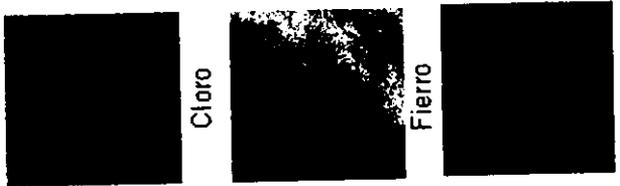
Matriz de concreto



Rtc Cloruro
Rcp Oxígeno



Circuito eléctrico equivalente



Para las muestras sometidas a inmersión permanente, la concentración de cloruro promueve la despasivación de la varilla, y, en consecuencia, un desplazamiento en la curva anódica con un aumento en la salida de corriente. En este caso, la concentración de oxígeno es limitada, por lo que el incremento en la velocidad de corrosión es atribuido a la reacción de reducción de hematita a magnetita: $Fe^{2+} + 4Fe_2O_3 + 2e^- \rightleftharpoons 3Fe_3O_4$

Las estructuras de concreto armado inmersas tienen alto riesgo de corrosión acelerada.

CONCLUSIONES.

El análisis de la información obtenida permite afirmar que la condición de exposición es determinante sobre el proceso de corrosión del refuerzo de acero embebido. Para los especímenes colocados a la atmósfera, la presencia de oxígeno y la elevada alcalinidad que conserva el concreto, mantienen estable la película pasiva sobre la superficie del acero, con valores de potencial de -200 a -50 mV vs ECS y con i_{corr} menores de $0.1 \mu A/cm^2$. Los potenciales adquieren valores más negativos en las muestras sometidas a inmersión-atmósfera, dentro de un intervalo de -350 a -150 vs ECS y con valores de i_{corr} desde 0.01 hasta $0.7 \mu A/cm^2$, lo que indica que las varillas se despasivaron durante el periodo experimental. En este caso, se combinan la despasivación del acero por la concentración de cloruro en la interfase y la reducción de oxígeno disuelto, que actúa como reacción catódica para incrementar la velocidad de corrosión. Las probetas en inmersión permanente alcanzaron los valores de potencial más negativos, dentro de un intervalo de -200 a -550 mV vs ECS, con i_{corr} de 0.01 a $1 \mu A/cm^2$, provocados por la concentración de cloruro a nivel de la barra de refuerzo que propicia la despasivación de la varilla, y, aunque la presencia de oxígeno se ve limitada por su solubilidad en agua, la velocidad de corrosión se incrementa debido a la reacción de reducción de hematita a magnetita. Se advierte que para los casos de inmersión-atmósfera e inmersión permanente, la presencia del ion cloruro provoca la despasivación de la superficie del acero, afectando la condición termodinámica de la interfase, que se refleja en el valor del potencial. Así mismo, el control del proceso anódico se pierde, dando paso al dominio de las reacciones de reducción en la interfase.

Los diagramas de espectroscopia de impedancia electroquímica aportan información relevante acerca de la interfase acero-concreto. Durante el periodo de curado, los diagramas de Nyquist inician con un semicírculo, que tiende a cerrarse a frecuencias menores de 100 mHz y el diagrama de Bode-ángulo de fase muestra valores cercanos a 0 grados, lo que señala un comportamiento resistivo, es decir, una interfase activada. Con el avance del tiempo de curado, el semicírculo en el diagrama de Nyquist tiende a abrirse, incrementando el valor de la respuesta capacitiva. Por su parte, en el diagrama de Bode-fase disminuye el valor del ángulo de fase. Estos cambios, son indicio de la transición activa-pasiva de la interfase acero-concreto, como resultado de la generación de un medio alcalino producto de la hidratación de los componentes del cemento. Para el periodo de exposición, se observó que los diagramas de Nyquist tienden a cerrar un semicírculo y los de Bode-fase incrementan el valor del ángulo de fase. Esto es manifestación de la despasivación de la varilla inducida por la presencia de cloruro para las muestras expuestas a inmersión e inmersión secado. En las probetas colocadas a la atmósfera no se manifiestan cambios en los diagramas, que conservan diagramas de Nyquist con predominancia capacitiva y diagramas de Bode-ángulo de fase con ángulos de fase cercanos a -70 grados, señal de pasividad en la interfase acero-concreto.

El efecto del medio de exposición es trascendente sobre la penetración de cloruro en el concreto. Las probetas expuestas en inmersión alcanzaron mayores concentraciones que las que fueron sometidas a ciclos de inmersión-atmósfera. El tratamiento de los perfiles de concentración obtenidos mediante un modelo matemático indica que el ingreso del ion es aproximado a un patrón difusivo en inmersión permanente, por estar en contacto continuo con el agua de mar. Se observaron desviaciones al avance de cloruro por difusión en los ciclos de inmersión-atmósfera por el cambio de condición de frontera, agua de mar en inmersión y la atmósfera. La cantidad de cloruro fue menor en las probetas expuestas a la atmósfera, debido a que los vientos dominantes van de tierra a mar y por lo tanto la cantidad de sales depositadas sobre la superficie del concreto es muy pequeña.

En las probetas expuestas a inmersión-atmósfera e inmersión permanente, en contacto con agua de mar, se observó la formación de una "piel", consistente en productos de magnesio que forman una barrera en la superficie del concreto, y afectan el ingreso de iones cloruro. Esta capa en el contorno de los cilindros es originada por el magnesio presente en el agua de mar, que reacciona con algunos compuestos del concreto. La cantidad de magnesio en las muestras sometidas a la atmósfera es prácticamente nula, debido a que no tienen contacto con el agua de mar y la cantidad de sal que pudiera depositar la brisa marina sobre el perímetro de los cilindros es muy limitada.

La influencia de la relación agua/cemento sobre el ingreso del ion cloruro hacia el interior del concreto es notoria. Los perfiles de concentración de cloruro muestran mayores concentraciones en los cilindros con relación a/c 0.6 que en los elaborados con relación a/c 0.46. Dado que la despasivación del acero es originada por una concentración crítica del ion en la interfase, la relación a/c es un factor que influye en el periodo de inicio de la corrosión del acero de refuerzo.

Las concentraciones de cloruro a nivel de la varilla obtenida para los especímenes elaborados con NaCl en el agua de amasado a 90 días, son superiores a las reportadas como críticas para el periodo de iniciación de la corrosión sin que se observe la activación de la varilla con las mediciones electroquímicas. Se hace notar que, aunque la presencia de cloruro en la interfase acero-concreto es la causante de la despasivación del metal, no es una condición suficiente para dar inicio a la etapa de propagación, es necesario contar con la reacción de reducción de oxígeno o de hematita para dar inicio a la corrosión acelerada. Por lo tanto, la concentración crítica de inicio depende tanto de la calidad del concreto, como del medio de exposición.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1.- G. Hernández-Duque, J. Carpio, L. Martínez, T. Pérez "Severe Corrosion of a Gulf of Mexico Bridge". *Materials Performance*, V. 32, No. 12, pp. 12-16, 1994.
- 2.- P. Castro "Difusión y corrosión por iones cloruro en concreto reforzado". Tesis doctoral, Facultad de Química, UNAM, 1995.
- 3.- J. Reyes "Influencia de los Principales Factores Climáticos y de la Calidad del Aire Sobre la Corrosión Atmosférica de los Metales en la Costa Sureste del Golfo de México". Tesis de Maestría, U.V., 1998.
- 4.- J. A. Salazar "Evaluación de los parámetros electroquímicos y fisicoquímicos del agua del SMAPAC y su relación con la corrosión de los metales acero, cobre y cinc". Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químico Biológicas, UAC, 1996.
- 5.- American Concrete Institute. "Reglamento de las construcciones del concreto reforzado". ACI 318-83 .
- 6.- A. Aldaz "Electroquímica". Universidad Nacional de Educación a Distancia. Encuademación Elva, S.A., Madrid, España, 1987.
- 7.- J. Bockris and A. Reddy "Modern Electrochemistry". Plenum Publishing Corporation, USA, 1970.
- 8.- A. S. M. "Metals Handbook". Ninth Edition, Vol 13, 1993.
- 9.- D. Summers "Manual de Química". Grupo Editorial Iberoamericano, México, 1983.
- 10.- M. Pourbaix "Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25 °C". Edit. Gauthiers-Villars, Paris 1963.
- 11.- National Association of Corrosion Engineers (NACE), "Corrosion Basic, An Introduction". USA, 1984.
- 12.- M. G. Fontana "Corrosion Engineering". Third edition, McGraw Hill International (1987).
- 13.- R. D. Brown and M. P. Georhegan "The corrosion of concrete marine structures : the present situation". STP 818, 1983.
- 14.- ACI SP-102 "Corrosion of reinforcement in concrete", 1982.
- 15.- E. F. Gundaker, "Corrosion monitoring and protection for infrastructure projects", 2nd Latin American Region Corrosion Congress, NACE, 1996.
- 16.- IMCYC, "Properties of Concrete". Third Edition, 1992.
- 17.- ASTM C 150 "Specification for Portland Cement", 1986.
- 18.- R. H. Bogue and W. Lerch "Hydration of Portland cement compounds". *Industrial and Engineering Chemistry* V. 26, No. 8, 1993.
- 19.- Cytel, "Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado". Brasil, 1997.
- 20.- P. Schiessl "Corrosion of concrete steel". Report of commite Thecnical 60-CSC. RILEM, 1988.
- 21.- S. Feliú y C. Andrade "Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras". Acor, Madrid, 1989.
- 22.- K. Kobayashi and Y. Uno "Influence of alcali on carbonation of concrete. Part I. Preliminary tests with mortar specimens". *Cement and Concrete Research*, Vol. 19, 1989, pp. 821-826.
- 23.- N. Fattuhi "Concrete carbonation as influenced by curing regime". *Cement and Concrete Research*, V. 18, pp. 426-430, 1988.
- 24.- D. Ho and R. Lewis "Carbonation of concret and its prediction". *Cement and Concrete Research*, V. 17, pp. 489-504, 1987.
- 25.- K. Suzuki, T. Nishikawa and S. Ito "Formation and carbonation of C-S-H in water". *Cement and Concrete Research*, V. 15, pp. 213-224, 1985.
- 26.- R. Blenkinsop, B. Currel, H. Midgley and J. Parsonage "The carbonation of high alumina cement, Part I". *Cement and Concrete Research*, V. 15, pp. 276-284, 1985.
- 27.- R. Blenkinsop, B. Currel, H. Midgley and J. Parsonage "The carbonation of high alumina cement, Part II". *Cement and Concrete Research*, V. 15, pp. 385-390, 1985.
- 28.- I. Alcocer "Carbonatación en estructuras de concreto". Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1994.
- 29.- A. Rodríguez "Carbonatación en concreto armado : efecto del medio de curado y exposición en diferentes ambientes en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo". Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1995.
- 30.- O. Rodríguez " Degradación de estructuras de concreto en edificios de Ciudad Universitaria". Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1996.
- 31.- M. Alonso, C. Andrade and J. A. González " Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types". *Cement and Concrete Research*, V. 8, pp. 687-698, 1988.

- 32.- J. A. González, C. Andrade and M. L. Escudero "Corrosión de las armaduras por carbonatación del hormigón". Rev. Iber. Corros. y Prot., Vol. XV, No. 4, 1984.
- 33.- F. M. Lea "The chemistry of cement and concrete". Chemical Publishing Company, 3a. Edición, New York, 1971.
- 34.- K. Tuutti "Corrosion of steel in concrete". Report 4.82, The Swedish Cement and Concrete Association, Stockholm, 1982.
- 35.- J. Crank "The mathematics of diffusion". 2a. edición, Oxford Science Publication, 1986.
- 36.- A. Molina, C. Andrade, M. Alonso and J. A. González "Factores controlantes de la velocidad de corrosión de las armaduras embebidas en morteros de cemento". Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia, Vol 8, No. 2, 1985.
- 37.- N. R. Buenfeld and J. B. Newman, Cement and concrete Research, Vol. 16, pp. 511-524, 1986.
- 38.- S. G. McKenzie "Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete". Corrosion Prevention and Control, pp. 11-17, 1987.
- 39.- I. L. Hansson and C. M. Hansson "Electrical resistivity measurements of Portland cement based materials". Cement and Concrete Research, Vol. 13, pp. 675-683, 1983.
- 40.- D. John, P. Searson and J. Dawson "Use the impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions". British Corrosion Journal, Vol. 16, No 2, p. 102-106.
- 41.- J. Carpio y J. C. Orellan "Efectividad de la sílica y de la ceniza volante contra la corrosión ocasionada por el ion cloruro" Primer simposium estatal sobre investigación científica y desarrollo tecnológico, 1996, UAC.
- 42.- E. Gómez "LA CIENCIA Y LOS MODELOS" Construcción y Tecnología, IMCYC, CI, No. 63, 1993.
- 43.- O. Alvarado "Modelación de la penetración del ion cloruro en el concreto expuesto a ambientes marinos mediante un mecanismo difusivo". Tesis de Maestría, I.T.V., 1998.
- 44.- S. Nakamura "MÉTODOS NUMÉRICOS APLICADOS CON SOFTWARE Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana S.A., 1992.
- 45.- R. West and W. Hime "Chloride profiles in salty concrete", Materials Performance, Vol. 24 No. 7, 1985, pp. 29-36.
- 46.- ASTM-C-876-91. "Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete". Philadelphia, U.S.A., 1992.
- 47.- R. F. Stratful, American Highway Research. Record, No. 433, 12, 1993.
- 48.- P. R. Vassie, Transport and Road Research Laboratory, Report 953, 1978.
- 49.- C. I. Page and K. W. Treadaway "Aspects of electrochemistry of steel in concrete". Nature, Vol. 297, No. 13, pp. 109-118, 1982.
- 50.- H. G. Wheat and Z. Eleizer "Some Electrochemical Aspects of Corrosion of Steel in Concrete". Corrosion NACE, Vol. 41, No. 11, pp. 640-645, 1985.
- 51.- N. S. Rengaswamy, T. M. Balasubramanian, N. Saraswati and R. Saraswathi "Monitoring of reinforcement corrosion by potential measurements". Ferrocement Corrosion, Proceedings of the International Correspondance Symposium, Bangkok, Thailandia, pp. 31-52, 1987.
- 52.- R. K. Dhir, M. R. Jones and M. J. McCarthy "Qualifying chloride-induced corrosion from half-cell potential". Cement and Concrete Research. Vol. 23, pp. 1443-1454, 1993.
- 53.- J. A. González, E. Ramírez, A. Bautista and S. Feliú "The behavior of pre-rusted steel in concrete". Cement and Concrete Research, Vol 26, No. 3, pp. 501-511, 1996.
- 54.- K. R. Gowers and S. G. Millard "On-site linear polarization resistance mapping of reinforced concrete structures". Corrosion Science, Vol. 35, Nos. 5-8, pp. 1593-1600, 1993.
- 55.- P. S. Mangat and B. T. Molloy "Factors influencing chloride corrosion of reinforcement in concrete". Materials and Structures, Vol 25, pp. 404-411, 1992.
- 56.- C. Andrade, I. R. Maribona, S. Feliú Jr., J. A. González and S. Feliú "The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements". Corrosion Science, Vol. 33 No. 2, pp. 237-249, 1992.
- 57.- B. B. Hope, J. A. Page and A. K. Ip "Corrosion of steel in concrete". Cement and Concrete Research, V16, pp 771-781, 1986.
- 58.- D. A. Eden, D. G. John, J. L. Dawson and P. E. Langford "Corrosion measurements on reinforcing steel and monitoring of concrete structures". Corrosion 87, Paper, No. 136, 1987.
- 59.- I. Rodríguez-Maribona, J. J. Carpio and A. Raharinaivo "Electrochemical behavior of concrete reinforcing steel under cathodic polarization : comparison of some test procedures". Materials Structure / Matériaux et Constructions, Vol. 24 pp. 100-105, 1991.

- 60.- J. A. Beavers, N. G. Thompson and D. C. Silverman "Corrosion engineering applications of electrochemical techniques : Laboratory testing". Corrosion 93, NACE, Paper No. 348.
- 61.- A. Sagüés "Corrosion measurement techniques for steel in concrete". Corrosion 93, NACE, Paper No. 353.
- 62.- J. Avila-Mendoza, U. Cano and J. M. Flores, "Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete", Corrosion Vol. 50, No. 11, 879-885, 1994.
- 63.- G. Baronio, M. Berra, L. Bertolini and T. Pastore "Steel corrosion monitoring in normal and total-lightweigh concretes exposed to chloride and sulphate solutions. Part I : Potential measurements" Cement and Concrete Research V. 26, N°5, pp. 683-689, 1996.
- 64.- G. Baronio, M. Berra, L. Bertolini and T. Pastore "Steel corrosion monitoring in normal and total-lightweigh cocncretes exposed to chloride and sulphate solutions. Part II : Polarization Resistance Measurements". Cement and Concrete Research V. 26, n°5, pp. 691-696, 1996.
- 65.- J. A. González, Cement and Concrete Research, V. 26, No. 3, pp. 501-511, 1996.
- 66.- S. Feliú, J. A. González, S. Feliú Jr. and C. Andrade "Confinement of the electrical signal for in situ measurements of poalrization resistance in reinforced concrete". ACI Materials Journal, pp. 457-460, 1990.
- 67.- L. Ortega, M. García and J. Rodríguez "Aplicabilidad de la medida de la velocidad de corrosión de las armaduras en la auscultación de forjados construidos con cemento aluminoso". Informes de la Construcción, Vol. 44, No. 422, 1992.
- 68.- S. Feliú, J. A. González and C. Andrade, C. "Errors in the site measurements of rebar corrosion rate due to a lack of confinement". Symposium on the Rehabilitation of Concrete Bridges Exposed to Aggressive Environment , Minnesota USA, 1993.
- 69.- J. P. Broomfield, J. Rodríguez, L. M. Ortega and A. García "Corrosion rate and life prediction for reinforced concrete structures". Structural faults and Repairs Symposium, Edinburgh, Scotland, 1993.
- 70.- G. W. Walter "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals". Corrosion Science, Vol. 26, no. 9, pp. 681-703, 1986.
- 71.- F. Mansfeld, H. Shih, H. Greene and C. Tsai "Analysis of EIS data for common corrosion processes". ASTM STP 1188. Pp. 37-53, 1993.
- 72.- K. Hladki, L. M. Callow and J. L. Dawson "Corrosion rates from impedance measurements : an introduction". British Corrosion Journal, Vol. 15, No. 1, pp. 20-25, 1980.
- 73.- D. John, P.C. Searson and J. L. Dawson "Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions", British Corrosion Journal, Vol. 16, No. 2, pp. 102-106, 1981.
- 74.- B. Hope, J. A. Page and A. Ip "Corrosion rates of steel in concrete". Cement and Concrete Research, Vol. 16, pp. 771-781, 1986.
- 75.- F. Wenger, J. Galland and L. Lemoine "Application of electrochemical impedance measurements to the monitoring of corrosion of reinforced concrete structures in marine environment". EUROCOR '87, Karlsruhe, Germany, 1987.
- 76.- K. K. Sagoe-Crentsil, F. P. Glasser and J. T. Irvine "Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy" . British Corrosion Journal, Vol. 27, No. 2, pp. 113-118, 1992.
- 77.- C. Andrade, L. Soler, C. Alonso, X. Nóvoa and Keddám. "The importance of geometrical considerations in the measurements of steel corrosion in concrete by means of AC impedance". Corrosion Science, Vol. 37, no. 12, pp. 2013-2023, 1995.
- 78.- K. Matsuoka, H. Kihira and T. Murata "Monitoring of corrosion of reinforcing bar in concrete". Proceedings of the Corrosion/87. Symposium on corrosion of metals in concrete. NACE UNIT committee T-3K.
- 79.- C. J. Newton and J. M. Sykes, Corrosion Science, Vol. 28, p.p. 1051, 1988.
- 80.- S. Feliú, J. A. González and C. Andrade, Corrosion Science, Vol. pp. 961-970, 1986.
- 81.- B. A. Boukamp "Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS)" , Second Edition, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1989.
- 82.- D. Johnson "ZVIEW", Scriber Associates Inc., 1996.
- 83.- Comunicación personal. Vilche, J. "Curso de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica", U.A.M.I., 29 y 30 de noviembre-1-3 de diciembre de 1992
- 84.- D. D. McDonald "Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy", Corrosion, Vol. 46, No. 3, pp. 229-242, 1990.
- 85.- NOM-C-83-88 "Determinación de la resistencia a la compresión de cilindros de concreto", 1988. (91)

- 86.- NOM-C-77-87 "Agregados para concreto. Análisis granulométrico. Método de prueba", 1987.
- 87.- ACI 211.1 "Recommended Practice for Selecting Proportions for Normal and Heavyweight Concrete".
- 88.- NOM-C-159-85.- "Concreto. Elaboración y curado en el laboratorio de especímenes". 1985.
- 89.- K. Suzuki, T. Nishikawa, H. Ikenaga and S. Ito "Effect of NaCl or NaOH on the formation of C-S-H" Cement and Concrete Research, Vol. 16, pp. 333-340, 1986.
- 90.- M. Rasheedzaafa, S. Ehtesman and S. S. Al-Saadoun "Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete". Cement and Concrete Research, Vol. 21, pp. 77-794, 1991.
- 91.- P. Lambert, C. L. Page and N. Short "Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium silicate/sodium chloride/water". Cement and Concrete Research, Vol. 15 pp 675-680, 1995.
- 92.- A. K. Survanyashi, J. D. Scantlebury and S. B. Lyon "Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate". Cement and Concrete Research, Vol. 26, No 5, pp, 717-727, 1996.
- 93.- R. K. Dhir, M. A. El-Mohr and T. D. Dyer "Chloride binding in GGBS concrete". Cement and Concrete Research, Vol. 26, No 12, pp. 1767-1773, 1996.
- 94.- A. Xu and S. Chandra "A discussion of the paper, calculation of chloride diffusion coefficient in concrete from ionic migration measurements by C. Andrade". Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 2 pp. 375-379, 1994.
- 95.- H. Midgley and J. Ilston "The penetration of chlorides into hardened cement pastes". Cement and Concrete Research, Vol. 12, pp. 87-92, 1982.
- 96.- L. Bertsson and S. Chandra "Damage of concrete sleepers by calcium chloride". Cement and Concrete Research, Vol. 12, pp. 87-92, 1982.
- 97.- G. Gutiérrez and C. D. Winant. "Seasonal patterns of winds stress and wind stress curl over the Gulf of Mexico". Journal of Geophysical Research, Vol. 101, No. 8, pp. 127, 1996.
- 98.- N. R. Buenfeld and J. B. Newman "The development and stability of surface layers on concrete exposed to sea-water". Cement and Concrete Research, Vol. 16, pp. 721-732, 1986.
- 99.- N. R. Buenfeld and J. B. Newman, Mag. Concr. Res. Vol. 36, 1984 (citado en referencia 93).
- 100.- N. R. Buenfeld "Permeability of concrete in a marine environment" London University Ph. D. Thesis, 1984 (citado en referencia 93).
- 101.- C. J. Newton and J. M. Sykes "Effect of mix specification on corrosion of steel in mortars immersed in chloride solutions". British Corrosion Journal, Vol. 26, No 1, pp. 31-45, 1991.
- 102.- P. Castro, L. Maldonado and R. de Coss "Study of chloride diffusion as an agent in reinforced concrete for a tropical marine environment". Corrosion Science, Vol. 35, pp. 1557-1562, 1993.
- 103.- T. Zhang and O. GjØrv "Diffusion behavior of chloride ions in concrete". Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 6, pp. 907-917, 1996.
- 104.- T. Pérez, O. Alvarado, J. J. Carpio y J. Genescá "Utilización de agregados de río en mezclas de concreto como una opción para reducir el ingreso de iones cloruro en obras civiles expuestas en medio marino", Latincorr 98, Symposium 3, S3-9, Cancún, México, 1998.
- 105.- P. S. Mangat and M. Garusamy "Chloride diffusion in steel fibre reinforced marine concrete", Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp. 385-396, 1997.
- 106.- L. Dhouibi, E. Triki, M. A. Boughdiri and A. Raharinaivo "Chloride effects on rebar corrosion in concrete: some laboratory experiments", 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress, LA 96058, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- 107.- S. H. Lin "Chloride Diffusion in a Porous Concrete Slab", Corrosion, Vol. 46, No. 12, pp. 964-967, 1990.
- 108.- P. Arora, B. N. Popov, B. Haran, M. Ramasubramanian, S. Popova and R. E. White "Corrosion initiation time of steel reinforcement in a chloride environment- A one dimensional solution", Corrosion Science, Vol. 39, No. 4, pp. 739-759, 1997.
- 109.- H. Castañeda, P. Castro, C. González and J. Genescá "Propuesta de un modelo de difusión de cloruros en las estructuras de concreto armado expuestas en la Península de Yucatán, México", 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress, LA 96045, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- 110.- G. K. Glass and N. R. Buenfeld "The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete", Corrosion Science, Vol. 39, No. 5, pp. 1001-1013, 1997.
- 111.- L. Hachini, C. Fiaud, E. Triki and A. Raharinaivo "Characterisation of steel/concrete interface by electrochemical impedance spectroscopy", British Corrosion Journal, Vol 29, No. 2, pp. 122-127, 1994.

- 112.- L. Dhouibi-Hachini, E. Triki, J. Grandet and A. Raharinaivo "Comparing the steel-concrete interface state and its electrochemical impedance", *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 2, pp.253-266, 1996.
- 113.- C. Andrade, L. Soler and X. R. Nóvoa "Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete" *Materials Science Forum*, Trans. Tech. Publications, Switzerland, Vols. 192-194, pp 843-856, 1995.
- 114.- P. Gu, Y. Fu, P. Xie and J. Beaudoin "Characterization of surface corrosion of reinforcing steel in cement paste by low frequency impedance spectroscopy". *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No 2, pp. 231-242, 1994.
- 115.- M. I. Jafar, J. L. Dawson and G. D. John "Electrochemical impedance and harmonic analysis measurements on steel in concrete". *Electrochemical impedance : Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188. J. R. Scully, D. C. Silverman and M. W. Kending, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 384-403, 1993.
- 116.- Norma ACL 318, E.U.
- 117.- Norma EH91, España.
- 118.- Norma CP 110, Inglaterra.
- 119.- Norma NS 3474, Noruega.
- 120.- K. Videm and R. Myrdal "Electrochemical behavior of steel in concrete and evaluation of the corrosion rate". *Corrosion*, Vol. 53, No 9, pp. 734-742. 1997.
- 121.- J. A. González, E. Otero, S. Feliu and W. López "Initial steps of corrosion in the steel/ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}$ system : the role of heterogeneities on the steel surface and oxygen supply". *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, pp. 33-40, 1993.
- 122.- K. P. Fisher, O. Bryhn and P. Aagaard "Corrosion of steel in concrete: some fundamental aspects of concrete with added silica". *Corrosion*, Vol. 40, No. 7, pp. 358-366, 1984.
- 123.- C. Andrade, P. Merino, X. R. Nóvoa and L. Soler "Passivation of reinforcing steel in concrete", *Materials Science Forum*, Vols. 192-194, Trans. Tech. Publications. Switzerland, pp. 843-856, 1995.

SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.

- 1.- Se sugiere realizar ensayos con cilindros de diferente espesor, con la finalidad de relacionar la influencia de esta variable con la disponibilidad de oxígeno y la acumulación de iones cloruro en la interfase acero-concreto sobre el periodo de inicio de la corrosión.
- 2.- Es recomendable caracterizar los compuestos de magnesio que se forman sobre el contorno de las probetas en contacto con el agua de mar, para conocer su efecto sobre la durabilidad del concreto.

APÉNDICE

Caracterización de los agregados y proporcionamiento de los concretos estudiados.

ANÁLISIS DE ARENA^{A1}.

Procedencia: Chablé, Tabasco.
 Tipo de agregado: arena de río.
 Peso de la muestra: 700 g.

| Tamaño de malla | | % retenido | % retenido acumulado | % acum. que pasa | Especificación ^{A2} |
|------------------|----------|------------|----------------------|------------------|------------------------------|
| Número | Ab. (mm) | | | | |
| 4 | 4.750 | 2 | 2 | 98 | 95-100 |
| 8 | 2.360 | 7 | 9 | 91 | 80-100 |
| 16 | 1.180 | 14 | 23 | 77 | 50-85 |
| 30 | 0.600 | 19 | 42 | 58 | 25-60 |
| 50 | 0.300 | 30 | 72 | 28 | 10-30 |
| 100 | 0.150 | 26 | 98 | 2 | 2-10 |
| 200 | 0.075 | 1 | | | |
| Charola | | 1 | | | |
| Módulo de Finura | | 2.46 | | | |

Humedad^{A3}: 1%.
 Absorción^{A4}: 0.6 % .
 Densidad: 2650 kg/m³.

ANÁLISIS DE GRAVA^{A1}.

Procedencia: Chablé, Tabasco.
 Tipo de agregado: grava de río.
 Peso de la muestra: 7 kg.

| Tamaño de malla | | % retenido | % retenido acumulado | % acum. que pasa | Especificación ^{A2} |
|-----------------|----------|------------|----------------------|------------------|------------------------------|
| Número | Ab. (mm) | | | | |
| 1/2" | 12.5 | 02 | 0 | 100 | 100 |
| 3/8" | 9.5 | 8 | 8 | 92 | 85-100 |
| 4 | 4.75 | 68 | 76 | 24 | 10-30 |
| 8 | 2.36 | 16 | 92 | 8 | 0-10 |
| 16 | 1.18 | 8 | 100 | 2 | 0-5 |

Tamaño máximo de agregado: 1/2" (12.5 mm).
 Humedad^{A3}: 1.3 %.
 Absorción^{A5}: 0.9 %.
 P.V.S.S.: 1485 kg/m³.
 Densidad: 2510 kg/m³.

Proporcionamiento de la mezcla con relación agua/cemento 0.6^{A6}.

Relación agua cemento: 0.6.

Cantidad de cemento : 350 kg/m³ de concreto. Cemento Portland Tipo I^{A7}.

Agregados de río.

Con esta información, se procede al cálculo del volumen de agua.

$$\text{Como } a/c = 0.6 \quad a = 0.6 * 350 \text{ kg/m}^3 = 210 \text{ kg/m}^3$$

El volumen del cemento se obtiene con su densidad, 3140 kg/m³ y los 350 kg considerados.

$$\text{Vol. Cemento} = 350 \text{ kg}/3140 \text{ kg/m}^3 = 0.111 \text{ m}^3$$

Contenido de agregado grueso.- De la tabla 6.3.6^{A8}, para un módulo de finura de 2.4 y un T.M.A. de 12.7 mm (1/2"), el volumen aproximado es de 0.59 %. Como tiene un P.V.S.S. de 1485 kg/m³ y una densidad de 2510 kg/m³, su volumen por m³ es:

$$\text{peso} = 1485 * 0.59 = 876.15 \text{ kg}$$

$$\text{vol. del agregado grueso} = 876.15/2510 = 0.349 \approx 0.35 \text{ m}^3$$

Para determinar el agregado fino, se suman todos los volúmenes de los materiales ya conocidos y el faltante para un metro cúbico será la cantidad del agregado fino. Su densidad es de 2650 kg/m³ y al multiplicarla por su volumen se obtiene su peso por m³ de concreto.

$$\text{Vol. del agua:} \quad 210/1000 = 0.210 \text{ m}^3$$

$$\text{Vol. del cemento:} \quad 350/3140 = 0.111 \text{ m}^3$$

$$\text{Vol. del agregado grueso:} \quad 876.15/2510 = 0.35 \text{ m}^3$$

$$\text{Vol. total de materiales conocidos:} \quad \Sigma = 0.671 \text{ m}^3$$

$$\text{Vol. del agregado fino:} \quad 1.000 - 0.671 = 0.329 \text{ m}^3$$

$$\text{Peso del agregado fino:} \quad 0.329 * 2650 = 871.85 \text{ kg}$$

La dosificación de la mezcla queda:

Cemento: 350 kg

Agua: 210 kg

Grava: 876.15 kg

Arena: 871.85 kg

Esta mezcla se debe corregir por humedad y absorción de los agregados.

Se procede al aumento de material por la cantidad de humedad que contienen.

$$\text{Agregado grueso (1.3 \% hum): } 876.15 * 1.013 = 887.95 \text{ kg}$$

$$\text{Agregado fino (1.0 \% hum): } 871.85 * 1.01 = 880.57 \text{ kg}$$

El agua de absorción no forma parte de la de mezclado y debe quedar excluida del ajuste de agua adicional.

$$210 - 876.15(0.013-0.009) - 871.85 (0.01-0.006) = 203.008 \text{ kg}$$

Los pesos estimados de mezclas para un metro cúbico de concreto son:

MEZCLA CORREGIDA.

| | |
|----------|-----------|
| Cemento: | 350 kg |
| Agua: | 203.01 kg |
| Grava: | 887.95 kg |
| Arena: | 880.57 kg |

Proporcionamiento de la mezcla con relación agua/cemento 0.46 ^{A6}.

Relación a/c = 0.46.

Agregados de río.

Se determinó diseñar una mezcla con revenimiento entre 5.00 y 7.5 por lo que la tabla No 6.3.3 ^{A8} para un concreto sin aire incluido un T.M.A. de 12.7 mm (½") se estima un contenido de agua de 208 litros. Para un metro cúbico de concreto.

Contenido de cemento.- De la relación a/c = 0.46, sustituyendo el contenido de agua y despejando c:

$$c = 208/0.46 = 452.17 \text{ kg}$$

Contenido de agregado grueso.- De la tabla 6.3.6 ^{A8}, para un módulo de finura de 2.4 y un T.M.A. de 12.7 mm (½"), el volumen aproximado es de 0.59%. Como tiene un P.V.S.S. de 1485 kg/m³ y una densidad 2510 kg/m³, su volumen por m³ será.

$$\text{Peso } 0.59 \cdot 1485 = 876.15 \text{ kg}$$

$$\text{Vol. del agregado grueso} = 876.15 / 2510 = 0.349 \approx 0.35 \text{ m}^3$$

Para determinar el agregado fino se suman los volúmenes de los materiales ya conocidos y el faltante para un metro cúbico será la cantidad de agregado fino. Como su densidad es de 2.65, al multiplicarlo por su volumen se obtiene su peso por m³ de concreto.

$$\text{Vol. de agua:} \quad 208/1000 = 0.208 \text{ m}^3$$

$$\text{Vol. de cemento:} \quad 452.17/2510 = 0.180 \text{ m}^3$$

$$\text{Vol. de agregado grueso:} \quad 876.15/2510 = 0.350 \text{ m}^3$$

$$\text{Vol. total de materiales conocidos:} \quad \Sigma = 0.699 \text{ m}^3$$

$$\text{Vol. de agregado fino:} \quad 1.00 - 0.699 = 0.301 \text{ m}^3$$

$$\text{Peso del agregado fino} = 0.301 \cdot 2650 = 797.65 \text{ kg}$$

La dosificación de la mezcla queda:

Cemento: 452.17 kg

Agua: 208 kg

Grava: 876.15 kg

Arena: 798 kg

Esta mezcla se debe corregir por humedad y absorción de los agregados.

Se procede al aumento de material por la cantidad de humedad que contienen.

$$\text{Agregado grueso (1.3 \% hum): } 876.15 \cdot 1.013 = 887.95 \text{ kg}$$

$$\text{Agregado fino: (1.0\% hum) : } 798 \cdot 1.01 = 805.98 \text{ kg}$$

El agua de absorción no forma parte de la de mezclado y debe quedar excluido del ajuste de agua adicional.

$$208 - 876.15(0.013-0.009) - 798(0.01 - 0.006) = 201.30 \text{ kg}$$

Los pesos estimados de mezclas para un metro cúbico de concreto son:

MEZCLA CORREGIDA

Cemento: 452.17 kg
Agua: 201.30 kg
Grava: 887.95 kg
Arena: 805.98 kg

- A1.- NOM C-77-87 "Agregados para concreto. Análisis granulométrico. Método de prueba".
- A2.- NOM-C-111-88 "Concreto. Agregados. Especificaciones".
- A3.- NOM-C-166-83 "Agregados. Contenido total de humedad por secado. Método de prueba".
- A4.- NOM-C-165-84 "Agregados. Determinación de la masa específica y absorción de agua del agregado fino"
- A5.- NOM-C-164-86 "Agregados. Determinación de la masa específica y absorción de agua del agregado grueso"
- A6.- Comité ACI 211.1 "Recommended Practice for selecting proportions for normal and heavyweigh concrete".
- A7.- NOM-C-1-80 "Cemento Portland".
- A8.- IMCyC " Proporcionamiento de mezclas. Concreto normal, pesado y masivo ACI 211.1" 1993.