

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**INFLUENCIA DEL DETERIORO POR CORROSIÓN DEL
ACERO SOBRE LA REALCALINIZACIÓN DEL CONCRETO
REFORZADO CARBONATADO**

POR:

JOSÉ CÉSAR AGUILAR VILLARREAL

TESIS

**En opción al grado de MAESTRO EN CIENCIAS con Orientación en
Materiales de Construcción.**

Director de Tesis: Dr. Gerardo Fajardo San Miguel

Octubre 2013



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Oficio SDEPI-346-2013

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que el **ING. JOSÉ CÉSAR AGUILAR VILLARREAL**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución. De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 2 de octubre del 2013



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

C.c.p. Archivo.
Rtp.

Av. Universidad S/N Cd. Universitaria Apdo. Postal 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tels.: (81)83294000 ext. 7216, 14424400 ext. 4447 y 4448
www.ingenieriacivil.uanl.mx





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIME

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Apodaca, Nuevo León a 03 de Octubre del 2013.

DR. PEDRO LEOBARDO VALDEZ TAMEZ
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
PRESENTE

Estimado Dr. Valdez,

En relación a su oficio en el que me informa que fui designado Evaluador de la Tesis: "Influencia del Deterioro por Corrosión del Acero sobre la Realcalinización del Concreto Reforzado Carbonatado", que presenta el Sr. José César Aguilar Villarreal, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, me permito informar a usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis dictaminó que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que consideren pertinente.

Atentamente

Apodaca, N.L., a 03 de Octubre del 2013

Dra. Citlalli Gaona Tiburcio
Coord. Dpto. Mat. y Estr. Aeroespaciales
FIME-CIIIA
EVALUADOR

Carretera a Salinas Victoria Km. 2.3.
Apodaca, Nuevo Leon, Mexico.
Conm.: 83 29 4020 ext 2201, www.fime.uanl.mx/ciia



TESIS:

Influencia del Deterioro por Corrosión del Acero sobre la Realcalinización del Concreto Reforzado Carbonatado.

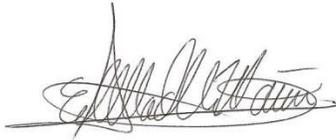
ANALISIS CRITICO Y COMENTARIOS PARTICULARES

El trabajo documental y experimental realizado es muy interesante, actual y pertinente a la problemática actual en torno a las estructuras de concreto reforzado y su deterioro por corrosión.

Los objetivos son claros y muestran congruencia con la metodología establecida y los resultados obtenidos.

El impacto científico – tecnológico es considerable, tomando en cuenta que las pérdidas y gastos típicos a causa de este deterioro son sumamente elevados.

La estructura general, presentación y uso del lenguaje son de la calidad esperada para un trabajo de este nivel.



Dra. Citlalli Gaona Tiburcio
EVALUADORA



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Por este conducto se **APRUEBA** la tesis “**Influencia del deterioro por corrosión del acero sobre la realcalinización del concreto reforzado carbonatado**”, que presenta el Ing. José César Aguilar Villarreal, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, lo anterior después de ver leído, evaluado y constatado la calidad y los cambios sugeridos a la tesis.

Se extiende la presente para los fines que al interesado convengan.

ATENTAMENTE

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

Cd. Universitaria, a 2 de octubre de 2013.

Dr. Pedro L. Valdez Tamez

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

Evaluador de la Tesis



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DR. PEDRO LEOBARDO VALDEZ TAMEZ
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL - UANL
PRESENTE

Estimado Dr. Valdez,

En relación a su oficio en el que me informa que fui designado DIRECTOR DE LA TESIS "INFLUENCIA DEL DETERIORO POR CORROSIÓN DEL ACERO SOBRE LA REALCALINIZACIÓN DEL CONCRETO REFORZADO CARBONATADO", que presenta el **Ing. JOSÉ CÉSAR AGUILAR VILLARREAL**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Materiales de Construcción, me permito informar a usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis dictaminó que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que consideren pertinente.

Atentamente
"ALERE FLAMMAN VERITATIS"
Cd. Universitaria, 3 de octubre de 2013.

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
DIRECTOR DE LA TESIS

DEDICATORIA

A Dios

Gracias por brindarme la salud para alcanzar mis metas y por tu infinito amor hacia mí, en ti y hacia ti este trabajo.

A mis Padres

José y Thelma

“Que siempre los tengo presente, porque es imposible olvidar tanto amor, los amo *con toda el alma*”

AGRADECIMIENTOS

“La memoria del corazón se llama agradecimiento”

Lao-Tsé

Agradecimientos.

Tanto que agradecerles padres, **Sr. Ing. José Aguilar Martínez** y **Sra. Lic.Enf. Thelma Graciela Villarreal de Aguilar**, gracias por su amor hacia mí, por sus enseñanzas, sus consejos, por su comprensión, por inculcarme valores como el respeto, la honradez, la humildad y el trabajo digno. Por su gran apoyo moral y económico para sacar adelante esta meta, sin ustedes no habría sido posible.

A mis hermanas MII. Arlethe Yarí Aguilar Villarreal y Lic. Yitzel Ileana Aguilar Villarreal, por compartir su cariño y alegría conmigo, por toda su ayuda en la realización de este trabajo. Porque para cada uno, la vida nos llevará por distintos caminos, sin embargo, siempre tratar de estar unidos, como nos enseñaron nuestros padres, ustedes siempre estarán en mi corazón, las quiero mucho.

A mis compañeros Myrna Guevara, Eric Sánchez, Ricardo de León, Rogelio Soto, Dulce Cruz, Ulises De los Santos, Francisco Vázquez, Bonifacio Manrique y Armando Escobar, gracias por su amistad, por todas las experiencias compartidas durante este tiempo y por su ayuda durante la experimentación, sin duda me llevo amistades de por vida.

Especial agradecimiento a Myrna y Eric, por sus atenciones y ayuda cuando estaba operado de la vista.

A mi asesor de tesis, el Dr. Gerardo Fajardo San Miguel, por su apoyo y por la acertada dirección de esta investigación. Así como a mis revisores/sinodales, el Dr. Pedro Valdez Tamez y la Dra. Citlalli Gaona Tiburcio, porque con sus sugerencias, comentarios y correcciones, ayudaron a enriquecer este trabajo.

Especialmente se agradecen los apoyos otorgados para el desarrollo de esta tesis a los proyectos CONACYT Ciencia Básica CB-2007/82464 y PAICYT CA1499-07. De igual forma, se agradece la beca otorgada durante la realización de mi formación como maestro en ciencias por del CONACYT.

A los Dr. Gerardo Fajardo San Miguel/Dr. José Manuel Mendoza Rangel, por las facilidades mostradas para desarrollar gran parte de la experimentación en el Laboratorio de Materiales de Construcción, así como al Dr. Alejandro Durán Herrera, a cargo del Laboratorio de Tecnología del Concreto, por su apoyo respecto a tiempos y disponibilidad de equipos, de la misma forma al personal técnico de ambos laboratorios, que están ubicados en el Instituto de Ingeniería Civil de la UANL.

Al Dr. Facundo Almeraya Calderón, por su ayuda en facilitar el equipo de medición de corrosión, en el Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica de la UANL.

Singular agradecimiento a la Dra. Dora Irma Martínez Delgado, por su apoyo para utilizar el equipo de medición de corrosión en el laboratorio de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL, así también al Ing. David Landeros Garza, por la capacitación del mismo y su amistad.

A cada una de los catedráticos que fueron parte de mi formación durante esta etapa de mi vida profesional.

A la Lic. María de Jesús Puente, encargada de la biblioteca del IIC-UANL, por facilitar la consulta de referencia bibliográfica.

RESUMEN

Resumen.

En nuestro país existen un porcentaje alto de estructuras de concreto reforzado que presentan problemas de corrosión por carbonatación debido a la inevitable presencia de CO₂ en el aire que se encuentra en contacto con las estructuras, disminuyendo su vida útil.

En este sentido, se presenta la necesidad de intervención con el fin de disminuir o mitigar el deterioro de la estructura. Se promueve la aplicación de técnicas no convencionales y no destructivas de reparación, dentro de las cuales se encuentran las electroquímicas. Estas están basadas en la aplicación de un campo eléctrico en el sistemas acero-concreto, generando mecanismos eléctricos, físicos y químicos, que se asocian e involucran entre sí, para lograr la disminución de la cinética de degradación de la armadura.

La realcalinización electroquímica (RAE) surge como técnica capaz de regresar en el concreto esa alcalinidad pérdida durante la carbonatación. Hace que la armadura se repase (aumentando el pH del concreto), disminuyendo su velocidad de corrosión. La aplicación se considera de carácter temporal, ya que el tratamiento puede hacerse desde los 3 hasta los 21 días, [Broomfield, 1997], para esto se aplica un campo eléctrico formando una celda electroquímica con un metal inerte (noble) (ánodo) y el acero (cátodo) y un electrolito básico (un valor de pH alto).

El presente trabajo de investigación aborda el estudio de la realcalinización enfocado a determinar la eficacia de la técnica respecto a la degradación del acero, se evaluó la influencia que tiene el deterioro del acero en la técnica de RAE en términos de repasivación de la armadura por recuperación del pH del concreto, en función de sus pérdidas de material y realizando caracterización electroquímica al acero (Ecorr (media celda), icorr (RPL) y resistividad eléctrica (EIE)). Se realizaron dos mezcla de concreto, una con relación a/c de 0.50 y la otra de 0.65, utilizando cemento CPC-30R. El concreto fue curado durante 7 días y carbonatado totalmente.

Cada mezcla se dividió en tres niveles de corrosión, incipiente o bajo, moderado y alto, de acuerdo a su pérdida de masa; para proceder posteriormente a aplicar la realcalinización electroquímica, utilizando una solución de Na_2CO_3 como electrolito, a una concentración de 1M. Se obtuvieron valores de pH superiores a 10 en todos los niveles propuestos a 21 días de tratamiento. Se realizó el seguimiento de la despolarización por 30 días, re-exponiéndolos a un ambiente rico en CO_2 , obteniendo valores de potencial más positivos, del orden de -200 mV (vs ECS). Se disminuyó la velocidad de corrosión a niveles de moderada e inclusive baja, y los valores de resistividad de los concretos aumentaron.

Palabras clave: realcalinización electroquímica, concreto reforzado, carbonatación, durabilidad.

ÍNDICE GENERAL

Índice General.

INTRODUCCIÓN GENERAL 31

CAPÍTULO 1. Generalidades..... 39

1.1 El concreto como material de construcción..... 40

 1.1.1 Durabilidad de estructuras de concreto reforzado. 41

1.2 Naturaleza del concreto. 42

 1.2.1 Naturaleza porosa del concreto..... 42

 1.2.2 Naturaleza alcalina del concreto. 44

1.3 Corrosión del acero de refuerzo en el concreto. 46

 1.3.1 Pasividad del acero embebido en concreto. 50

1.4 Tipos de corrosión. 51

 1.4.1 Corrosión en el concreto reforzado por carbonatación. 51

 1.4.1.1 Penetración de la carbonatación. 53

 1.4.1.2 Factores que influyen en la velocidad de carbonatación. 54

 1.4.1.3 Humedad..... 55

 1.4.1.4 Concentración de CO₂ 56

 1.4.1.5 Temperatura..... 57

 1.4.1.6 Influencia de los parámetros relativos al concreto..... 57

 1.4.1.7 Velocidad de corrosión del concreto reforzado carbonatado..... 58

 1.4.1.8 Medida de la profundidad de carbonatación..... 59

 1.4.2 Concreto carbonatado y contaminado por cloruros 61

 1.4.3 Corrosión por cloruros..... 62

1.5 Detección y evaluación del estado de corrosión en estructuras de concreto reforzado carbonatado..... 63

 1.5.1 Potencial de corrosión..... 64

 1.5.2 Velocidad de corrosión 65

 1.5.3 Medición de la resistividad del concreto. 68

1.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	70
1.6 Métodos gravimétricos: Pérdidas de masa.....	72
1.7 Prevención y rehabilitación de estructuras de concreto reforzado dañadas por la corrosión.	73
1.7.1 Métodos convencionales.....	73
1.7.2 Métodos no convencionales.....	75
1.7.2.1 Protección catódica.....	77
1.7.2.2 Extracción electroquímica de cloruros	77
1.7.2.3 Realcalinización electroquímica.....	78
1.8 Predicción de la vida útil en las estructuras de concreto reforzado	80
1.8.1 Modelo de Tuutti.	81
1.8.2 Modelo de las siete etapas	82
CAPÍTULO 2. Antecedentes.....	86
2.1 Introducción	87
2.2 Principio de la técnica de realcalinización electroquímica (RAE).	87
2.2.1 Electrolisis.	89
2.2.2 Electromigración.....	89
2.2.3 Electroósmosis	90
2.2.4 Absorción capilar.....	90
2.2.5 Difusión.	90
2.3 Variables que intervienen en la realcalinización del concreto carbonatado .91	
2.3.1 El cemento.	91
2.3.2 Recubrimiento.....	92
2.3.3 Grado de carbonatación.	92
2.3.4 Continuidad del acero.	93
2.3.5 Estado superficial del acero de refuerzo.	93
2.4 Criterios para evaluar su eficiencia.....	94
2.5 Efectos no deseados en la RAE.	95

2.5.1 La reacción álcali-agregado.....	95
2.5.2 Reducción de la adherencia entre el concreto y el acero.....	95
2.5.3 Fragilización del acero por absorción de hidrógeno.....	96
2.6 Niveles de corrosión.....	97
2.7 Estudios realizados previamente.....	98
2.8 Aporte de la investigación.....	106
2.8.1 Justificación.....	106
2.8.2 Hipótesis.....	107
2.9 Objetivos.....	108
2.9.1 General:.....	108
2.9.2 Específicos:.....	108
CAPÍTULO 3. Metodología experimental.....	109
3.1 Desarrollo de la experimentación.....	110
3.1.1 Diseño de experimentos.....	110
3.1.2 Desarrollo experimental.....	111
3.2 Descripción de los materiales utilizados.....	111
3.2.1 Cementante.....	111
3.2.1.1 Análisis químico del cemento.....	112
3.2.2 Agregados.....	113
3.2.3 Acero de refuerzo.....	114
3.2.4 Aditivo.....	115
3.2.5 Diseño de mezcla de concreto.....	115
3.2.5.1 Concreto en estado fresco.....	116
3.3 Fabricación de probetas.....	118
3.3.1 Geometría de la probeta.....	118
3.3.2 Preparación del acero.....	119
3.3.3 Colado de las probetas.....	120
3.3.4 Curado de las probetas.....	120

3.3.5 Pre-acondicionamiento de probetas.....	120
3.4 Exposición a ambientes acelerados.....	121
3.4.1 Inducción y monitoreo de la carbonatación acelerada.....	121
3.4.2 Inducción de la corrosión.....	122
3.4.2.1 Niveles de corrosión.....	124
3.4.3 Realcalinización.....	125
3.5 Técnicas experimentales de monitoreo y caracterización.....	126
3.5.1 Ensayes destructivos.....	127
3.5.1.1 Resistencia a la compresión.....	127
3.5.1.2 Profundidad de carbonatación.....	127
3.5.1.3 Medidas de pH.....	128
3.5.2 Pruebas semi-destructivas.....	130
3.5.2.1 Medición del potencial de corrosión.....	130
3.5.2.2 Medición de la intensidad de corriente de corrosión.....	131
3.5.2.3 Medición de la resistividad eléctrica del concreto.....	133
3.6. Pérdidas de masa: método gravimétrico.....	134
CAPÍTULO 4. Resultados.....	136
4.1 Concreto en estado endurecido.....	137
4.1.1 Resistencia a compresión.....	137
4.2 Inducción de la carbonatación acelerada.....	139
4.2.1 Inspección visual del avance de carbonatación.....	139
4.2.2 Avance de la profundidad de carbonatación.....	141
4.2.3 Medición de pH del concreto.....	142
4.3 Inducción de la corrosión.....	144
4.3.1 Inspección visual de la pérdida de masa del acero.....	144
4.3.2 Pérdida de masa del acero.....	146
4.3.3 Seguimiento electroquímico del estado de corrosión del acero.....	147
4.3.3.1 Medición de potenciales de corrosión.....	147

4.3.3.2 Velocidad de corrosión	148
4.3.3.3 Resistividad eléctrica del concreto.	149
4.3.4 Relación entre icorr medida por Rp (calculada por Stern y Gary) y medida por pérdida de masa (calculada por la ley de Faraday).....	150
4.3.5 Seguimiento del pH del concreto durante la ind. de la corrosión.	152
4.4 Realcalinización.....	154
4.4.1 Inspección visual para la RAE en los tres niveles de corrosión.	154
4.4.2 Realcalinización aplicada a diferentes niveles de corrosión del acero de refuerzo.	156
4.4.2.1 Medición de potenciales del acero.....	156
4.4.2.2 Resistividad eléctrica del concreto.	157
4.4.3 Medición del pH del concreto realcalinizado para los tres niveles de corrosión.	158
4.5 Re-carbonatación.	161
4.5.1 Inspección visual en la re-carbonatación.	161
4.5.2 Caracterización electroquímica durante la re-carbonatación de los tres niveles de corrosión.	163
4.5.2.1 Seguimiento del potencial del acero.	163
4.5.2.2 Seguimiento de la velocidad de corrosión.	164
4.5.2.3 Seguimiento de la resistividad	165
4.5.3 Medición del pH del concreto en la etapa de re-carbonatación.....	166
 CAPÍTULO 5. Discusión de resultados	 168
5.1 Medidas de pH en el concreto y su relación con parámetros involucrados en la RAE.....	169
5.1.1 Relación del pH del concreto superficial y el anolito.....	169
5.1.2 Evolución del pH en el concreto en función de la carga aplicada (a nivel del acero).....	171

5.1.3 Pérdida de masa y su relación con el valor de pH del concreto en la zona del acero, durante la aplicación de la RAE.	172
5.1.4 Efecto de la RAE sobre el incremento en la pérdida de masa y su influencia en el valor de pH en la zona del acero.	174
5.1.5 Valores de pH en la diversas etapas experimentales.	176
5.2 Influencia de la RAE sobre la pérdida de masa.	180
5.3 Parámetros electroquímicos como indicadores del tratamiento de RAE....	182
5.4 Análisis estadístico.....	194
 CONCLUSIONES	 195
 RECOMENDACIONES	 199
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 201

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Índice de figuras.**INTRODUCCIÓN GENERAL.**

Figura	Descripción	Página
1	Evolución de los costos de una intervención respecto a la fase del proceso constructivo en que se aplica [Figueiredo, 2005].	34

CAPÍTULO 1. Generalidades.

Figura	Descripción	Página
1.1	Visualización simplificada de la red de poros del concreto [Moreno Pérez, 2005].	43
1.2	Elementos constituyentes de la celda de corrosión.	46
1.3	Mecanismo electroquímico de la corrosión en medio alcalino.	47
1.4	Productos de oxidación del hierro.	48
1.5	Diagrama de Pourbaix para el hierro a 25°C.	50
1.6	Aspecto de un concreto a) sin carbonatación y b) con carbonatación total al emplear la prueba de fenolftaleína.	53
1.7	Avance de carbonatación con diferentes porcentajes de humedad relativa, siendo 1) Concreto con relación a/c = 0.50 y 2) Concreto con relación a/c = 0.70, [Baron, 1992].	55
1.8	Representación esquemática de la velocidad de corrosión del concreto carbonatado en función de la resistividad del concreto [Alonso et al., 1994].	59
1.9	Cambio de color del indicador base fenolftaleína y umbral de corrosión [Broomfield, 2000].	61
1.10	Relación entre la humedad relativa y la velocidad de corrosión en mortero carbonatado con y sin presencia de cloruros (G.K. Glass, C.L Page, N.R. Short, "Factors affecting the corrosion of Steel in carbonated mortars", Corrosion science, 1991).	62
1.11	Representación esquemática de las medidas del potencial de circuito eléctrico.	64
1.12	Valores típicos de la velocidad de corrosión dependiendo del daño y de la humedad relativa. [Bertolini et al., 2004].	67
1.13	Circuito para las mediciones de la resistencia eléctrica.	68

1.14	Curva representativa de impedancia para el acero embebido en concreto [Hachini et al., 1994].	71
1.15	Esquema del funcionamiento de la extracción electroquímica de cloruros.	77
1.16	Principio de la realcalinización electroquímica.	79
1.17	Modelo de Tuutti.	81
1.18	Modelo de las siete etapas.	85

CAPÍTULO 2. Antecedentes

Figura	Descripción	Página
2.1	Esquema de realcalinización electroquímica.	89
2.2	Proceso y reacciones de la RAE.	91

CAPÍTULO 3. Metodología experimental.

Figura	Descripción	Página
3.1	Desarrollo de la experimentación.	110
3.2	Esquema del desarrollo de las etapas que se llevaron a cabo en esta investigación.	111
3.3	Granulometría del a) agregado fino y b) agregado grueso, de acuerdo a ASTM C 33.	113
3.4	Dimensiones de la probeta (a) vista de perfil y (b) vista superior, acotaciones en milímetros.	118
3.5	Acondicionamiento de la varillas (previo a colocarla en cimbra), acotaciones en milímetros.	119
3.6	a) Probetas dentro de la cámara. b) Control de CO ₂ , H.R y temperatura. c) Cámara de carbonatación acelerada.	121
3.7	Arreglo de la celda en la inducción de corrosión.	122
3.8	Arreglo de los circuitos.	123
3.9	Celda de la Realcalinización electroquímica.	125
3.10	Ensaye a compresión.	127
3.11	Ejemplificación de seguimiento de la profundidad de carbonatación.	128
3.12	Proceso para realizar la medición de pH.	129
3.13	Arreglo de tres electrodos para la medición de potenciales de	131

	corrosión.	
3.14	Medida de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, por medio de la interpretación del gráfico de Nyquist.	133
3.15	Acero expuesto (varilla lisa) ($\Phi = 3/8''$ y longitud = 5 cm) recuperado y limpiado de acuerdo a ASTM G-1-03.	134
3.16	Procedimiento para la limpieza del acero expuesto.	135

CAPÍTULO 4. Resultados

Figura	Descripción	Página
4.1	Desarrollo de la resistencia a la compresión del promedio de tres cilindros de concreto, de acuerdo a ASTM C 39.	137
4.2	Relación aproximada entre resistencia a compresión y relación agua-material cementante. [PCA, 2004].	138
4.3	Seguimiento de la profundidad de carbonatación contra el tiempo de exposición a carbonatación acelerada.	141
4.4	Medidas de pH del concreto en la inducción de carbonatación en la M1.	143
4.5	Medidas de pH del concreto en la inducción de carbonatación en la M2.	143
4.6	Pérdida de masa del acero (%) debido al proceso de corrosión acelerada.	146
4.7	Evolución del potencial de media celda (E_{corr}) durante el proceso de corrosión acelerada.	147
4.8	Seguimiento de la velocidad de corrosión, (i_{corr}) durante el proceso de corrosión acelerada.	148
4.9	Comportamiento de la resistividad eléctrica durante el proceso de corrosión acelerada.	149
4.10	Relación entre i_{corr} medida por R_p (calculada por Stern y Geary) y medida por pérdida de masa (calculada por la ley de Faraday) para M1.	151
4.11	Relación entre i_{corr} medida por R_p (calculada por Stern y Geary) y medida por pérdida de masa (calculada por la ley de Faraday) para M2.	151
4.12	Seguimiento de las medidas de pH contra tiempo de inducción de la corrosión en la M1.	153
4.13	Seguimiento de las medidas de pH contra tiempo de inducción	153

	de la corrosión en la M2.	
4.14	Potencial de electrodo durante el tratamiento de la realcalinización electroquímica.	156
4.15	Resistividad durante el tratamiento de la realcalinización electroquímica.	158
4.16	Seguimiento del potencial del acero, posterior a la realcalinización electroquímica.	163
4.17	Seguimiento de la velocidad de corrosión, posterior a la realcalinización electroquímica.	164
4.18	Seguimiento de la resistividad, posterior a la realcalinización electroquímica.	165

CAPÍTULO 5. Discusión de resultados.

Figura	Descripción	Página
5.1	Carga aplicada y su relación con el pH del concreto superficial y anolito, en la M1.	170
5.2	Carga aplicada y su relación con el pH del concreto superficial y anolito, en la M2.	170
5.3	Carga aplicada y su relación con el pH del concreto en la zona B (zona del acero).	171
5.4	Relación de la pérdida de masa antes y después de la RAE en % y el valor del pH del concreto a nivel del acero (zona B) a 21 días de RAE, en la M1.	173
5.5	Relación de la pérdida de masa antes y después de la RAE en % y el valor del pH del concreto a nivel del acero (zona B) a 21 días de RAE, en la M2.	173
5.6	Relación entre el incremento de pérdida de masa antes de RAE y después de la RECAR (g) y el pH en la zona del acero (zona B) a 21 días de RAE, en la M1.	175
5.7	Relación entre el incremento de pérdida de masa antes de RAE y después de la RECAR (g) y el pH en la zona del acero (zona B) a 21 días de RAE, en la M2.	175
5.8	Valores de pH en la diversas etapas experimentales de la M1.	177
5.9	Valores de pH en la diversas etapas experimentales de la M2.	177
5.10	Influencia de la realcalinización electroquímica sobre la pérdida de masa, para la M1.	181

5.11	Influencia de la realcalinización electroquímica sobre la pérdida de masa, para la M2.	181
5.12	Medidas electroquímicas para ambas mezclas en el N1.	185
5.13	Medidas electroquímicas para la M1 en el N2.	186
5.14	Medidas electroquímicas para la M2 en el N2.	187
5.15	Medidas electroquímicas para la M1 en el N3.	188
5.16	Medidas electroquímicas para la M2 en el N3.	189
5.17	Medidas del potencial del acero, para los tres niveles de corrosión.	190
5.18	Medidas de la velocidad de corrosión, para los tres niveles de corrosión.	191
5.19	Medidas de la resistividad del concreto, para los tres niveles de corrosión.	192

Índice de tablas.

INTRODUCCIÓN GENERAL.

Tabla	Descripción	Página
1	Reporte de daños en puentes en la Red Federal de Carretera [Secretaria de comunicaciones y transportes, Instituto Mexicano del Transporte, publicación técnica No. 292, 2006].	35

CAPÍTULO 1. Generalidades.

Tabla	Descripción	Página
1.1	Espesor de frente de carbonatación en función de la dosificación y de la relación a/c. [H.L. Moll, Uber die Korrosion von Stahl in Beton, Deutscher Ausschuss fur Stahlbeton, 1964].	57
1.2	Relación entre la profundidad de carbonatación y la resistencia a compresión a 28 días del concreto. [Garcés, 2008].	58
1.3	Condición de corrosión relativa a las medidas del potencial de media celda.	65
1.4	Criterio de interpretación de velocidad de corrosión. [Feliu et al., 1989].	67
1.5	Riesgo de corrosión proveniente de valores de resistividad.	69
1.6	Resumen de las técnicas electroquímicas.	76

CAPÍTULO 2. Antecedentes.

Tabla	Descripción	Página
2.1	Criterio de interpretación de velocidad de corrosión y su clasificación en niveles de corrosión. [Feliú et al., 1989].	97

CAPÍTULO 3. Metodología experimental.

Tabla	Descripción	Página
3.1	Análisis químico del cemento.	112
3.2	Caracterización física de los agregados.	114
3.3	Dosificación de las mezclas de concreto.	115
3.4	Pruebas realizadas al concreto en estado fresco para ambas mezclas.	117
3.5	Niveles de corrosión en las probetas de concreto reforzado.	124

CAPITULO 4. Resultados

Tabla	Descripción	Página
4.1	Inspección visual del estado de carbonatación de las probetas, aplicando la prueba de fenolftaleína.	140
4.2	Acero expuesto y recuperado, para diferentes días de inducción de la corrosión.	144
4.3	Inspección visual en probetas realcalinizadas en los tres niveles de corrosión.	155
4.4	Medidas de pH para los tres niveles de corrosión, durante la aplicación de la RAE.	160
4.5	Inspección visual de las probetas re-carbonatadas por 30 días, en los tres niveles de corrosión.	162
4.6	Medidas de pH para los tres niveles de RECAR en ambas mezclas.	167

CAPÍTULO 5. Discusión de resultados.

Tabla	Descripción	Página
5.1	Parámetros electroquímicos antes de RAE y después de RECAR.	192
5.2	Medidas de pH antes de RAE y después de RECAR.	193

NOMENCLATURA

Nomenclatura.

Abreviatura	Descripción
a/c.	Relación agua/cemento (cementante).
ACI.	American Concrete Institute.
ASTM.	American Society of Testing Materials.
CO ₂ .	Dióxido de carbono.
CS.	Concreto sano (sin carbonatar)
CT.	Concreto carbonatado.
f'c.	Resistencia especificada a la compresión del concreto.
G-42.	Grado a la fluencia del acero.
M1, M2.	Mezcla 1, mezcla 2
NACE.	National Association of Corrosion Engineers.
N1, N2, N3.	Niveles de corrosión.
NMX.	Normatividad Mexicana
ONNCCE.	Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación.
RAE.	Realcalinización electroquímica
RECAR.	Recarbonatación (Re-exposición a ambiente rico en CO ₂)
T.M.A.	Tamaño máximo del agregado.

INTRODUCCIÓN GENERAL

Introducción.

Una combinación armónica del concreto y el acero ha permitido que el concreto reforzado sea el material de construcción (civil) más utilizado en todo el mundo.

Las principales razones son:

- La alta capacidad portante que puede alcanzar esta dualidad (acero-concreto) al complementarse uno al otro,
- la multitud de formas arquitectónicas que puede brindar,
- su durabilidad, que hasta hace poco no se dudaba de su aceptable resistencia al intemperismo,
- además de que es un material relativamente de bajo costo.

Sin embargo, en el tiempo se han desarrollado los conocimientos para comprender al material, así como las técnicas para caracterizarlo. Lo anterior ha dejado claro que su desempeño a largo plazo y en condiciones de exposición agresivas puede verse comprometido. Una de estas técnicas de análisis es la microscopía electrónica de barrido, la cual ha demostrado que el concreto es un sólido que puede tener alta porosidad, lo cual es un inconveniente, puesto que en ciertas condiciones estará sometido al ataque físico o químico de elementos deletéreos presentes en el ambiente.

Son muchas las causas de deterioro de las estructuras de concreto reforzado, entre las más comunes: el ataque por sulfatos, reacciones álcali agregado, y la corrosión de las armaduras debido a la carbonatación y/o al ingreso de cloruros. La utilización de materiales de baja calidad, defectos de diseño, colocación, compactación y curado inadecuados, entre otros, son factores que pueden reducir la vida útil de las estructuras de concreto reforzado o forzar a la ejecución de intervenciones prematuras de alto costo asociado.

Dentro de las citadas manifestaciones patológicas, la corrosión de las armaduras dentro del concreto merece especial atención, debido a la frecuencia con que aparece, a su complejidad y a los costos asociados a la intervención de las estructuras afectadas por este fenómeno.

Evaluaciones realizadas por organizaciones y comités integrados por especialistas en corrosión y protección de armaduras, estiman que las pérdidas causadas por la corrosión serían del orden del 1.25 a 3.50 % del Producto Interno Bruto (PIB) de países en vía de desarrollo (caso de México) y desarrollados [Figueiredo, 2005]. La construcción civil sería responsable del 0.5% del PIB. Los costos de las reparaciones en estructuras afectadas por la corrosión de las armaduras pueden, en ciertos casos, igualar o superar los mismos costos de construcción de la estructura (Figura 1).

La corrosión de la armadura es un proceso electroquímico en el cual se da la formación de una pila de corrosión, donde en la región anódica ocurre la oxidación del hierro y en la región catódica la reducción del oxígeno. El proceso conduce a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro color marrón, con un volumen superior al del metal de origen, que lleva a la aparición de tensiones internas en el concreto, lo que puede ocasionar manchas en la superficie del concreto, fisuración con posterior desprendimiento del recubrimiento, reducción de la sección de las armaduras principales y el concreto, con la consecuente disminución de la capacidad portante de la estructura.

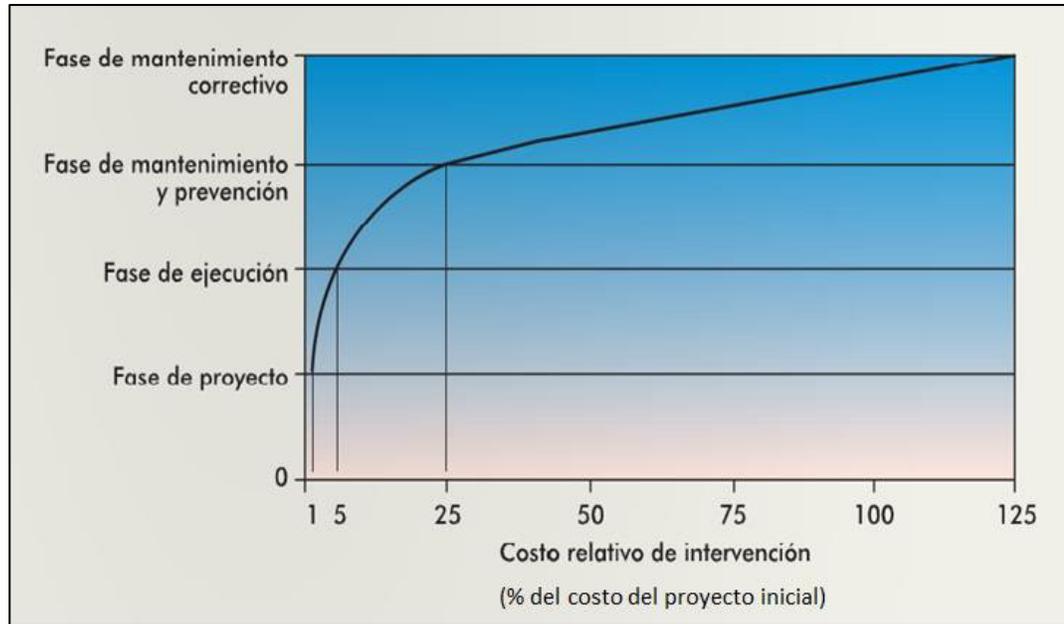


Figura 1. Evolución de los costos de una intervención respecto a la fase del proceso constructivo en que se aplica [Figueiredo, 2005].

Ahora, basados en el fundamento teórico descrito anteriormente y en un estudio realizado por el Instituto Mexicano del Transporte "Durabilidad de la Infraestructura de concreto reforzado expuesta a diferentes ambientes urbanos de México" en el 2006, es reportado que cerca del 70% de los puentes en México son construidos de concreto reforzado y poco más de 4500 de estos puentes presentan algún grado de deterioro por corrosión, ya sea por ataque de cloruros o por carbonatación del concreto, o ambos (véase Tabla 1).

El ataque por cloruros se caracteriza por ser más dañino, ya que es puntual lo que hace que se comprometa (estructuralmente) una armadura más rápido, y este ataque es característico de estructuras cercanas al mar. Por otro lado, la corrosión por efecto de la carbonatación se manifiesta en forma generalizada y puede ocurrir en estructuras localizadas en cualquier zona geográfica. Sin embargo, este ataque se centraliza en zonas industriales debido a una mayor concentración de emisiones de CO₂.

Tabla 1. Reporte de daños en puentes en la Red Federal de Carreteras
[Secretaría de comunicaciones y transportes, Instituto Mexicano del Transporte,
publicación técnica No. 292, 2006].

Puentes con problemas por corrosión		
Prioridad de intervención.	Por penetración de cloruros.	Por carbonatación.
Alta	330	395
Media	3604	3951
Baja	2131	1719

Debido a la inevitable presencia de CO_2 en el aire que se encuentra en contacto con las estructuras, y a que las emisiones de este gas van en aumento constante debido a la indiscriminada emisión sin control en la industria y el hecho de que es nuestro país el orden de prioridad es mayor (debido a que el área de construcción urbana es mayor) para puentes afectados por corrosión por carbonatación. Esta investigación se limitará a abarcar este tipo específico de deterioro.

Cuando la corrosión por carbonatación aparece y afecta la estructura, el procedimiento convencional de reparación implica que se retire el concreto carbonatado y la posterior colocación de un mortero o concreto de reparación. Esto aparte de ser nocivo para los trabajadores, y el ambiente, es costoso y no garantiza la repasivación del acero, ya que se promueve la aparición de zonas anódicas y catódicas que facilitan el resurgimiento de la corrosión.

En este sentido, se promueve la aplicación de técnicas no convencionales y no destructivas de reparación, dentro de las cuales se encuentran las electroquímicas. Éstas tienen su fundamento en la aplicación de un campo eléctrico en el sistema acero-concreto. Generando mecanismos eléctricos, físicos y químicos que se

asocian e involucran entre sí para lograr la disminución de la cinética de degradación de la armadura.

Se diferencian entre sí en la cantidad de corriente suministrada, y el tiempo de aplicación. De acuerdo al tipo de patología que se presente, es el tipo de solución que se aplicará.

La realcalinización electroquímica (RAE) surge como técnica capaz de recuperar esa alcalinidad perdida durante la carbonatación. Es decir, el aumento de pH del concreto podría conducir a una repasivación de la armadura, disminuyendo por ende su velocidad de corrosión. Su aplicación se considera de carácter temporal ya que el tratamiento puede hacerse desde los 3 hasta los 21 días, [Broomfield, 1997], se aplica un campo eléctrico formando una celda electroquímica con un metal inerte (ánodo) y el acero (cátodo) y un electrolito básico (un valor de pH alto).

La densidad de corriente comúnmente utilizada es de 1 A / m^2 . Los reportes que se han publicado acerca de la RAE como el de la NACE SPO 107-2007, mencionan que los criterios para determinar si el tratamiento de RAE ha sido efectivo o no, son básicamente dos:

- el primero establece que la densidad de carga mínima, por unidad de área de acero, durante el tratamiento debe ser de 200Ah/m^2 .
- Y el segundo criterio dicta que la efectividad del proceso de RAE queda demostrada por la prueba de pH del concreto, utilizando una solución de fenolftaleína, indicando el grado de realcalinización por la coloración rosada alrededor del refuerzo, lo que representa un mínimo de 10 mm alrededor del refuerzo o el diámetro del refuerzo.

De la misma forma que la NACE SPO 107-2007, el estado del arte de la "Corrosion Prevention Association.- Electrochemical Realkalisation of Steel Reinforced Concrete", menciona el mismo criterio de aceptación de la técnica. Sin

embargo, dejan variables no absolutas, con la cual la técnica sea evaluada en términos de eficacia y alcance, como las siguientes:

- ¿Qué tipos de estructuras son susceptibles de aplicación?, si es que se consideraría la RAE como el fin del tratamiento o solo como un medio para llegar a una posible recuperación de la estructura.
- Y en términos de la cinética de degradación del refuerzo, ¿hasta qué grado de deterioro del acero de refuerzo la RAE es todavía eficaz para un cierto grado de recuperación de la estructura?

Respecto a esto, el presente trabajo aborda el estudio de la realcalinización enfocado a determinar la eficacia de la técnica respecto a la degradación del acero.

Desde un enfoque preventivo, no solo ésta, sino cualquier técnica es efectiva, por tanto, se evaluará hasta qué grado de deterioro por corrosión del acero, la RAE puede ser aprovechable, en términos de repasivación de la armadura por recuperación del pH del concreto, en función de la pérdida de masa del mismo. Para finalmente extender una recomendación más amplia basados en trabajos previos y el aporte de éste respecto a la aplicación de la técnica.

En el capítulo 1 se plantean los fundamentos teóricos del fenómeno de la corrosión del concreto reforzado, la importancia de estudiarlo y enfocado a la corrosión por carbonatación, además de cuáles son los factores que influyen en este tipo de corrosión y cuáles son las técnicas de identificación y monitoreo de las estructuras de concreto reforzado carbonatado. Finalmente en este capítulo, se aborda el tópico de la influencia que tienen las intervenciones (de reparación) en la extensión de la vida residual.

Para el capítulo 2, se puntualiza el principio de la técnica, sus alcances y limitaciones. Para esto, también se realizó una revisión bibliográfica de trabajos relacionados a éste para complementarlo y definir el aporte científico.

La metodología experimental se aborda en el capítulo 3, en la cual se detalla la planeación, preparación y el seguimiento experimental para alcanzar los objetivos propuestos en la investigación, así mismo se describen los materiales y técnicas empleadas para el análisis y caracterización de los especímenes.

En el capítulo 4, se presentan los resultados experimentales, es decir se muestran los datos obtenidos de las medidas de pH, potencial de corrosión, la velocidad de corrosión y la resistividad del concreto.

En el capítulo 5 se muestra la relación que existe entre los resultados y se discuten las variables que influyeron en ellos.

La parte final de la tesis, se presentan las conclusiones a las que se llegaron y así como algunas recomendaciones propuestas para desarrollar y cultivar las líneas de investigación en un futuro.

CAPÍTULO 1

Generalidades

1. Generalidades.

1.1 El concreto como material de construcción.

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 de concreto a principios del siglo XX, gracias al descubrimiento y fabricación industrial del cemento Portland [Stanley, 1979].

El concreto simple (sin refuerzo) es un material que resiste muy bien los esfuerzos a compresión (esta propiedad se debe a las reacciones de hidratación del cemento, formando un gel que junto con los agregados forman un conglomerado similar a una piedra natural), sin embargo su aplicabilidad está limitada, ya que tiene baja resistencia a los esfuerzos de tensión, lo cual puede ocasionar su fisuras. Afortunadamente, estos esfuerzos de tracción que no puede soportar el concreto, son transferidos a la armadura embebida en él (generalmente barras, colocadas en zonas donde se prevé que se desarrollarán tensiones bajo las acciones de servicio) trabajando conjuntamente para su mejor desempeño.

Estas prestaciones mecánicas, además de la economía en sus materiales, la gran variedad geométrica en el moldeo, y hasta ahora su aceptable durabilidad, lo hacen una excelente opción en las obras civiles.

La estructura del concreto depende principalmente de:

- a. Las características fisicoquímicas y dosificación de los componentes empleados en su elaboración (cemento, agregados, agua, aditivos y el acero en caso de concreto reforzado) [Mehta, 1986].
- b. Del procedimiento seguido para la puesta en obra [CEB-182, 1989].
- c. Del tipo de curado [Join Committee, 1975; Soroka et al., 1978].

Hasta hace algunos años se consideraba que un concreto reforzado bien ejecutado tenía una duración prácticamente ilimitada. Ahora bien, tanto la experiencia como las investigaciones llevadas a cabo indican que diferentes agresiones de tipo físico, químico o mecánico causan el deterioro del mismo y dan lugar a que aparezcan todo tipo de patologías asociadas. Debido a esto las reparaciones han aumentado, teniendo como un factor común el deterioro por corrosión, reduciendo su durabilidad.

1.1.1 Durabilidad de estructuras de concreto reforzado.

La durabilidad del concreto de cemento hidráulico según ACI 201-01 se define como:

“...su capacidad para resistir la acción de la meteorización, los ataques químicos, la abrasión o cualquier otro proceso de deterioro. Un concreto durable conservará su forma, calidad y función de servicio originales al estar expuesto a su ambiente”.

La permeabilidad del concreto es una propiedad relacionada íntimamente con su durabilidad, representa la facilidad con la cual el agua u otros fluidos pueden moverse a través de él, de este modo se presenta el transporte de agentes agresivos en el interior del concreto, su importancia es crítica en la degradación de éste [Metha, 1986].

Se entiende por degradación a la disminución gradual de las propiedades iniciales del material y son función de su ambiente de exposición y/o su función de servicio. Es así como las estructuras de concreto reforzado como cualquier material se degradan y se ven comprometidas a cumplir con el objetivo de edificarlas.

Entre las patologías a las que se enfrenta el concreto al estar en exposición se encuentran por mencionar algunas: el ataque por sulfatos, la resistencia a la congelación, la reacción álcali-agregado, la resistencia al fuego, el intemperismo, el ataque por sustancias ácidas y la corrosión del acero de refuerzo. De éstas, se destaca la corrosión del acero de refuerzo, siendo la que con mayor frecuencia se presenta, y a los

altos costos que se derrochan en tratar de controlarla o detenerla en la medida de lo posible.

1.2 Naturaleza del concreto.

1.2.1 Naturaleza porosa del concreto.

El concreto es un material constituido por los agregados (clasificados según su tamaño en fino y grueso) que ocuparan entre el 60 y 75% del volumen total del concreto, y se pueden entender como el esqueleto del concreto, agua y material cementante, que al unirlos formarán un aglutinante (una pasta) que sirve para unir todo el conjunto de materiales. El concreto recién mezclado (convencional) presenta una consistencia plástica, es decir permite ser moldeado fácilmente y no presenta una estructura definida (podrá tener la estructura del molde que lo contiene), está se presentará hasta el momento del fraguado, continua en el endurecimiento y se mejorará al continuar con el proceso de curado.

Desde un punto de vista electroquímico, la pasta de cemento tiene mayor importancia ya que es la que posee la naturaleza porosa, los agregados se consideran no conductores, por lo que los procesos de transporte de carga y masa en el concreto se darán primordialmente en la pasta [Moreno, 2005].

La pasta de cemento posee poros de diferentes tamaños que se pueden clasificar como poros de gel (0.2 nm), propios del crecimiento del gel C-S-H, poros capilares con un tamaño que varía desde 50 nm hasta 1 μm y huecos ($> 10 \mu\text{m}$) debidos a la mala compactación del concreto. La mayoría de estos poros y los más importantes desde el punto de vista de la corrosión son los poros capilares, los cuales forman una red de millones de poros interconectados entre sí tal como lo muestra la figura 1.1.

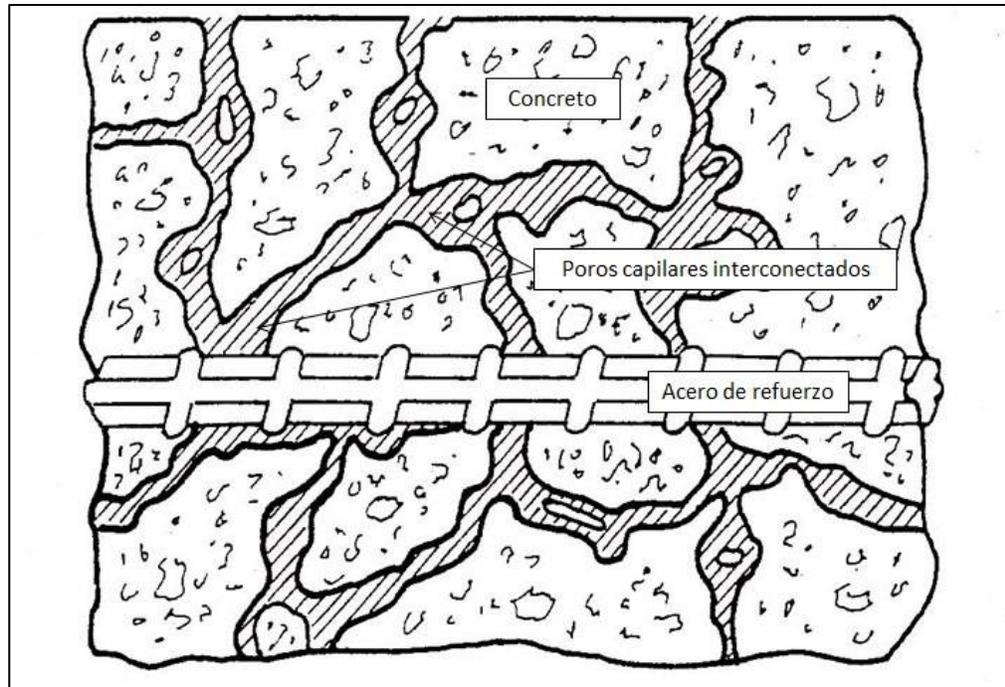


Figura 1.1. Visualización simplificada de la red de poros del concreto [Moreno Pérez, 2005].

La cantidad de agua que se le agrega al cemento, es directamente proporcional a la cantidad de poros que existirán. El máximo de agua que se combina químicamente con el cemento en las reacciones de hidratación no es mayor que 0.24 veces su peso, pero para alcanzar una trabajabilidad adecuada en el concreto recién mezclado por lo general se usan relaciones a/c de entre 0.45 y 0.60.

Por tanto, la inherente porosidad del concreto es un factor crítico en la corrosión del acero de refuerzo, pero en realidad no es la porosidad sino el contenido de humedad dentro de los poros el factor desencadenante de la degradación del acero, ya que representa el electrolito necesario para que se dé el proceso de corrosión, y en muchos casos el medio a través del cual se transportan las sustancias agresivas como los iones cloruro y el gas CO_2 . De la humedad contenida en la estructura porosa, es el agua libre o solución de poro la que es la más importante desde el punto de vista de la corrosión, debido que es rica en iones Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} y OH^- , ya que el agua adsorbida en las

paredes de los poros casi no contribuye al fenómeno de transporte por estar sometida a ciertas fuerzas de enlace.

Por último, el transporte de masa a través de los poros parcialmente saturados de agua evaporable o solución de poro, se puede visualizar como un medio de transporte de gases N₂, O₂, CO₂, vapor de agua, y de iones (transporte multifásico y multiespecie), que entran y salen de la estructura gracias a cuatro mecanismos:

- a) capilaridad, debida a esfuerzos de tensión (tensión capilar),
- b) permeabilidad, debida a gradientes de presión,
- c) difusión, debida a gradientes de concentración y
- d) migración, debida a gradientes de potencial eléctrico.

Es importante notar que, el transporte de especies es un proceso hasta cierto punto complejo por el grado de saturación de los poros y por los ciclos húmedo-seco que modifican la cantidad de humedad en la red de poros [Moreno, 2005].

1.2.2 Naturaleza alcalina del concreto.

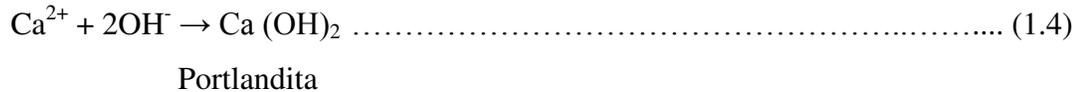
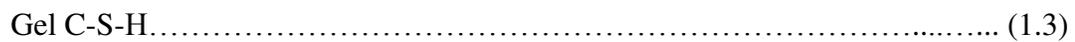
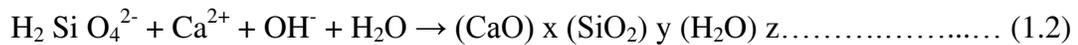
La característica más significativa del concreto desde un punto de vista electroquímico, es que durante la hidratación del cemento la fase acuosa rápidamente adquiere un alto valor de pH.

Cuando se mezclan agua, cemento portland y agregados en la fabricación de concreto, el polvo de cemento que está compuesto primordialmente por partículas de silicato tricálcico, sufre una disolución superficial al contacto con el agua de acuerdo a la siguiente reacción:



En esta etapa la solución producida adquiere un pH alto porque además de los iones arriba mencionados, entre ellos el hidroxilo, contiene también álcalis solubles (Na^+ y K^+), propios de la composición química del cemento.

La concentración de todos estos iones está limitada por el producto de solubilidad de las especies, que cuando se alcanza, inicia la precipitación de las fases sólidas, fraguado, de acuerdo a las siguientes reacciones.



Este proceso global de disolución del cemento y precipitación de los silicatos de calcio hidratados (gel C-S-H) y la portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es usualmente conocido como hidratación del cemento.

Se considera que el crecimiento de los silicatos de calcio hidratados que se denominan gel C-S-H, es la base del proceso de unión del cemento (estructura), debido a que se forman puentes, coalescencia, entre las partículas adyacentes como son los granos de cemento, agregados o la superficie del acero. Por otro lado, la precipitación y crecimiento de la portlandita o segundo precipitado sucede principalmente para compensar la acumulación de iones Ca^{2+} y OH^- en la solución, y es la responsable del ambiente alcalino que existe en la red de poros que se forma cuando el concreto endurece.

Después de las reacciones de precipitación, la concentración de los iones disminuye excepto la de los álcalis que quedan en solución en forma de hidróxidos, conservando el pH del concreto entre valores de 12 y 13.5.

Una vez conocida la naturaleza alcalina del concreto, así como su porosidad inherente que la hace permeable a diferentes sustancias, a continuación se procederá a describir el fenómeno de corrosión y de pasivación (del acero) en el concreto reforzado [Moreno Pérez, 2005].

1.3 Corrosión del acero de refuerzo en el concreto.

La corrosión del acero en el concreto consiste en la oxidación destructiva del acero, por el medio que lo rodea. El fenómeno corrosivo en las estructuras de concreto reforzado se considera como corrosión en medio acuoso porque se cumplen todos los requisitos para la formación de una celda electroquímica, como lo son: (figura 1.2)

- 1) un ánodo, donde ocurre la oxidación;
- 2) un cátodo, donde ocurre la reducción;
- 3) un conductor metálico, donde la corriente eléctrica es representada por el flujo de electrones y
- 4) un electrolito, en este caso el concreto, donde la corriente eléctrica es generada por el flujo de iones en un medio acuoso.

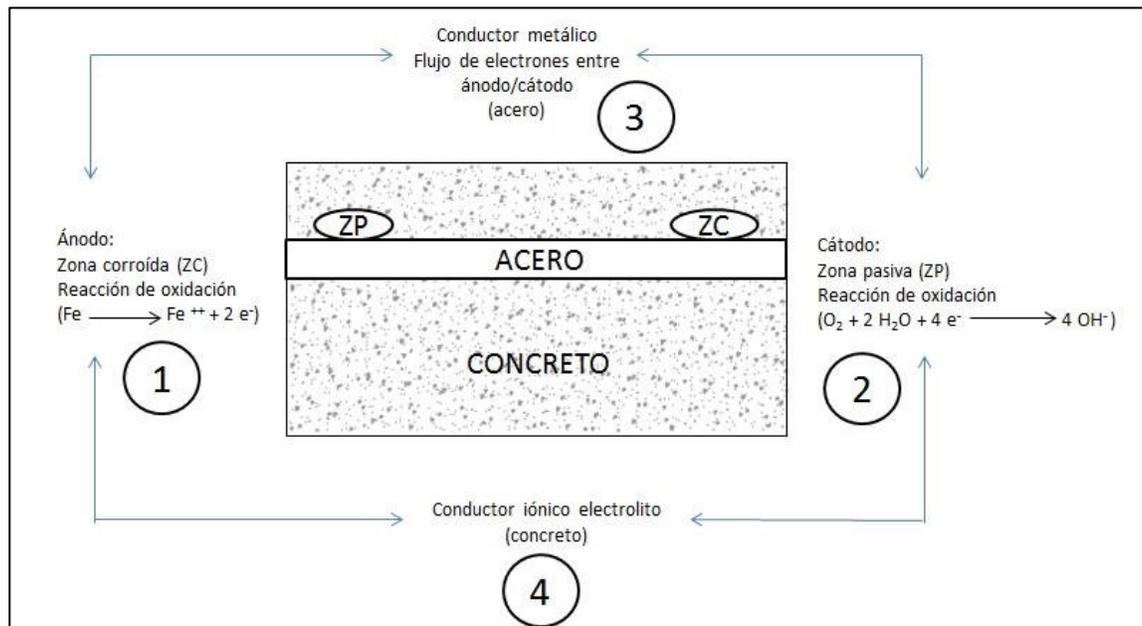


Figura 1.2. Elementos constituyentes de la celda de corrosión.

El acero se corroe por la reacción anódica que permite que él se disuelva como ión ferroso. Debe haber una reacción catódica simultánea, como la reducción de oxígeno, todo esto en presencia de agua.

Conceptualización del fenómeno de corrosión:



En la reacción de oxidación, se producen iones ferrosos y electrones, de ahí que etimológicamente oxidar signifique "producir".



En la reacción de reducción, el oxígeno disuelto (cabe hacer mención de que siempre existe oxígeno en el concreto para las reacciones catódicas debido a los procesos de transporte) en la solución de poro se ioniza con dos electrones y pasa a su forma reducida O^{2-} , la cual no es estable, por tanto toma un protón del agua para estabilizar su carga, generando en este proceso un ion hidroxilo propio y otro por el agua que desprotoniza.

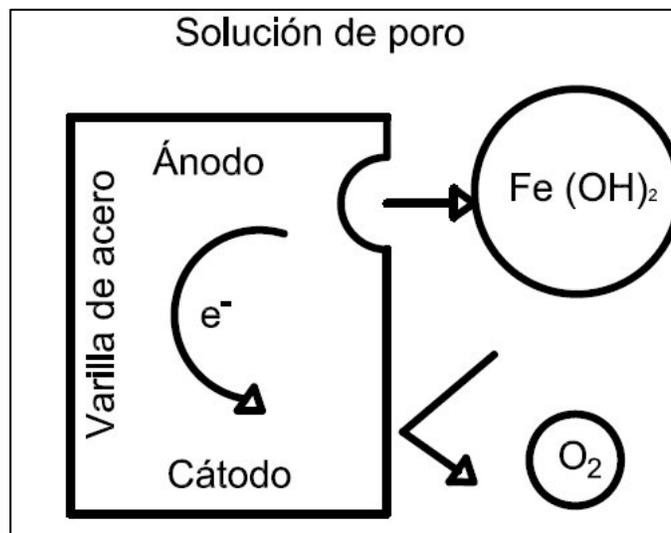
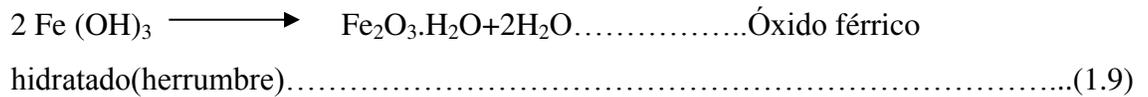
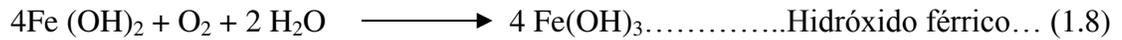
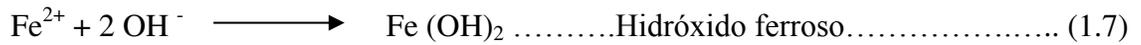


Figura 1.3. Mecanismo electroquímico de la corrosión en medio alcalino.

Posteriormente ocurren las siguientes reacciones:



En el caso del óxido férrico deshidratado (Fe_2O_3) tiene un volumen de aproximadamente el doble que el acero. Cuando se vuelve hidratado aumenta su volumen aún más y se vuelve poroso. Esto significa que el aumento de volumen en la interacción acero/concreto es dos y diez veces más. Esto conduce a las grietas que se observan como la consecuencia más común de corrosión del acero en el concreto. [El-Reedy, 2008].

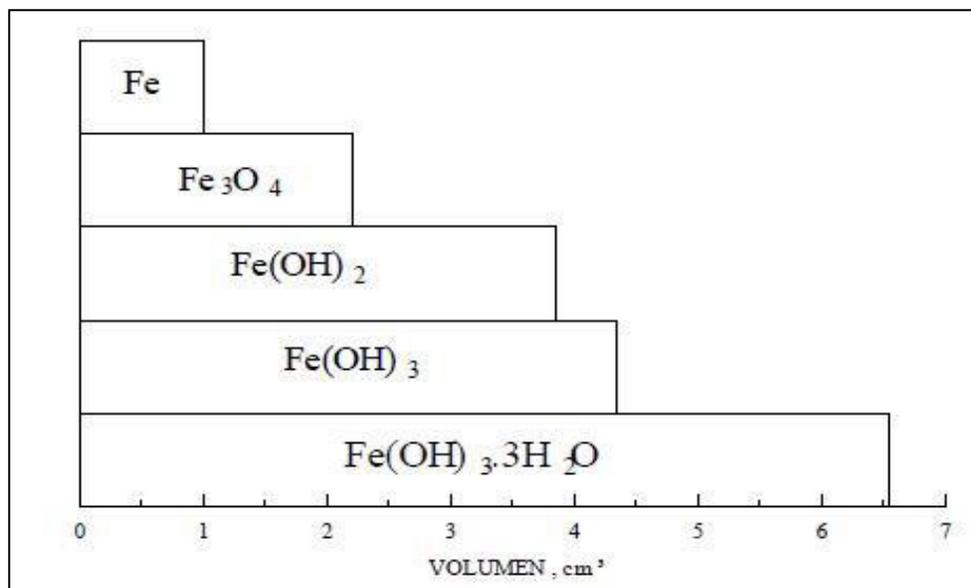


Figura 1.4. Productos de oxidación del hierro.

Es preciso hacer énfasis a procesos acerca del fenómeno de corrosión, de entender que la fuerza que hace que los electrones fluyan desde el ánodo hacia el cátodo es producto de las heterogeneidades, ya sea a nivel microscópico asociadas a diferentes fases, inclusiones y dislocaciones entre otras, o a nivel macroscópico asociado a la presencia de óxido térmico, esfuerzos residuales y concentración del electrolito entre otros, que forman en la superficie metálica con sitios energéticamente desiguales. Esto provoca que la energía fluya de donde exista mayor concentración de energía a donde exista menor, reduciendo su energía libre de Gibbs.

Por otro lado, la conducción de los iones se da a través de la solución de poro que funciona como electrolito, cerrando el circuito de la celda de corrosión.

1.3.1 Pasividad del acero embebido en concreto.

La corrosión es un fenómeno termodinámicamente inevitable, pero su velocidad de degradación en un metal puede disminuirse debido a la formación de una capa de óxidos de carácter protector (capa pasiva) que se desarrolla en el acero cuando está en un medio alcalino como el concreto. La esencia del estado pasivo o pasividad va acompañada de la disminución de la velocidad de corrosión y de un cambio de potencial en dirección positiva.

La formación de esta capa pasiva es espontánea en la superficie del acero, actúa como barrera porque tiene características y propiedades muy diferentes al metal, y de acuerdo al diagrama de Pourbaix (Figura 1.5), para el hierro a valores de pH alcalinos la formación de una capa pasiva es el proceso más favorable termodinámicamente. Esta película de óxidos se da, debido al pH alcalino entre 12 -13.5 de la solución que irriga la red de poros del concreto.

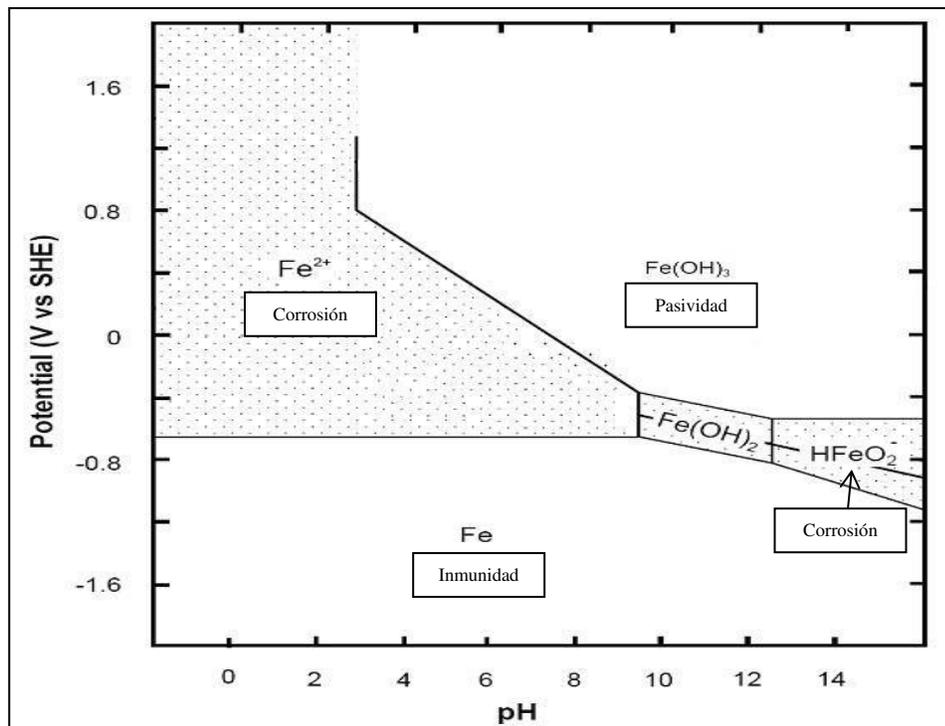


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix para el hierro a 25°C.

Esta alta alcalinidad significa una abundancia de iones hidroxilo OH^- , los cuales por tener una alta absorbabilidad en la superficie metálica, modifican el proceso de oxidación en los sitios anódicos, de manera tal que la liberación de iones ferrosos, Fe^{2+} , a la solución se ve impedida por la formación de una capa de óxidos e hidróxidos, es decir, el metal no se transforma a una especie soluble, sino a un producto de corrosión sólido no soluble y además de carácter protector [Moreno, 2005].

1.4 Tipos de Corrosión.

Para que exista una ruptura en la capa pasivante y pueda iniciarse y mantenerse la corrosión del acero de refuerzo en el concreto, existen dos mecanismos que en general son los más aceptados:

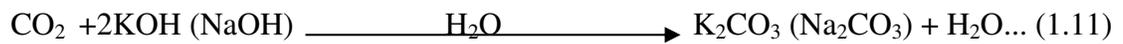
- a) Reducción de la alcalinidad, esta es función de la lixiviación de las sustancias alcalinas con agua o por la neutralización parcial con dióxido de carbono u otro material ácido y,
- b) Por la acción electroquímica que involucran al ion cloruro en presencia de oxígeno.

1.4.1 Corrosión en el concreto reforzado por carbonatación.

El aire tiene un contenido medio de dióxido de carbono del 0.03% en volumen. Este contenido depende de la presión y de la temperatura, y es más importante en aglomeraciones urbanas, alcanzando valores de hasta más de 0.1%. El dióxido de carbono atmosférico reacciona con los diferentes hidratos y principalmente, con la portlandita para dar carbonato de calcio como producto final [Garcés, 2008]:



El mecanismo de reacción es, sin embargo, relativamente complejo. La carbonatación se efectúa a partir del dióxido de carbono disuelto en el agua y que puede reaccionar con las sales presentes en la disolución. Como la solubilidad del CO₂ en una disolución saturada en estas sales es del orden de 1.2 gramos por litro, esta disminuye cuando el medio se enriquece en bases alcalinas. Ahora bien, las bases alcalinas se carbonatan rápido en contacto con el dióxido de carbono disuelto.



Es la portlandita quien se carbonata más rápidamente, sin embargo, los otros compuestos hidratados, aluminatos y silicatos de calcio, son también sensibles al ataque por el dióxido de carbono y producen igualmente carbonato de calcio. La carbonatación no causa ningún daño al concreto por sí misma, aunque puede ocasionar que haya retracción en el concreto.

De hecho, en el caso del concreto obtenido con cemento portland, puede incluso reducir la porosidad y conducir a un incremento de la resistencia. Sin embargo, la carbonatación tiene importantes efectos en la corrosión del acero embebido.

La primera consecuencia es que el pH de la disolución de los poros disminuye de su valor normal de 13-14, a valores que se aproximan a la neutralidad. Si no hay cloruros presentes en el concreto inicialmente, la disolución de los poros tras la carbonatación está compuesta prácticamente por agua pura. Esto significa que el acero en concreto carbonatado húmedo se corroe como si estuviera en contacto con el agua [Alonso et al., 1994; Sergi, 1986].

Una segunda consecuencia de la carbonatación en presencia de cloruro, es que estos son fijados en forma de cloroaluminato de calcio hidratado y el fijado a otras fases hidratadas puede ser liberado, haciendo la disolución de los poros incluso más agresiva [Tuutti, 1982; Alonso et al., 1994; Sergi, 1986].

1.4.1.1 Penetración de la carbonatación.

La medida de la penetración de la carbonatación se lleva a cabo realizando un corte fresco a una cara de concreto expuesto a carbonatación y rociándola con una solución indicadora formulada con fenolftaleína y alcohol, un ejemplo de la condición de carbonatación del concreto se muestra en la figura 1.6. El cambio de coloración hacia un tono rosa, indicará un área sin carbonatar, es decir, un ambiente de alta basicidad, caso contrario a un área rociada y sin cambio de coloración, que indicará una zona carbonatada del concreto, dando a entender que en esa zona se tiene un ambiente relativamente más ácido.

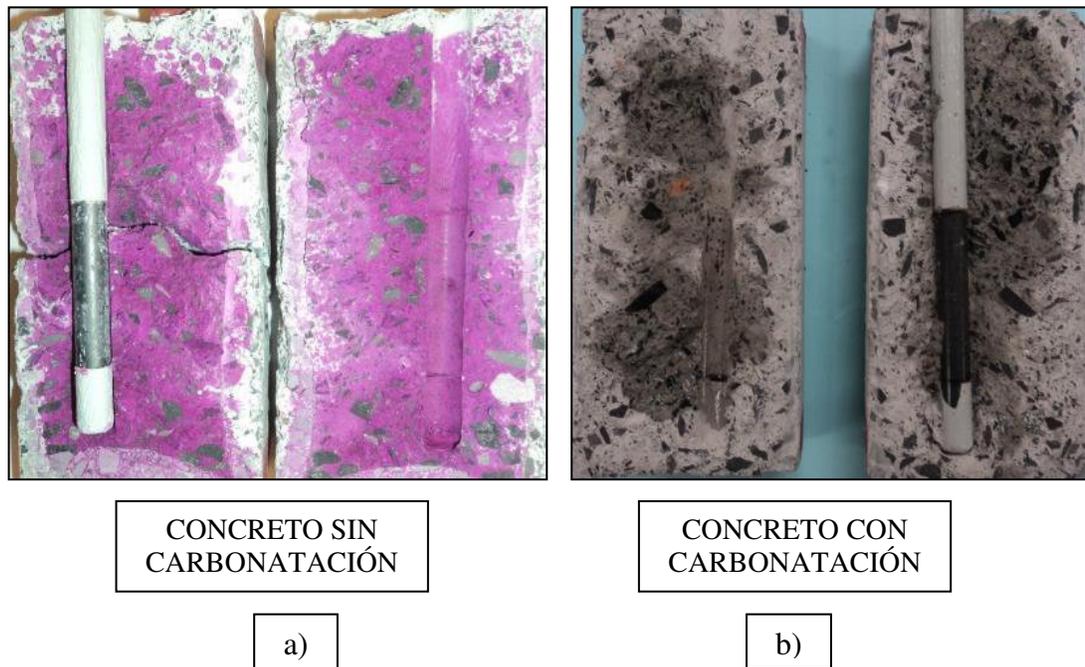


Figura 1.6. Aspecto de un concreto a) sin carbonatación y b) con carbonatación total, al emplear la prueba de fenolftaleína.

Cuando una sustancia llega a ocupar un espacio, es lógico entender que a medida que lo esté ocupando, su velocidad de penetración en éste irá disminuyendo, caso de la velocidad de carbonatación.

La penetración de la carbonatación en el tiempo se puede describir como:

$$d = K * t^{1/n}$$

Donde "d" es la profundidad de carbonatación (mm) y "t" es el tiempo (años). Con frecuencia el exponente "n" es aproximadamente igual a 2 y, por lo tanto, se puede considerar una tendencia parabólica: $d = K * t^{1/2}$

El coeficiente de carbonatación K (mm/año^{1/2}) se puede tomar como una medida de la velocidad de penetración de la carbonatación, para un concreto y unas condiciones ambientales determinadas.

1.4.1.2 Factores que influyen en la velocidad de carbonatación.

La velocidad de carbonatación depende tanto de factores medioambientales como:

- Humedad.
- Temperatura.
- Concentración de dióxido de carbono.

Como de factores relacionados con el concreto principalmente:

- Alcalinidad.
- Permeabilidad.

1.4.1.3 Humedad.

Es sin duda uno de los factores que más influencia tiene en el proceso de la carbonatación, porque es a través de ella que el CO_2 , junto con las soluciones alcalinas, se transportan al interior del concreto por los poros interconectados, llegando al espesor micrométrico que recubre de protección química al acero [Pourbaix, 1963].

Es decir, existe un proceso de difusión en el que cuando los poros del concreto están saturados de agua o secos (cuando la cantidad de agua no es suficiente para disolver el gas carbónico), la penetración se hace extremadamente débil y la carbonatación prácticamente es inexistente.

La velocidad de carbonatación, y por lo tanto el valor de K , cambiará de un clima húmedo a un clima seco. Bajo condiciones de equilibrio con un ambiente de una humedad relativa constante, la velocidad de carbonatación puede correlacionarse con la humedad del medio como se muestra en la figura 1.7.

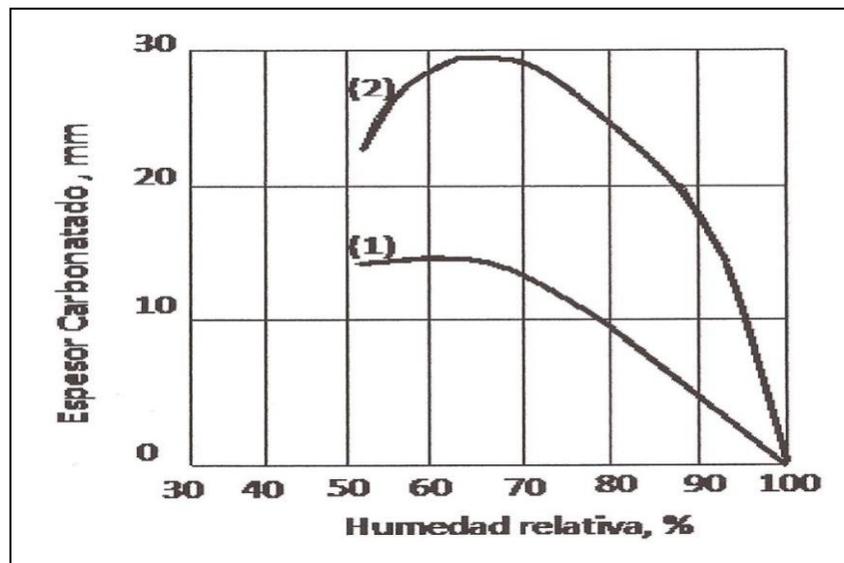


Figura 1.7. Avance de carbonatación con diferentes porcentajes de humedad relativa, siendo 1) Concreto con relación $a/c = 0.50$ y 2) Concreto con relación $a/c = 0.70$, [Baron, 1992].

El intervalo de humedad relativa más crítico para fomentar la carbonatación es desde un 60 hasta 70%, no obstante un valor oscilante puede ser aceptado si la estructura se somete a ciclos de humedad y secado.

1.4.1.4 Concentración de CO₂

El desarrollo industrial, por una parte ha dejado un gran desarrollo económico y social, por otro lado, ha llevado a consecuencias ambientales perjudiciales como altas emisiones de CO₂, hasta alcanzar porcentajes de 0.1% en ambientes industriales urbanos, y que puede variar hasta un 0.03% en regiones rurales.

La velocidad de carbonatación es directamente proporcional al contenido de CO₂ en el aire. Ensayos acelerados llevados a cabo en laboratorio para comparar la resistencia a la carbonatación en distintos tipos de concreto muestran que, una semana de exposición a una atmósfera que contiene un 4% de CO₂ causará la misma penetración de la carbonatación que un año de exposición en una atmósfera normal [Ho et al., 1987].

Algunos investigadores sugieren que con una alta concentración de CO₂, la porosidad del concreto carbonatado es mayor que la obtenida por una exposición natural, particularmente si el concreto se ha realizado con cemento compuesto o tiene un elevado contenido de cemento. Sin embargo, esto es controvertido, ya que se demostró que incluso a un 100% CO₂ con sobrepresión, se produjo la misma microestructura que en carbonatación natural [Banfill et al., 1996].

1.4.1.5 Temperatura.

La temperatura juega un papel doble en los procesos de deterioro. Por un lado su incremento, promueve un aumento en la velocidad de corrosión y de la movilidad de los iones, pero por otro, su disminución puede dar lugar a condensaciones, que a su vez pueden producir incrementos locales del contenido de humedad.

Al igual que el resto de las condiciones, especialmente la humedad, que es, en general, el parámetro más importante, un aumento de la temperatura elevará la velocidad de carbonatación [Garcés, 2008].

1.4.1.6 Influencia de los parámetros relativos al concreto.

La profundidad de la carbonatación aumenta cuando la dosificación del cemento disminuye o cuando la relación a/c aumenta, como se muestra en la tabla 1.1:

Tabla 1.1. Espesor de frente de carbonatación en función de la dosificación y de la relación a/c. [H.L. Moll, *Über die Korrosion von Stahl in Beton*, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, 1964].

Relación a /c	Dosificación de cemento.	Espesor de carbonatación tras 5 años (mm), prueba con indicador a base de la fenolftaleína.
0.50	360	2.8
	320	5.8
	290	6.6
	260	7.4
0.65	360	6.2
	320	6.7
	290	8.7
	260	10.2

La carbonatación está igualmente relacionada con la porosidad de la capa superficial del concreto. Es por lo que la reducción del tiempo de curado aumenta de forma significativa la profundidad de la carbonatación. Como una de las propiedades más reportadas es la resistencia a la compresión, y esta depende de la permeabilidad y porosidad del concreto, se encuentra interesante relacionarla con la profundidad de carbonatación; los estudios coinciden en mostrar que la carbonatación disminuye cuando la resistencia a compresión a 28 días aumenta como puede apreciarse en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Relación entre la profundidad de carbonatación y la resistencia a la compresión a 28 días del concreto. [Garcés, 2008]

Tiempo de exposición (años)	Profundidad de carbonatación (mm)		
	*Rc =25 MPa	*Rc =35 MPa	*Rc =50 MPa
2	9	5	2
5	15	9	3
10	21	12	4
30	37	21	8
50	48	28	10

*Rc = Resistencia a la compresión.

1.4.1.7 Velocidad de corrosión en el concreto reforzado carbonatado.

El acero se despasiva cuando la carbonatación en el concreto ha ocurrido, es decir abarcando por completo su recubrimiento; aun así el concreto muestra una oposición o una resistividad para proteger al acero de ser atacado, este control óhmico que tiene el concreto, se puede relacionar con la velocidad a la que está siendo degradado el acero, como lo muestra la figura 1.8.

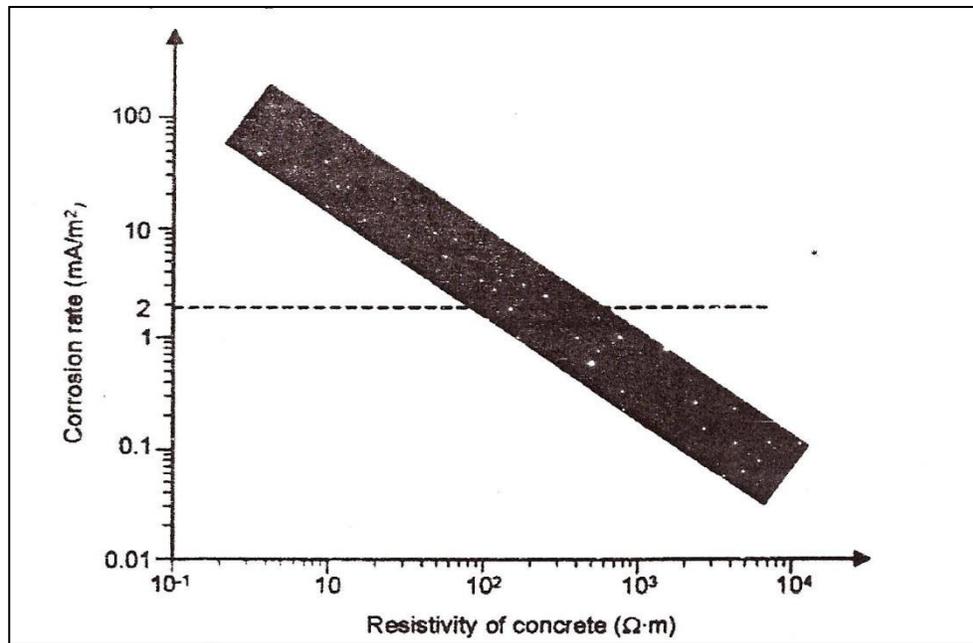


Figura 1.8. Representación esquemática de la velocidad de corrosión del acero de refuerzo de un concreto carbonatado, en función de la resistividad del concreto [Alonso et al., 1994].

El contenido de humedad es el principal factor en la determinación de la resistividad del concreto carbonatado. En segundo lugar, incluso en el intervalo de humedad relativa del 60% al 80%, está la microestructura del concreto y los factores que la determinan (tipo de cemento, relación a/c, curado, etc.) los cuales son, sin embargo, importantes para la velocidad de carbonatación y el tiempo de iniciación.

1.4.1.8 Medida de la profundidad de Carbonatación.

La profundidad de carbonatación es fácilmente medida, esto se logra exponiendo concreto fresco y rociándolo con una solución indicador a base de fenolftaleína. La profundidad de carbonatación debe ser relacionada con el recubrimiento (como el promedio y su variación) de modo que el avance de la carbonatación puede ser estimado, de acuerdo a sus condiciones de exposición.

La solución a base de fenolftaleína deberá remarcar claramente donde el concreto está carbonatado, y cambiar a rosa donde el concreto es todavía alcalino. El mejor indicador para lograr un contraste máximo de la coloración rosa es una solución de fenolftaleína en alcohol y agua, usualmente 1 g del indicador en 100 mm de alcohol/agua (50:50 mezclados) o más alcohol que agua [Building Research Establishment, 1981][Parrot, 1987]. Si el concreto es muy seco, rociar un poco de agua antes de aplicar la fenolftaleína para ayudar a que muestre el color. Se han utilizado otros indicadores como el timolftaleína o el amarillo de alizarina, sin embargo la fenolftaleína es el indicador más confiable, conveniente y ampliamente usado [Parrot, 1987].

La mayor trascendencia del avance de la carbonatación en el concreto reforzado es la despasivación del acero. El método descrito en [RILEM CPC-18, 1984] menciona un procedimiento que puede ser usado tanto en campo como en laboratorio. El avance de la carbonatación se mide en un corte fresco de concreto como el valor promedio de la zona coloreada por el indicador respecto al eje de aplicación. Algunas recomendaciones expresadas por diversos autores [Parrot, 1987; Shaw, 2003] son que, la medición deberá hacerse en no más de 30 segundos después de la aplicación del indicador y que se aproxime al medio milímetro.

Este procedimiento tiene sus limitaciones, sobre todo en el umbral de valor de pH, la fenolftaleína cambia de color en un valor de 9.5, como se aprecia en la figura 1.9. El rompimiento de la pasivación cambia en valores de pH de 10-11 [Broomfield, 2000].

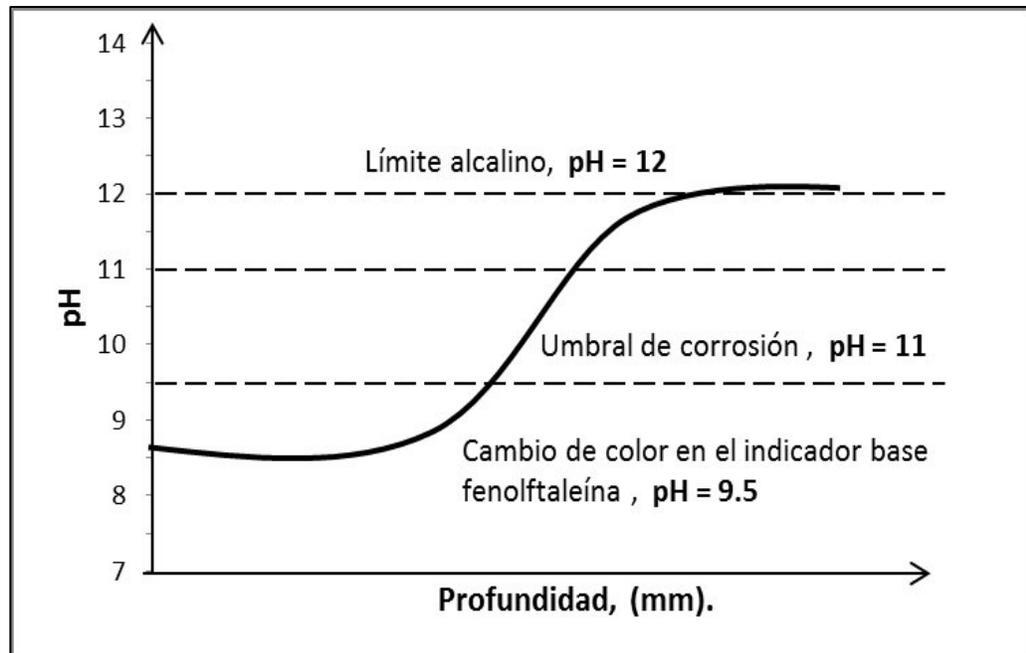


Figura 1.9. Cambio de color del indicador base fenolftaleína y umbral de corrosión [Broomfield, 2000].

1.4.2 Concreto carbonatado y contaminado por cloruros.

La situación se complica debido a la presencia de cloruros en el concreto carbonatado, la presencia de estos (cloruros) puede acreditarse a las materias primas con las que este se hizo (el agua, o los agregados), o a la penetración de cloruros desde el medio exterior (agua de mar o sales de deshielo).

La principal afectación es que cuando ambos están presentes, al formarse carbonato de calcio (CaCO_3), éste desenlaza los cloruros enlazados (químicamente) y los deja libres para, en su caso poder al acero.

La figura 1.10 muestra la velocidad de corrosión del acero en morteros carbonatados artificialmente en ausencia y en presencia de cloruros. Se puede ver que la velocidad de corrosión será despreciable sólo en condiciones de humedad relativa externa inferior

40%, y en condición de saturación, por tanto, la condición de humedad relativa ideal para el avance de la carbonatación en el concreto es de entre 60 y 70%. [Garcés, 2008].

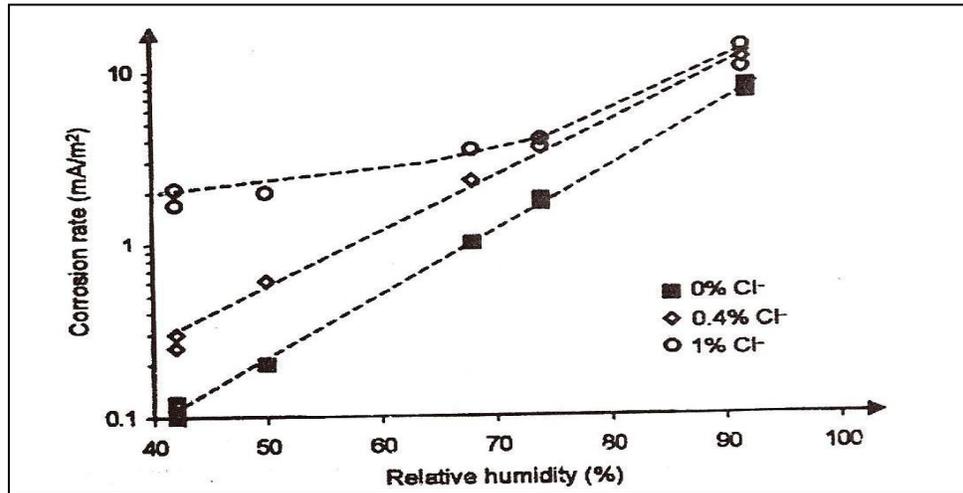


Figura 1.10. Relación entre la humedad relativa y la velocidad de corrosión en mortero carbonatado con y sin presencia de cloruros (G.K. Glass, C.L Page, N.R. Short, "Factors affecting the corrosion of Steel in carbonated mortars", Corrosion science, 1991).

1.4.3 Corrosión por cloruros.

Los iones cloruro pueden presentarse en el concreto de tres maneras principalmente: presentes en los materiales que lo conforman como los agregados o el agua de mezclado, en zonas de congelamiento y deshielo donde el uso de anticongelantes en las vías de acceso es indispensable, o cuando la estructura esta cercana a un ambiente marino. A su vez el ion cloruro puede presentar los siguientes estados químicos en el concreto:

Ligado: físicamente absorbido o químicamente ligado.

Libre: Por capilaridad o por difusión.

Este tipo de corrosión está asociada a zonas cercanas al mar principalmente, sucede que cuando los iones aluminatos presentes en los productos de hidratación del concreto quedan libres y a su vez disponibles para enlazarse (característica de los iones aluminato) estos se enlazan con los iones cloruro, formando cloro aluminatos que en una cantidad significativa sobre el acero de refuerzo llegan a despasivar la capa protectora y a formar picaduras.

1.5 Detección y evaluación del estado de corrosión en estructuras de concreto reforzado carbonatado.

Hasta antes de 1950 las técnicas para localizar las áreas de corrosión eran la inspección visual y el sonar (sounding) que implicaba el uso de un martillo, con estas técnicas era complicado encontrar áreas con corrosión incipiente.

En nuestros días, el continuo y periódico monitoreo de la corrosión está basado principalmente en mediciones electroquímicas del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). La primera está relacionada con la probabilidad de que el acero de refuerzo sufra corrosión activa, y la segunda proporciona información relacionada con la cinética del fenómeno (velocidad de corrosión (i_{corr}), en términos ingenieriles). También se evalúa cuan resistivo a la entrada de agentes agresivos, es decir su resistividad (ρ en $\Omega \cdot \text{cm}^2$), la cual es un indicativo de la calidad del mismo.

1.5.1 Potencial de corrosión.

La tendencia de cualquier metal para reaccionar con el ambiente es indicativo del potencial que desarrolla en contacto con el ambiente.

En estructuras de concreto reforzado, el concreto actúa como electrolito y el refuerzo desarrollará un potencial dependiendo del ambiente al que este expuesto el concreto, lo cual podría variar de lugar a lugar.

El diagrama esquemático para las mediciones del potencial de circuito abierto es mostrado en la figura 1.11 [Ha-Won Song et al., 2007].

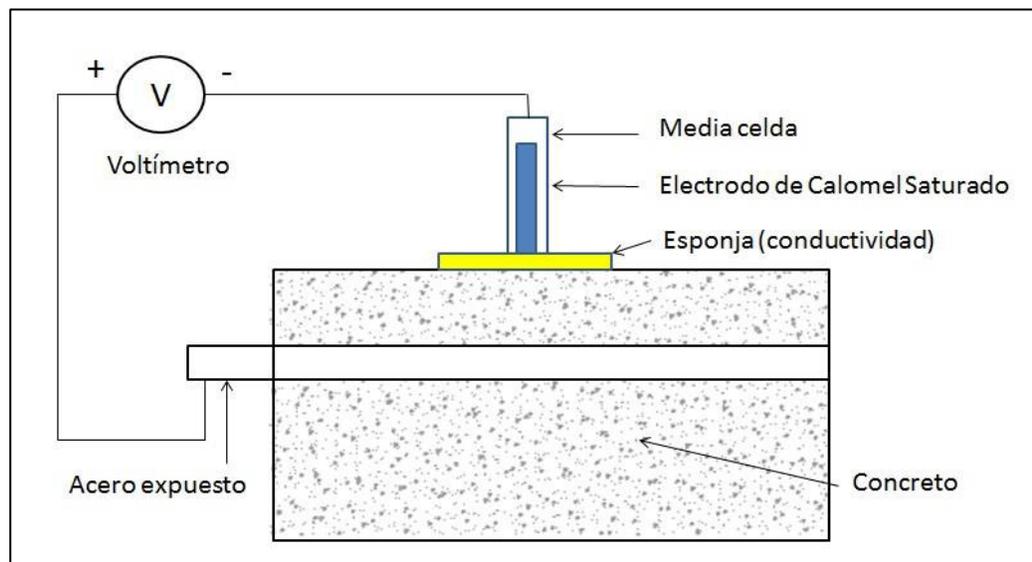


Figura 1.11. Representación esquemática de las medidas del potencial de circuito eléctrico.

El principio envolvente en esta técnica es esencialmente las medidas de potencial de corrosión de la barra de refuerzo con respecto a un electrodo estándar de referencia, como el electrodo de calomel (SCE), el electrodo de cobre/sulfato de cobre, el electrodo de plata/cloruro de plata, etc. Como se indica en la estándar ASTM C 876, la probabilidad de corrosión del refuerzo es mostrada en la siguiente tabla 1.3.

Tabla 1.3. Condición de corrosión relativa a las medidas del potencial de media celda.

Cobre/Sulfato de Cobre	Plata/Cloruro de Plata/4M KCl	Electrodo Standard de Hidrógeno	Calomel Cloruro de Mercurio	Condición de la Corrosión
> -200 mV	>-106 mV	>+116 mV	>-126 mV	Bajo (10% riesgo de corrosión)
-120 a -350 mV	-106 a -265 mV	+116 a -34 mV	-126 a -276 mV	Intermedio riesgo de corrosión
<-350 mV	< -256 mV	< -34 mV	< -276 mV	Alto (-90% riesgo de corrosión)
<-500 mv	< -406 mV	< -184 mV	< -426 mV	Corrosión severa

1.5.2 Velocidad de corrosión.

Se llama velocidad o intensidad de corrosión (i_{corr}) a la pérdida de metal por unidad de superficie y tiempo. La resistencia a la polarización lineal (RPL) es la única técnica electroquímica capaz de cuantificar la velocidad instantánea de corrosión. La técnica es rápida y no-destructiva, y se basa en la observación del rango de linealidad de la curva de polarización.

La técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial ya sea catódicamente o anódicamente, registrándose las variaciones de potencial (ΔE) y de corriente (ΔI) en el sistema debido a este desplazamiento. En cada caso que sea aplicada la técnica de RLP, las condiciones son seleccionadas como el cambio del potencial dentro de un rango de linealidad de Stern y Geary de entre 10-30 mV. El objetivo de este procedimiento es determinar la R_p , la cual es la pendiente de la curva de voltaje aplicado vs corriente en la celda.

La resistencia a la polarización del acero es calculada con la siguiente ecuación:

$$R_p = \Delta E / \Delta I \dots\dots\dots(1.13)$$

Este valor en sí (R_p), es uno de los parámetros útiles en el cálculo de la velocidad de corrosión en los sistemas, pero por sí solo da únicamente información cualitativa de la celda. Sin embargo, puede ser relacionado con la ayuda de la ecuación propuesta por Stern y Geary, por medio de una constante β . Ellos previamente elaboraron numerosos sistemas metal/electrolito y demostraron que β depende de las constantes de Tafel de las curvas, y que varían entre 13 y 52 mV para la mayor parte de los sistemas analizados.

$$\beta = \beta_a + \beta_b / 2.303 (\beta_a + \beta_b) \dots\dots\dots(1.14)$$

El valor de β para acero embebido en concreto es de 26 mV para un estado activo de corrosión, mientras que 52 mV para un estado pasivado [Andrade, C. y González, J.A., 1978]. Para obtener la R_p , el barrido normalmente se hace a 0.167 mV/s y el rango de perturbación es de ± 20 mV. Finalmente la ecuación se puede utilizar como:

$$i_{corr} = \beta / R_p \dots\dots\dots(1.15)$$

Las unidades básicas son g/cm^2 , aunque la forma usual de definirla a partir de medidas del tipo electroquímico es en $\mu A/cm^2$.

En función del origen del daño y la variación de la humedad relativa en diversos medios, los valores de velocidad de corrosión se verán afectados, tal como se muestra en la figura 1.12.

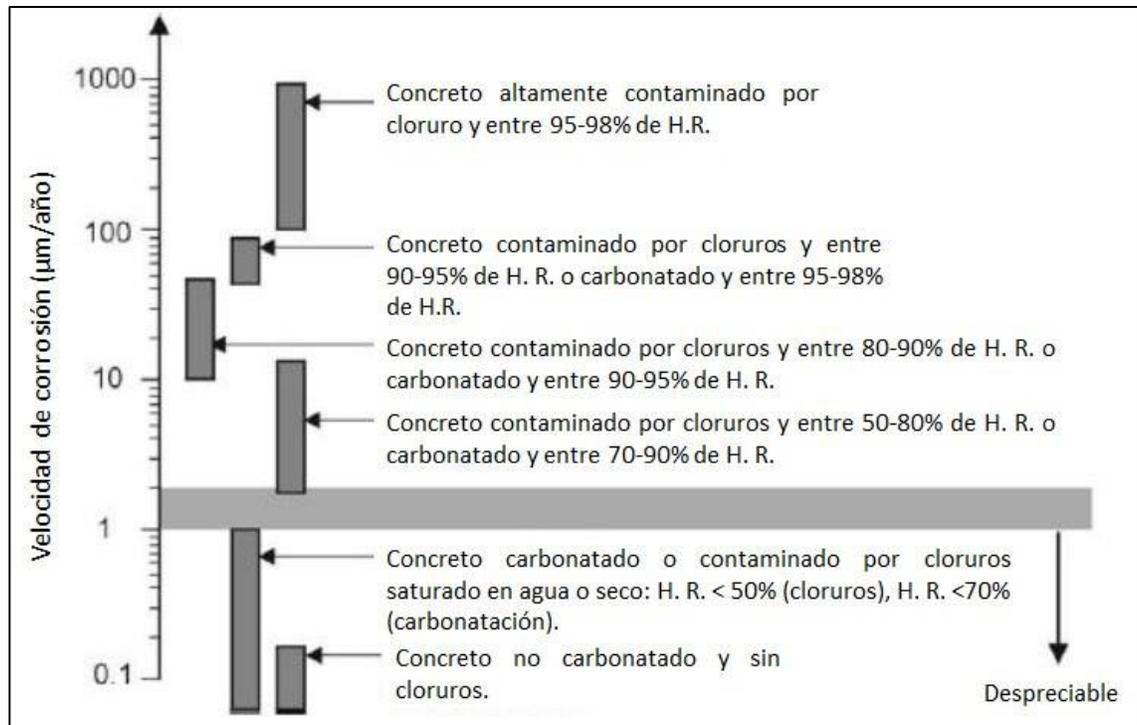


Figura 1.12. Valores típicos de la velocidad de corrosión dependiendo del daño y de la humedad relativa. [Bertolini et al., 2004].

En el mismo orden de ideas, de acuerdo a experiencias en laboratorio se ha adoptado el siguiente criterio de interpretación [Feliu et al., 1989].

Tabla 1.4. Criterio de interpretación de velocidad de corrosión. [Feliu et al., 1989].

Velocidad de corrosión, i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nivel de corrosión
<0.1	Despreciable
0.1 a 0.5	Baja
0.5 a 1	Moderada
>1	Alta

1.5.3 Medición de la Resistividad del Concreto.

La resistividad eléctrica del concreto es un parámetro importante concerniente a la determinación de la intensidad del proceso de corrosión. En el concreto con alta resistividad eléctrica el proceso de corrosión será lento comparado con aquel que muestre baja resistividad, en la cual, la corriente puede fácilmente pasar entre las áreas catódicas y anódicas.

Dos diferentes técnicas, nombradas AC (corriente alterna) y DC (corriente directa) son usadas para la determinación de la resistividad eléctrica. Aplicando un campo eléctrico constante entre dos electrodos embebidos y midiendo la corriente resultante como una caída de voltaje, una pequeña resistencia consigue la medida en DC.

Las mediciones en AC pueden ser llevadas a cabo por el método de dos y/o el de cuatro puntos. También conocido como el método de Wenner, una corriente alterna es pasada entre electrodos externos y el potencial de los electrodos internos es medido. La resistividad del concreto es generalmente medida usando el método de Wenner de cuatro puntas como se muestra en la figura 1.13.

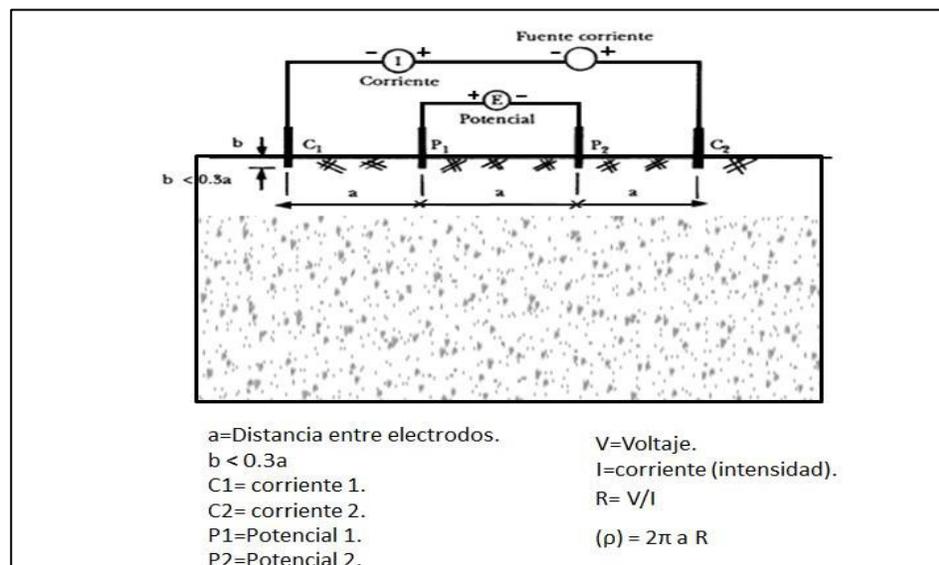


Figura 1.13. Circuito para las mediciones de la resistencia eléctrica.

Una corriente conocida "I" es impresa sobre las sondas y la caída resultante del potencial "V" entre las sondas interiores es medida y la resistencia "R" es dada como V/I .

$$\text{Resistencia del concreto } (\rho) = 2\pi aR \dots\dots\dots (1.16)$$

Donde "a" es la distancia interior del electrodo en cm.

"R" es la resistencia medida en ohm.

Como lo indica [Feliu et al., 1989], la resistividad eléctrica del concreto es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Esta observación fue apoyada por [Glass et al., 1991] quien mostró el efecto de la resistividad en morteros con barras; la velocidad de corrosión fue fuertemente dependiente de la humedad relativa del ambiente. [López et al., 1993] mostraron que el nivel de saturación de poros, la humedad relativa y la temperatura, gobierna la resistividad y la velocidad de corrosión.

Diversos autores han relacionado los valores de resistividad con los riesgos de corrosión. En la tabla 1.5 se presentan los riesgos definidos por Feliu y colaboradores..

Tabla 1.5. Riesgo de corrosión en función de los valores de resistividad [Feliu et al., 1989].

Resistividad (Kohm.cm)	Riesgo de corrosión
>20	despreciable
10 a 20	bajo
5 a 10	alto
<5	muy alto

Las medidas de resistividad son una medición adicional útil para identificar áreas con problemas de corrosión o confirmar alguna preocupación de la pobre calidad del concreto.

1.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

En años recientes, la espectroscopia de impedancia electroquímica ha sido una técnica no destructiva muy útil para cuantificar la corrosión del acero embebido en concreto. Al igual que otros procesos electroquímicos, la corrosión del acero en el concreto se puede describir en términos de un circuito equivalente, compuesto de una combinación de resistencias y capacitores. En base a esto en la figura 1.14 se pueden identificar 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 interface acero-capo-porosa.

Así la impedancia "Z" es la relación del voltaje con la corriente alterna. Un voltaje alterno entre 10 y 20 mV es aplicado al acero y la corriente resultante y el ángulo de fase son medidos por varias frecuencias de varios ordenes de magnitud, lo cual hace posible construir un circuito eléctrico equivalente que dé la misma respuesta del comportamiento del sistema acero-concreto en corrosión.

La respuesta a una corriente alterna, es una impedancia compleja que tiene una componente real (resistiva) y una imaginaria (capacitiva o inductiva) componente (Z') y (Z'') respectivamente.

En altas frecuencias, mayores de 10kHz, la respuesta del sistema se atribuye a propiedades dieléctricas del concreto. La lectura de la resistencia del concreto, R_m , se determina en el cambio de pendiente que se presenta cercano a 10 kHz de los diagramas de Nyquist [Sagoe-Crentsil et al., 1992; Ávila-Mendoza et al., 1994 y Andrade et al., 1995].

Para frecuencias intermedias, el análisis del sistema corresponde a la película porosa, R_f [Wenger et al., 1987], señalan como frecuencias intermedias de 10 kHz a 10 Hz, mientras que [Gu et al., 1994] anotan de 10kHz a 100Hz y [Andrade et al., 1995] no precisan valores, solo menciona de kHz a unas decenas de Hz

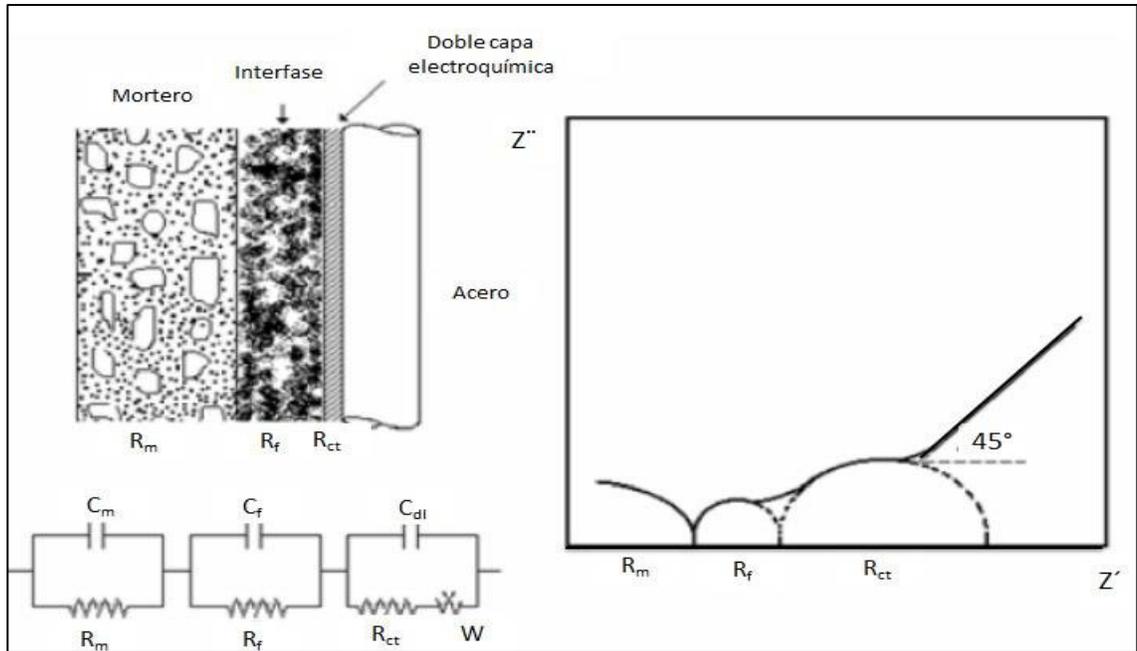


Figura 1.14. Curva representativa de impedancia para el acero embebido en concreto [Hachini et al., 1994].

La zona de bajas frecuencias atañe a los procesos de transferencia de carga y de difusión de la interface acero-productos de corrosión, R_{ct} (doble capa electroquímica), aquí es donde se llevan a cabo las reacciones de corrosión del acero. De acuerdo a los autores mencionados [Wenger et al., 1987, Gu et al., 1994] el intervalo de bajas frecuencias va del orden de 10 Hz hasta 1 mHz.

En este sentido se dibuja la impedancia imaginaria contra la impedancia real dada en el semicírculo, con un diámetro igual a R_{ct} .

El semicírculo es desplazado del origen por un valor igual a "Rm" que representa la resistencia óhmica del recubrimiento del concreto entre el acero y el electrodo de referencia. Ahora, si se toma el punto más alto del semicírculo la frecuencia "f" puede ser encontrada y el valor capacitivo de la doble capa viene dado por la fórmula:

$$C_{dt} = 1 / 2\pi R_{ct} f \dots \dots \dots (1.17)$$

En la práctica, se ha visto que la respuesta de la impedancia resulta en una combinación de varios semicírculos, esto se debe a los diferentes componentes en paralelo que representan fenómenos característicos del sistema. El valor de C_{dl} es útil para explicar el fenómeno de la corrosión.

1.6 Métodos gravimétricos: Pérdidas de Masa.

La técnica tradicionalmente usada para evaluar velocidades de corrosión de metales y aleaciones, es la determinación de la pérdida de peso sufrida por el material, en un período determinado de tiempo. Es complemento de las técnicas electroquímicas para proporcionar un valor fiable de la velocidad de corrosión instantánea del concreto reforzado en el momento de la medida.

En esta investigación se utilizó el método gravimétrico para evaluar la pérdida de masa sufrida por el metal, y se hizo de acuerdo a la norma de ASTM G-1-03, cuando se usan técnicas electroquímicas, la conversión de los parámetros electroquímicos a parámetros gravimétricos se realiza mediante la ley de Faraday [Andrade et al., 1996]:

$$\Delta W_m = i_{corr} \cdot t \cdot W_m / n \cdot F \dots \dots \dots (1.18)$$

Dónde:

ΔW_m = pérdida de masa debido a la corrosión, g.

i_{corr} = velocidad de corrosión, A.

t = tiempo, s.

W_m = peso molecular del hierro.

n = electrones transferidos.

F = constante de Faraday = 96500, Coulomb.

Con la ecuación 1.18 se calcula la pérdida teórica de masa, para esto se considera que existe una eficiencia del 100% de la corriente, además que el acero se disuelve únicamente por la corriente aplicada [Escobar, 2012].

1.7 Prevención y rehabilitación de estructuras de concreto reforzado dañadas por la corrosión.

1.7.1 Métodos convencionales.

Se puede entender como convencional a algo tradicional o que es usado por convenio de muchos, sin embargo, el término cada vez es más cuestionable utilizarlo, debido a los avances tecnológicos en procedimientos y materiales de reparación.

La primera oportunidad que se tiene para establecer la calidad destinada de un concreto es al diseñarlo, con todo lo que eso implica, selección y propiedades de los agregados, tipo de cementante, calidad del agua y relación agua/material cementante. La adición de material cementante como las puzolanas ayudan a densificar la matriz cementante, es decir disminuir la porosidad y permeabilidad de un concreto. A partir de ahí, independiente queda la forma en que este el mezclado, transportado, colado y curado en una obra civil. Se podría asegurar que si los procedimientos descritos anteriormente son llevados a cabo en base a su respectiva norma, no se tendrá problemas en cuanto a la durabilidad de ese concreto.

Como lamentablemente no siempre ocurre así, surgen métodos de protección que pueden ser empleados tanto para el concreto como para el acero, por ejemplo los que a continuación se mencionan:

Los aceros recubiertos, siendo de "epoxis" y galvanizados los más utilizados en experiencias en campo, sin embargo, cualquier daño en el revestimiento es perjudicial para la protección del acero. Los resultados sobre el particular no son muy halagadores,

ya actualmente existen muchas estructuras donde este método ha sido aplicado, que muestran corrosión severa de la armadura.

Los aceros inoxidable tienen mucha mayor resistencia a la corrosión respecto a los aceros al carbono, la cual deriva de una capa rica en cromo que se presenta en la superficie. Un aspecto importante al usar este tipo de aceros, es que la soldadura es más delicada, ya que se pueden formar puntos frágiles así como pares galvánicos que propicien el fenómeno de la corrosión.

Por otro lado, la adición de inhibidores de corrosión a la mezcla de concreto permite generar un entorno químicamente favorable para el acero, sin embargo se ha visto que su carácter es temporal.

Los morteros de reparación parecieran perfilarse como una opción viable para contrarrestar el fenómeno que nos atañe, sin embargo, dependen mucho de una práctica adecuada en su colocación ya que si no fuese así aparecerían zonas anódicas y catódicas inevitablemente, lo anterior debido a la adición de un tercer material a la zona de corrosión con diferente resistencia, módulo de elasticidad y al no aseguramiento de que este mortero penetre hasta recubrir la armadura, ya que esta zona interior no es visible.

1.7.2 Métodos No Convencionales.

Los métodos electroquímicos detienen o al menos reducen el proceso anódico y/o el proceso catódico por polarización del acero, y por los cambios químicos producidos en el concreto como consecuencia de la polarización.

Los tres procedimientos más importantes de rehabilitación de las estructuras de concreto reforzado mediante métodos electroquímicos son:

- a. Realcalinización electroquímica (RAE).
- b. Extracción electroquímica de cloruros (EEC).
- c. Protección catódica (PC).

Los tres métodos se basan en la polarización catódica del acero. En la tabla 1.6 se resumen sus características más importantes.

Tabla 1.6. Resumen de las técnicas electroquímicas.

	RAE	EEC	PC	
			PCCI	PCAS
Objetivo de la protección	Pasivar el acero	Pasivar el acero Extraer cloruros	Actuar sobre le potencial	
Duración de la polarización	Temporal (3-14 días)	Temporal (6-10 semanas)	Permanente	
Densidad de corriente sobre la superficie de concreto.	0.8-2 A/m ²	0.8-2 A/m ²	3-20 mA/m ²	
Ventajas	Tratamiento completado de 6 a 8 semanas	Tratamiento completado de 2 a 4 semanas	Larga duración de 20-50 años	Sin suministro de energía
	Sin mantenimiento futuro	Sin mantenimiento futuro	Estándares y especificaciones disponibles	Mantenimiento mínimo
	Sin red eléctrica requerida			Sin cableado ni equipos electrónicos
Desventajas	Pocos estándares o especificaciones aún disponibles	Pocos estándares o especificaciones aún disponibles	Suministro permanente y constante de energía	Vida limitada del ánodo (15± 5 años)
	Tiempo de vida del tratamiento aún no definido	Tiempo de vida del tratamiento aún no definido	Mantenimiento y monitoreo regular	Sin estándares publicados.

PCCI. Protección catódica por corriente impresa.

PCAS. Protección catódica por ánodos de sacrificio.

1.7.2.1 Protección catódica.

Esta técnica permite que la armadura se comporte como cátodo. Se puede aplicar por ánodos de sacrificio o por corriente impresa. La protección por ánodos de sacrificio implica la conexión eléctrica entre el refuerzo y un material más activo que el acero, el cual actuaría como el ánodo, estudios de laboratorio han demostrado efectividad en el uso de ánodos de aluminio y zinc. En el caso de corriente impresa el ánodo podría ser cualquier material (por ejemplo de zinc, magnesio y aluminio), ya que se utiliza una fuente de energía de corriente continua para inducir corriente que entra en la estructura a proteger, haciéndola cátodo.

1.7.2.2 Extracción electroquímica de cloruros.

En la figura 1.15 se muestra el esquema de la extracción electroquímica de cloruros (EEC), que es el proceso por el cual los iones cloro son removidos del interior del concreto por medio de la migración iónica al aplicar un campo eléctrico. Los parámetros considerados en el proceso de extracción de cloruros son la densidad de corriente y la duración del tratamiento. La técnica se basa en aprovechar la carga negativa del ion cloruro para ser atraído por un ánodo colocado externamente de manera temporal en la superficie de la estructura tratada. La remoción de la mayor parte del cloruro libre y la producción de OH^- permite restablecer la pasivación de la armadura.

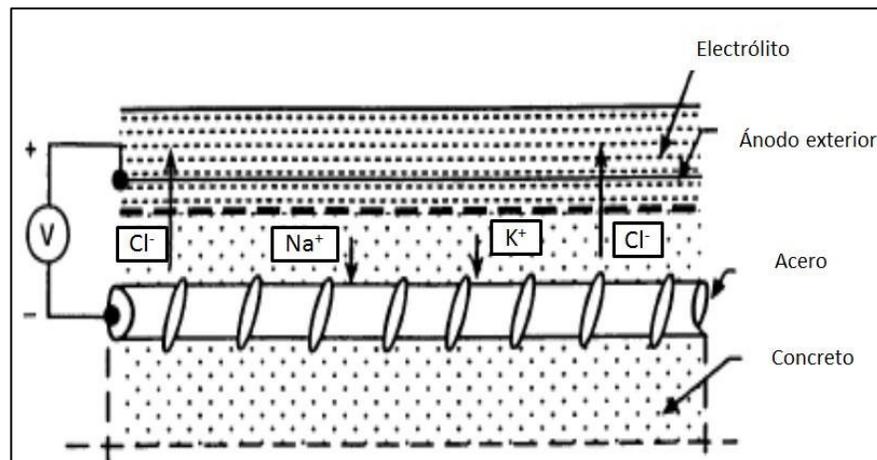


Figura 1.15. Esquema del funcionamiento de la extracción electroquímica de cloruros.

1.7.2.3 Realcalinización electroquímica.

La realcalinización es una técnica de rehabilitación de estructuras de concreto reforzado carbonatado con problemas de corrosión en sus armaduras, es no destructiva y temporal, y puede ser aplicada utilizando dos métodos diferentes: con y sin corriente eléctrica.

La aplicación del tratamiento sin corriente eléctrica se basa en la aplicación de un mortero de cemento con alta alcalinidad. El hecho de la elevada movilidad de los iones OH^- que son capaces de difundir desde zonas de elevado pH a otras de menor pH, puede realcalinizar el interior del concreto con recubrimientos no mayores de 2 cm [Weichung et al., 2005].

El utilizar la técnica sin corriente eléctrica implica el remover el concreto carbonatado, realizar una limpieza al acero corroído y colocar el mortero; sin embargo, aparte de ser un proceso lento, este tipo de parches promueven la formación de zonas anódicas y catódicas en la estructura, facilitando el resurgimiento del fenómeno.

En el caso de llevar a cabo la realcalinización aplicando una corriente eléctrica, el objetivo es restaurar la alcalinidad del concreto alrededor de la armadura, con lo que se consigue la repasivación de la misma. Esta alcalinización se alcanza por la generación de OH^- en la hidrólisis del agua que tiene lugar en el acero que actúa como cátodo. La duración del tratamiento es de entre 3 a 21 días, las densidades de corriente comúnmente utilizadas varían de entre 1 a 5 A/m^2 .

Los componentes para la aplicación de la técnica son los siguientes (figura 1.16):

- Un electrolito que puede ser carbonato de potasio (K_2CO_3) o carbonato de sodio (Na_2CO_3).
- Una fuente de corriente directa.
- Un ánodo externo provisional.

Al aplicar la RAE la varilla actúa como cátodo, generando iones hidroxilos debido a las reacciones catódicas, y el ánodo externo cierra el circuito (malla de acero inoxidable o de titanio), logrando valores de pH, incluso superiores a 11.5, dependiendo las condiciones de la estructura. [Eggers, 1997].

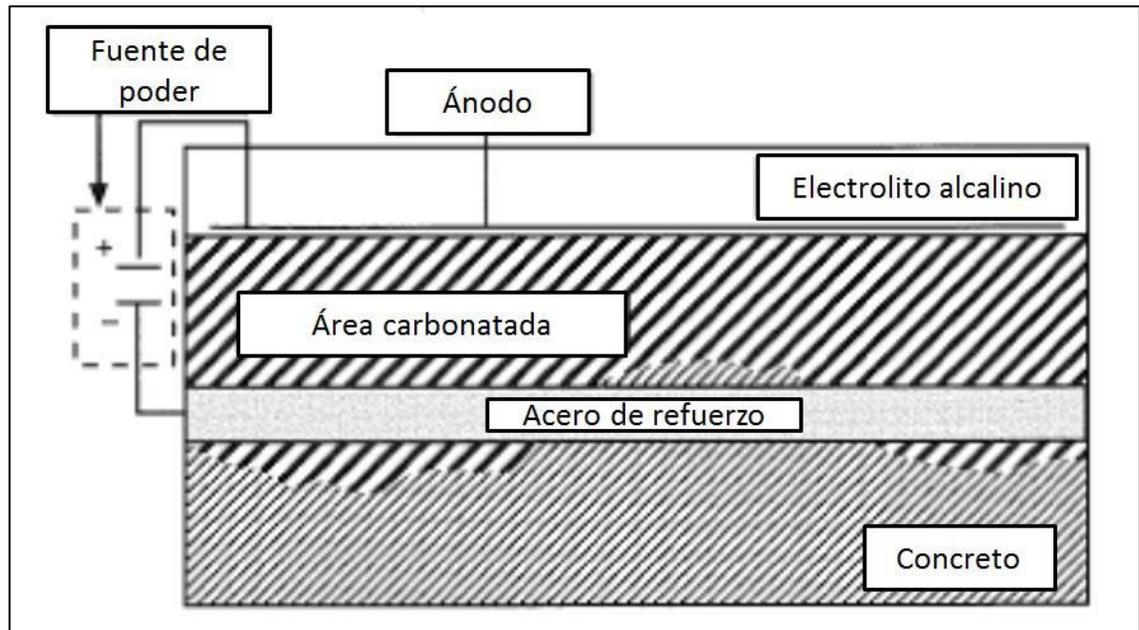


Figura 1.16. Principio de la Realcalinización Electroquímica.

1.8 Predicción de la vida útil en las estructuras de concreto reforzado.

La ASTM E 632-82 [1996] da una definición de vida útil como sigue:

"período de tiempo después de la construcción durante el cual todas las propiedades esenciales alcanzan o superan el valor mínimo aceptable con un mantenimiento rutinario"

El manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de concreto armado [DURAR, 1997] la define como:

"Período en el que la estructura conserva los requisitos del proyecto sobre seguridad, funcionalidad y estética, sin costos inesperados de mantenimiento".

La estimación de la vida útil de una estructura de concreto reforzado se realiza teniendo en cuenta los siguientes factores:

- a) La agresividad del ambiente.
- b) El espesor del recubrimiento y la resistencia a la penetración del agente agresivo.
- c) El límite inaceptable de deterioro.

La agresividad del ambiente está clasificada generalmente en los códigos nacionales en función del contenido de humedad y de agentes contaminantes. El espesor del recubrimiento es probablemente la primera oportunidad de proteger la estructura, este se selecciona en la etapa de diseño y está en función de la agresividad del ambiente al que estará expuesta la edificación.

La definición de límite inaceptable de deterioro varía en función del tipo de elemento estructural, y de las repercusiones económicas y sociales que implica su deterioro.

En algunas ocasiones el límite inaceptable puede ser la despasivación del acero, en otras el desprendimiento del recubrimiento, mientras que en otras estructuras podría llegarse a límites aparentes de deterioro significativo.

1.8.1 Modelo de Tuutti.

Existen modelos de predicción de vida de servicio que son de utilidad en la predicción de la etapa de inicio de la penetración de la carbonatación en el concreto, como: el modelo del CEB TG V 1+2 [Durable concrete structures, Report of Task Group 1+2, 1996], el modelo de Bakker [Initiation period in Report of the TC 60 RILEM, 1998], el modelo de Schießl [Corrosion of reinforcement in International Workshop on Durability of Concrete structures CEB- RILEM, 1987], pero sin duda el más difundido es el de **Tuutti** [Corrosion of Steel in concrete, 1982] mostrado en la figura 1.17, quien establece un nivel máximo inaceptable de deterioro asimilado a la aparición de grietas, y propone dividir la vida de la estructura en dos períodos, de iniciación y de propagación.

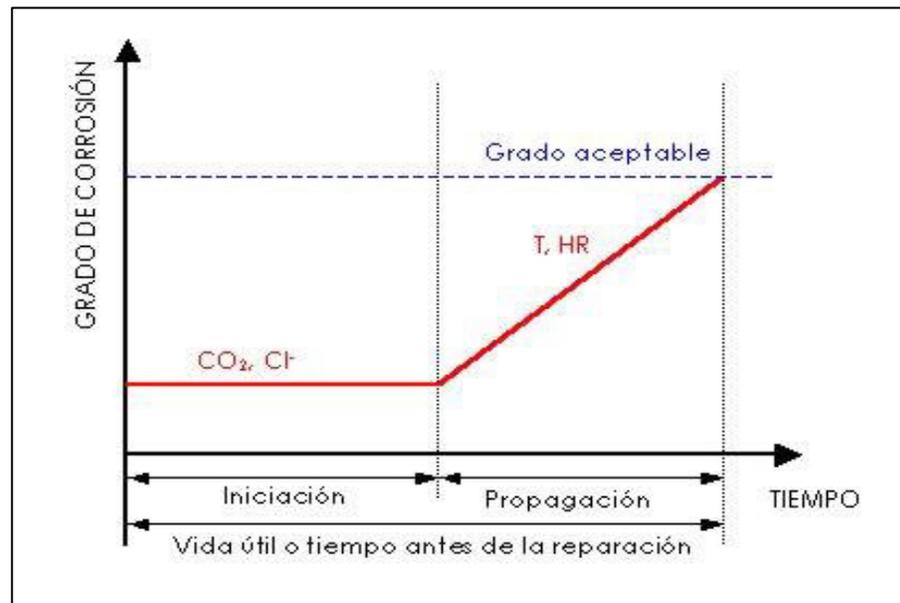


Figura 1.17. Modelo de Tuutti.

El período de iniciación es el tiempo que transcurre hasta que se desencadena la corrosión en estado activo, el período de propagación se refiere al tiempo que transcurre, una vez producida la despasivación, hasta llegar a un grado de deterioro en que es necesaria una reparación.

El período de iniciación se puede estimar en función de las características del medio agresivo y del espesor y calidad del recubrimiento de concreto. El período de propagación es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, cualquiera que sea el nivel de daños tolerable. A partir de las mediciones in situ de velocidad de corrosión de las armaduras, puede cuantificarse en algunos casos el modelo de Tuutti, obteniendo la vida útil y la vida residual de la estructura, entendiéndose por vida residual *“tiempo de vida que queda a partir de la inspección de acuerdo con una predicción de vida útil”* [Andrade et al., 1993].

Existe un modelo que propone las similitudes entre las etapas de vida de servicio de un ser humano y una estructura, y consiste en 7 etapas, como se describen a continuación y se muestra en la figura 1.18:

1.8.2 Modelo de las siete etapas.

Etapa 1: Proyecto de planeación de la vida total de la estructura.

La concepción se da por las primeras discusiones acerca del proyecto y su preparación. Dependiendo del tipo de proyecto, la estructura puede durar por siempre. En esta etapa se proyecta la vida total e incluye el diseño de la durabilidad arquitectónica y estructural.

Etapa 2: Preparación para la vida de servicio.

Comparado con la gestación. La analogía con esta etapa está dada por el periodo de construcción de la estructura. El seguir las especificaciones del proyecto con una supervisión adecuada, determinará el periodo de vida total de la estructura.

Etapa 3: Inicio de la vida de servicio.

Comparado con un grupo de ginecólogos, pediatras y anestesiólogos que están a cargo de recibir al recién nacido para asegurar las buenas condiciones. En término de una estructura, es el día en que se pone en servicio.

Etapa 4: Vida de servicio.

Es la etapa que abarca desde que se entrega hasta la edad adulta. Es una etapa crítica donde la supervisión de los padres es importante para prevenir, detectar y corregir cualquier tipo de problema relacionado a la salud física o mental, emociones o accidentes que puedan afectar el desarrollo a largo plazo de la persona.

La analogía de esta etapa, se refiere a que la nueva estructura puede o no recibir mantenimiento preventivo para evitar daños a futuro. Será el periodo de tiempo desde el día en que se puso en servicio, hasta el día en el cual la agresividad del ambiente y/o las cargas resulta en deterioro directo del acero/concreto.

Etapa 5: Vida de servicio residual.

Incluye desde la madurez hasta la tercera edad. Es un periodo donde el correcto desarrollo depende de la persona y los hábitos correctos durante las etapas previas.

En términos de durabilidad, esta etapa corresponde al periodo de propagación. Sin embargo, el periodo de propagación acaba cuando no se pueden restaurar las características o habilidades iniciales para soportar las cargas ambientales y

estructurales. En realidad, estas características tienen una alta probabilidad de ser restauradas si la estructura se repara/rehabilita adecuadamente en un cierto tiempo crítico.

Es la etapa en la cual la estructura será útil a pesar de sus problemas solo si recibe el tratamiento correcto y a tiempo.

Etapa 6: Vida residual.

Es el instante antes de la muerte. En esta etapa se deben cuidar todas las funciones de la persona, debido a que puede caer. En el caso de la estructura, es el tiempo cuando cualquier acción preventiva o correctiva no puede restaurar las condiciones esperadas de funcionalidad, servicio, cargas, etc.

En esta etapa se debe pensar en el cambio de uso de la estructura por parte del dueño. Se deben planear actividades de descarga de zonas, evacuación de gente, desensamble de algunas instalaciones, etc. Antes de la muerte de la estructura.

Etapa 7: Fin de la vida residual.

Es la etapa final de agonía y muerte como resultado de fallas, colapsos o sufrimiento prolongado. En el caso de la estructura corresponde al comienzo del colapso parcial o total.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

2. Antecedentes.

2.1 Introducción

Fue John B. Miller (1988) fue quien realizó la patente del proceso electroquímico para transportar una solución alcalina al interior del concreto, llamándolo realcalinización, cuyo sistema poroso recupera la alcalinidad, inicialmente perdida por el proceso de carbonatación.

2.2 Principio de la técnica de realcalinización electroquímica (RAE).

La técnica está basada en la aplicación de un campo eléctrico al sistema acero-concreto con el objeto de inducir determinados procesos a nivel de la matriz de concreto, así como de la interface. A nivel local, en las inmediaciones de la interface acero-concreto, el pH aumenta y las condiciones (relativas al concreto) que inducen la pasivación del acero pueden ser regeneradas, y con esto disminuir la cinética de deterioro (relativo al acero).

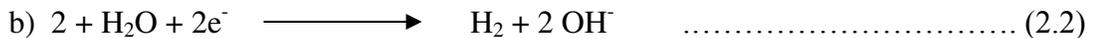
Para aplicar la técnica, se supone el paso de una corriente directa (DC) a través del concreto, entre el acero de refuerzo y un ánodo colocado sobre la superficie del concreto inmerso en un electrolito, se recomienda un metal inerte (noble) para evitar la disolución dentro del electrolito [Ihekwaba et al., 1996].

La corriente eléctrica suministrada es generalmente de 1 A/m^2 , aplicada durante períodos que van de 7 a 21 días. En una aplicación tradicional de campo, se utiliza una pasta a base de papel de celulosa saturada en una solución 1 M de carbonato de sodio.

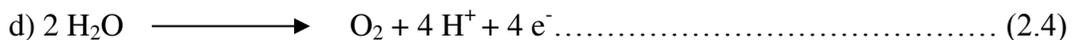
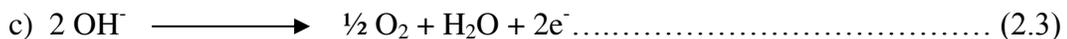
El objetivo de esta técnica es restablecer la protección que confiere el concreto al acero, aumentando el pH del concreto que envuelve a la armadura. Para ello se hace

pasar una corriente continua desde un ánodo externo hasta la armadura a través del concreto. El ánodo se coloca en la superficie del concreto junto a un electrolito de carbonato sódico o potásico.

En el cátodo, el agua se reduce a iones hidroxilo. En base a las ecuaciones siguientes, primero, el oxígeno disponible se consume de acuerdo con a), eso ocurre en menos de 24 horas, después la reacción catódica produce hidroxilo e hidrógeno gas de acuerdo a b).



En el ánodo el hidroxilo o el agua se oxidan a oxígeno y protones, de acuerdo a c) y d)



Como consecuencia de estas reacciones se produce el proceso más importante de la realcalinización, un aumento del pH alrededor de la armadura [Cobo Escamilla, 2001].

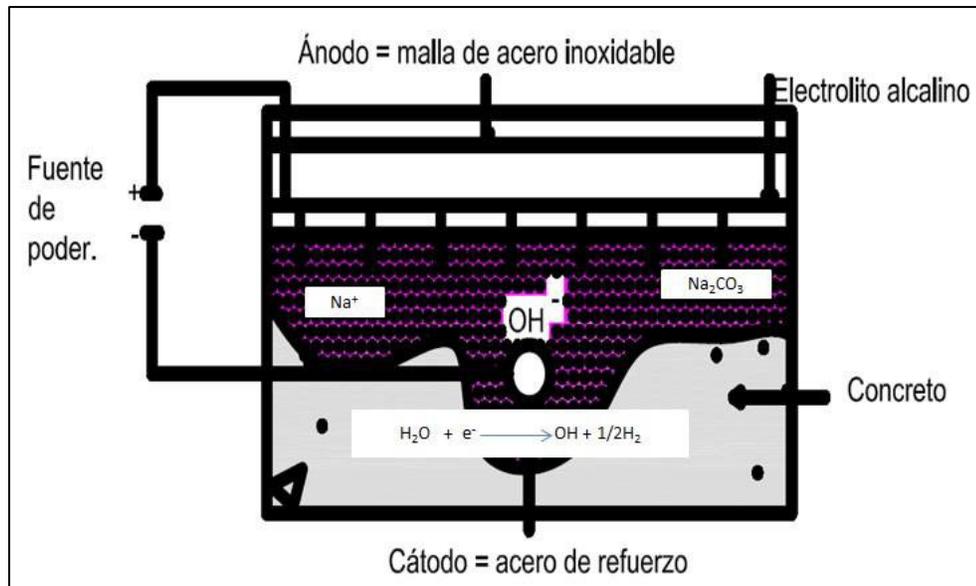


Figura 2.1. Esquema de Realcalinización Electroquímica.

El tratamiento electroquímico da origen a los siguientes mecanismos [Mietz, 1998], que no necesariamente son asociados al campo eléctrico:

2.2.1 Electrolisis.

Produce hidroxilo en el cátodo en una cantidad proporcional a la carga que ha pasado en la superficie de los electrodos, desprendiéndose iones hidroxilos e hidrógeno gaseoso.

2.2.2 Electromigración

Las soluciones acuosas de sales, ácidos o bases son conductoras de la electricidad, ante la presencia de un campo eléctrico los iones se mueven, transportando la corriente. La cantidad de corriente que atraviesa la solución, bajo un determinado potencial, es proporcional al número de iones presentes en la solución.

En el concreto el transporte de corriente eléctrica se produce casi exclusivamente por la migración de los iones disueltos en la disolución de la red de poros. Por tanto al aplicar un campo eléctrico entre la armadura y un ánodo externo, los iones cargados negativamente (por ejemplo el ion cloruro o el ion hidroxilo) se mueven hacia el ánodo y los iones cargados positivamente (como el ion sodio y el ion potasio) se mueven hacia el cátodo, es decir, a la armadura.

2.2.3 Electroósmosis.

Un transporte macroscópico de líquido producido por el paso de la corriente eléctrica no se ha comprobado experimentalmente ni se han dado valores para poder cuantificar el efecto.

2.2.4 Absorción capilar.

Debido a los efectos capilares, el electrolito (la solución alcalina) ingresa al concreto desde su superficie. Lo anterior está en función entre otras de las condiciones de humedad del concreto y de la estructura de la red de poros.

2.2.5 Difusión.

Se presenta debido a las diferentes concentraciones. Las estimaciones analíticas que tiene este efecto son prácticamente despreciables como contribución al tratamiento electroquímico.

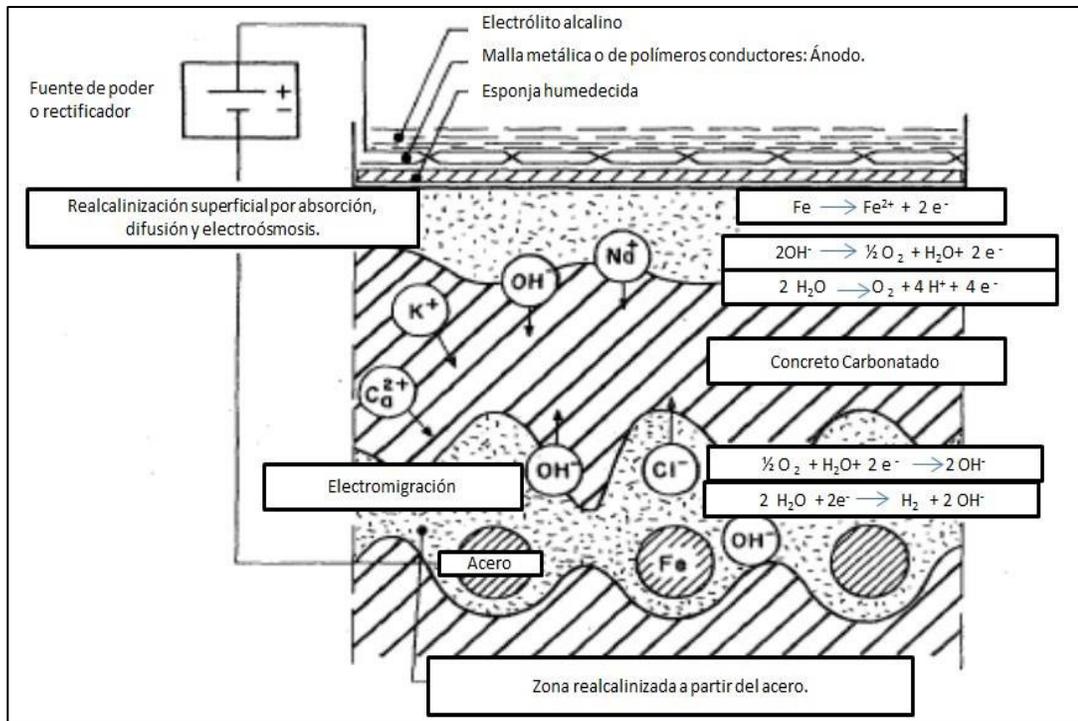


Figura 2.2. Proceso y Reacciones de la RAE.

2.3 Variables que intervienen en la Realcalinización del concreto carbonatado.

2.3.1 El cemento.

La relación entre la cantidad de agua y el material cementante utilizado es un factor que indica la calidad del concreto, se relaciona con la resistencia a la compresión [PCA, 2004] y con su durabilidad.

Para el caso que nos ocupa, el transporte de iones se realiza a través de la pasta de cemento, es decir a través de la red porosa y sus características químicas, por tanto, los procesos de transporte de masa y gradientes de difusión, se darán en los poros capilares contenidos en la pasta de cemento, de ahí la importancia del caso de realizar una reparación. Se sabe que las adiciones puzolánicas conllevan beneficios físicos y mecánicos al concreto, aunque Pollet en el 2000, encontró que para la

aplicación de la RAE se dificulta el proceso en concretos fabricados con ceniza volante y escoria de alto horno.

En el caso particular de esta investigación se utilizó un CPC 30 R, cemento tipo I de acuerdo a ASTM C150, el cual no contiene ninguna característica "especial", presenta un fraguado normal, y es utilizado para fabricar concretos convencionales, para el cual no se ha encontrado efecto adverso para aplicar la realcalinización.

2.3.2 Recubrimiento.

Es el primer oponente que tiene a su favor el concreto en contra de los agentes agresivos, es de vital importancia para cualquier estructura respetar la normatividad relacionada con el recubrimiento, que será de acuerdo a la función y uso estructural de cualesquier inmueble.

En nuestro caso para la aplicación de un campo eléctrico en la técnica electroquímica es importante garantizar la continuidad eléctrica, es decir, que el flujo de corriente no se vea interrumpido, ya que pueden presentarse variaciones debido al espesor o por grietas o delaminaciones del mismo.

2.3.3 Grado de carbonatación.

Al realizar una inspección a una estructura con problemas de corrosión por carbonatación, se le debe aplicar el método de la fenolftaleína para identificar las zonas con carbonatación, esto con el fin de ubicar en que zona de recubrimiento se ha marcado el perfil o si es que ha llegado ya al acero.

2.3.4 Continuidad del acero.

Basado en que el principio de la RAE es la aplicación de un campo eléctrico al acero de refuerzo, debe asegurarse la continuidad de aplicación del flujo de corriente, ya que si esta se interrumpe ya sea por grietas o delaminaciones el acero quedará desprotegido.

2.3.5 Estado superficial del acero de refuerzo.

En condiciones reales, los metales activos o no nobles nunca se encuentran con una superficie libre de óxidos, de hecho cuando no se pueda ver a simple vista, el acero al carbono presenta a nivel microscópico una película de óxido que se forma en presencia de aire y que se ha comprobado tiene características de barrera en la difusión de hidrógeno a través de ella.

Se puede establecer que las propiedades de las capas o películas de óxidos que se forman en la superficie del acero dependen del medio, por lo tanto se pueden resumir como:

Capa pasiva formada debido a la alcalinidad del concreto y como capa o depósito de herrumbre formada en el acero despasivado. De acuerdo a la literatura estas tienen una composición química muy parecida, además de que las dos poseen naturaleza multicapa y son muy heterogéneas, pero aunque tienen cosas en común, sus propiedades protectoras no lo son, ya que la primera es altamente protectora y la segunda se considera como un depósito poroso que no funciona como barrera.

2.4 Criterios para evaluar su eficiencia.

En este trabajo se evaluará la influencia de la degradación del acero de refuerzo en la efectividad de la técnica de realcalinización. González J.A. et al, 2000 en su trabajo (que se describe más adelante a detalle), concluye que la RAE puede repasivar el acero de un estado de corrosión incipiente, sin embargo, no puede repasivar el acero altamente corroído, este autor en su trabajo llama "altamente corroído" a barras de acero recuperadas de delaminaciones y grietas en la estructura carbonatadas por más de 25 años.

Sin embargo, de acuerdo al principio de la técnica, la generación de iones OH^- es independiente de la pérdida de masa sufrida por el acero por corrosión, y no afecta su movilidad en razón de su polaridad asociada a un campo eléctrico, además de que fenómenos como la absorción y la difusión pueden penetrar en un material poroso y ayudar a la recuperación alcalina encontrándose (en algunos casos) con el frente realcalinizado activamente (campo eléctrico).

Los criterios que se tomaron en cuenta para la aceptación de la eficacia de la técnica de RAE en este trabajo fueron:

- La recuperación alcalina del pH en la zona del acero y su recubrimiento.
- Seguimiento electroquímico. (Potencial de corrosión (E_{corr}), velocidad de corrosión (i_{corr}) y resistividad (ρ)).
- Evaluación post-tratamiento (re-carbonatación).

2.5 Efectos No deseados en la RAE.

El tratamiento produce efectos que pueden resultar perjudiciales para la durabilidad del concreto, cabe resaltar que entre los métodos no convencionales (extracción electroquímica de cloruros y la RAE) que aplican un campo eléctrico para llevar a cabo su tratamiento, es la RAE en la que estos efectos son menos significativos, debido a que el tratamiento se realiza en menos tiempo y sus densidades de corriente son menores a las empleadas en la extracción electroquímica de cloruros (EEC), entre los efectos adversos están los siguientes:

- a. La reacción álcali-agregado.
- b. La reducción de la adherencia entre el acero y el concreto.
- c. La fragilización del acero por absorción de hidrógeno.

2.5.1 La reacción álcali-agregado.

Un incremento en la concentración de iones OH^- en la solución de poros que rodea la armadura tiene un efecto beneficioso en términos de protección frente a la corrosión, pero en el caso de concretos que contengan agregados reactivos puede resultar peligroso porque se puede iniciar o acelerar la reacción álcali-agregado. [Escamilla-Cobo, 2001].

2.5.2 Reducción de la adherencia entre el concreto y el acero.

El paso de una corriente catódica produce cambios en la composición de la matriz del concreto, fundamentalmente un aumento significativo del ion hidroxilo alrededor del cátodo, produciendo un debilitamiento de las fuerzas de adhesión de la matriz, y consiguientemente, una disminución de la adherencia.

2.5.3 Fragilización del acero por absorción de hidrógeno.

En la RAE se produce la siguiente reacción catódica en el acero de refuerzo:



Parte de los átomos de hidrógeno producidos por la reacción (2.6) son absorbidos sobre la superficie metálica antes de formarse la molécula de hidrógeno, produciéndose un gradiente de concentración entre la superficie y el interior del metal, penetrando el hidrógeno atómico por difusión y situándose en las zonas de defectos, disminuyendo la energía interna del metal, lo que justifica que el fenómeno este favorecido termodinámicamente.

Este proceso puede tener mayor repercusión si en el acero existen grietas o picaduras que actúan como factores concentradores de tensiones. El hidrógeno difunde hacia el vértice de la grieta donde es absorbido, reduciendo la energía superficial de los átomos sometidos a tracción y fragilizando el material, [H.H. Uhlig, 1979], de igual forma que, para la formación de una grieta en una superficie que contiene hidrógeno se precisa menos energía que para formar la misma grieta en una superficie sin hidrógeno.

Sin embargo este fenómeno se ha detectado para cuando la densidad de corriente aplicada en la RAE supera los 2.5 A/m².

2.6 Niveles de corrosión.

De una forma general, se le dio seguimiento a los niveles de corrosión o de pérdida del material de acuerdo a aquellos valores que se han clasificado como un criterio de interpretación según [Feliu et al., 1989]. El límite entre corrosión activa y pasiva se sitúa entre $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, este límite aplica cuando el proceso da lugar a la formación de herrumbre (óxidos expansivos que fisuran el recubrimiento).

La resistencia a la polarización está relacionada con la velocidad de corrosión instantánea a través de la fórmula de Stern & Geary, referida en la ecuación 1.15. La principal ventaja de utilizar este método es que se determina la velocidad instantánea de corrosión en función del tiempo, es posible determinar la vida residual de la estructura, en el momento de la medida, considerando que se puede conocer la pérdida de masa ocurrida en el momento de la misma.

En esta investigación, se aplicó la técnica de realcalinización electroquímica para tres niveles de corrosión propuestos en velocidades de corrosión, de despreciable a baja, en un nivel incipiente o nulo de degradación de acero, para una velocidad que ronde valores de entre $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ es decir, que el acero este activo, y por último un valor de velocidad alta o sea por encima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabla 2.1. Criterio de interpretación de velocidad de corrosión y su clasificación en niveles de corrosión. [Feliu et al., 1989].

Velocidad de corrosión, i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nivel de corrosión
<0.1	Despreciable
0.1 a 0.5	Baja
0.5 a 1	Moderada
>1	Alta

2.7 Estudios realizados previamente.

En trabajos realizados previamente [González et al., 2000] [Miranda et al., 2006] se han cuestionado la eficacia de la técnica de la realcalinización, concluyendo que esta técnica es función del estado superficial del acero, destacando solo la eficacia de está en un estado inicial de corrosión o de uso preventivo de la técnica, pero, ¿qué técnica no sería eficaz en su uso preventivo? Es por eso que cuando uno se siente indispueto es solo cuando va a visitar a un médico, igualmente en las estructuras, habrá que atenderlas cuando estén comprometidas a brindar su función para la cual fueron erigidas, pero ¿hasta qué momento este tratamiento será efectivo?, ¿en función de qué velocidad de degradación su recuperación puede ser factible?, a decir verdad es que presentarán una corrosión generalizada debido a su ataque por carbonatación, -¿A qué valor de pérdidas de masa del acero la rehabilitación puede ser posible?, estas y otras preguntas de investigación fueron realizadas y diseñadas para ser respondidas en esta investigación. Como en cualquier investigación, se inició por estudiar el estado del arte del tema.

A continuación se muestran diversos trabajos que se encontraron del mismo:

- 1) En 1997 Banfill y colaboradores, realizaron un estudio para observar el efecto de la realcalinización sobre las propiedades físicas y mecánicas en el concreto. Los especímenes fueron expuestos a altas concentraciones de CO_2 en el laboratorio para inducir una carbonatación, y sus propiedades fueron comparadas con unos especímenes no tratados. Las dimensiones de los especímenes fueron cubos de 100 mm y prismas de 75x75x25 mm, utilizaron cemento Portland grado 42.5 y agregado silicoso con un tamaño máximo de 20 mm. Para la mezcla representativa, se obtuvieron a los 28 días tuvo esfuerzo a la compresión de 35 N/mm^2 , siendo estos curados por 24 horas. En el tratamiento electroquímico la densidad de corriente que utilizaron fue de 1 A/m^2 y tuvo dos semanas de duración; una placa de acero

se convirtió en el cátodo y el espécimen fue inmerso en un tanque de solución de carbonato de sodio en relación 1 molar y rodeado de una malla de ánodo, se recubrieron 5 caras dejando solo expuesta la pegada a la placa.

En sus resultados Banfill, et., al, concluyeron de su investigación que los resultados parecen ser consistentes con lo ya sugerido que brinda la RAE acerca de la densificación en la estructura del concreto, cual es más pronunciado cerca del cátodo.

El incremento en la resistencia a la compresión esta congruente con la densificación de los poros al introducir el electrolito.

La reducción en la reacción álcali sílice (ASR) podría ser explicada por la reducción en la permeabilidad evitando el acceso al agua para alimentar la reacción del gel formado en el proceso.

Las propiedades del concreto que ha sido sujeto a RAE electrolítica cambian de una manera consistente en cuanto se deposita el material en los poros del concreto y su consecuente densificación. La distribución del tamaño de poros se mueve en dirección de los poros más pequeños. El total de agua de absorción, absorción capilar y absorción de la superficie inicial disminuye. El esfuerzo a la compresión, a la flexión, el módulo dinámico y elástico así como la velocidad de pulso ultrasónico, todas incrementan y la tendencia a la expansión ASR disminuye.

- 2) Weichung Yeih y Jiang Chang en 2005, investigaron acerca de la eficacia de la realcalinización en concretos carbonatados. Para evaluar la técnica utilizaron valores de pH cerca de la barra, potenciales de circuito abierto y velocidades de corrosión instantánea, además de pruebas como resistencia a la compresión, módulo de elasticidad y esfuerzos de adherencia para determinar si la RAE afecta estas propiedades. En su metodología experimental, utilizaron un cemento Tipo I, agregado triturado y arena de río, una relación a/c =0.65, con las siguientes cantidades: 202 kg/m³ de agua, 311 kg/m³ de cemento, 868 kg/m³ de arena y 989 kg/m³ de agregado grueso;

usaron una varilla #4 con módulo de elasticidad de 203 GPa y esfuerzo a la fluencia de 409 MPa. Se evaluaron con ensayos de resistencia a la compresión y ensayos de absorción en cilindros de 10x20 cm, de adherencia en cilindros de 10x20 cm con acero embebido 4 cm, ensayos de circuito de potencial abierto, densidad de corriente de corrosión, realcalinización y valores de pH, en un arreglo similar al anterior solo que embebieron 15 cm, y para ensayos de resistividad utilizaron el método de Wenner siendo ensayados especímenes prismáticos de 10x10x40 cm con un varilla embebida #3. Estos especímenes fueron almacenados en una cámara de carbonatación con 100% de CO₂ y R.H.= 70% para asegurar una carbonatación total. La RAE fue aplicada 43 días después del colado. Como ánodo utilizaron una malla de titanio y el electrolito fue carbonato de sodio en relación 1 molar.

Como conclusiones los autores llegaron a las siguientes:

*El Na₂CO₃ con CO₂ y agua, forma NaHCO₃ que condensa la estructura del poro (después de la RAE); lo anterior según las pruebas de agua de absorción y resistividad.

*La técnica de la RAE incrementa un valor de pH en un valor cercano a 11 alrededor de la varilla y esta región se expande.

*Los valores del potencial de circuito abierto tienden a valores más positivos, y disminuyen los valores de la velocidad de corrosión instantánea.

*El esfuerzo a la compresión, módulo de elasticidad y esfuerzos de adherencia, disminuyen linealmente, resulta que después de la carbonatación el esfuerzo a la compresión aumenta debido a la generación de CaCO₃. Al aplicar la RAE los iones sodio y potasio pueden ser atraídos por el cátodo y atacar el gel CSH. Como sugerencia, en esta investigación se encontró que un período de RAE de entre 8 y 13 días, no disminuye significativamente el

esfuerzo a la compresión, ni el módulo de elasticidad ni el esfuerzo de adherencia encontrada.

- 3) En 2005, Carvajal y colaboradores publicaron un estudio sobre la técnica de RAE. Elaboraron especímenes de concreto reforzado de dimensiones de 150 x 150 x 150 mm, con dos varillas de acero A-44-28 H, con un diámetro de 10 mm. Utilizando un cemento puzolánico y una relación a/c de 0.50. Los especímenes fueron carbonatados en una cámara acelerada de CO₂ durante 21 días, no se especifica bajo qué condiciones de humedad, concentración de CO₂ y temperatura se llevó a cabo. La aplicación del tratamiento fue realizada bajo los siguientes parámetros: durante 7 días utilizaron como electrolito Na₂CO₃, y se aplicó una densidad de corriente de 25 mA.

Los resultado a los que llegaron fueron que se realcalinizó toda el área alrededor de las barras de acero, esto aplicando la prueba del indicador en base a fenolftaleína y que los potenciales se situaban en una zona de pasivación respecto al diagrama de Pourbaix.

Se concluyó que, es necesario que el tratamiento sea aplicado a un período mayor a 7 días para permitir un mayor radio de recuperación de la alcalinidad del concreto alrededor del acero de refuerzo.

- 4) Se analizó el trabajo de J.A. González y colaboradores 2006, en el cual estudiaron el comportamiento de un acero de refuerzo pre-corroído y uno recién colocado en probetas de dimensiones de 8x2x5.5 cm de morteros de cemento, arena y agua en una proporción de 1:3:0.5, los especímenes fueron hechos de cemento Portland, arena de sílice y agua destilada, y sumergidos en una solución saturada de Ca (OH)₂. Las barras de acero de refuerzo pre-corroído fueron obtenidas de elementos de concreto reforzado en el cual el recubrimiento de concreto se había resquebrajado en muchas zonas después de 29 años de vida de servicio. Las barras se encontraban recubiertas por productos de corrosión y fueron limpiadas según ASTM G-1. Para los especímenes con acero de refuerzo recién colocado y "limpio" en orden de

facilitar la corrosión, fueron almacenados en un ambiente de alta humedad (H.R. \approx 95%).

El monitoreo para ambos tipos de especímenes fue realizado por medio del potencial de corrosión (E_{corr}), la resistencia a la polarización (R_p), la cual fue usada para estimar la velocidad de corrosión usando la ecuación de Stern y Geary, y curvas de polarización, además de la respuesta a pequeños impulsos galvánicos.

Basados en los resultados de este trabajo, los autores concluyen lo siguiente:

*La RAE puede considerarse como un medio para asegurar la repasivación del acero de refuerzo pre corroído promovido por la carbonatación del concreto.

*La RAE puede repasivar el acero de un estado de corrosión incipiente.

*La RAE se puede considerar como un método apropiado para prevención hablando estrictamente, no como método de rehabilitación.

5) NACE SPO107-2007, Standard Practice "Electrochemical Realkalization and Chloride Extraction for Reinforced Concrete". Específicamente en la sección 3, este estándar hace referencia al alcance que tiene la técnica de RAE, así mismo menciona una serie de recomendaciones, entre las que se encuentran:

- Las medidas de potencial, deberán hacerse de acuerdo a ASTM C876.
- En todos los casos, la densidad de corriente no debe sobrepasar 4 A/m^2 .
- El criterio para asegurar un mínimo de carga total por unidad de área del acero en el tratamiento es de 200 A-h/m^2 .
- La efectividad de la RAE se demostrará por medidas de pH, usando un indicador a base de fenolftaleína, el cual deberá pintar a un tono rosa como mínimo 10 mm alrededor del acero o el diámetro del mismo, cual sea más grande.

- Cuando se utiliza un catalizador de titanio como ánodo, será necesario agregarle una solución buffer, con la finalidad de monitorearlo para que no disminuya su pH por debajo de 7.
 - Concentración a 1 M es adecuada para Na_2CO_3 y K_2CO_3 como electrolitos.
 - Los electrolitos deberán estar protegidos de los cambios climáticos (sol, lluvia, viento, nieve, etc.).
 - Cada zona deberá ser monitoreada para evitar un cambio en la carga total aplicada.
- 6) En 2011, F. González y colaboradores, en este trabajo de investigación se abordó la RAE como una técnica de prevención contra la corrosión del acero de refuerzo inducido por carbonatación. Se fabricaron especímenes prismáticos de concreto reforzado de 60 x 70 x 120 mm, los cuales fueron hechos con dos tipos de cemento, cemento portland compuesto (CPC) y cemento portland puzolánico (CPP). Los especímenes fueron expuestos a una atmosfera con 10% de concentración de CO_2 , a 30° C de temperatura y una humedad relativa de 65% hasta obtener un concreto parcialmente carbonatado. Después fue aplicado el tratamiento por 20 días usando 1 A/m² de acero, como densidad de corriente, además de Na_2CO_3 y K_2CO_3 como electrolitos a una concentración de 1 M. Durante el tratamiento el pH del electrolito fue monitoreado regularmente. En el concreto, además de la aplicación de la fenolftaleína, el pH fue determinado en la interfase del acero-concreto y en la superficie de los especímenes realizado con polvos por trituración potenciométrica.

Los autores llegaron a las siguientes conclusiones:

*El pH obtenido en los especímenes hechos con CPC fue mayor que el de los realizados con CPP, ambos, en la zona del acero y el superficial.

*El tipo de cemento fue una variable que afecto el nivel de pH alcanzado, pero el tipo de anolito usado no.

*En el área cerca a la superficie de concreto, el mayor incremento de alcalinidad fue obtenido después de 5 días de RAE, aunque mencionan que el pH inicial de un concreto no-carbonatado no se alcanzó.

*En resumen, bajo las condiciones experimentales desarrolladas en esta investigación, y los resultados obtenidos, se concluyó que la RAE puede ser aplicada como una técnica preventiva en un concreto parcialmente carbonatado.

- 7) En 2012 P.H.L.C Ribeiro y colaboradores, en esta investigación abordan la influencia de las características del concreto, como lo son: el tipo de cemento, relación a/c, espesor de recubrimiento, sobre la técnica de RAE en concretos carbonatados. Realizaron especímenes prismáticos de concreto de 8 x 8 x 8 cm utilizando un cemento portland tipo III de acuerdo a ASTM (alta resistencia a temprana edad) y tipo IV (cemento portland puzolánico ASTM tipo IP). Las relaciones a/c fueron de 0.55 y 0.65, un agregado grueso de 95 mm y fino de 4.8 mm. Colocaron 2 varillas de acero por espécimen con un diámetro de 6.3 mm y 10 mm de longitud, a 1 y 2.5 cm de espesor de recubrimiento. Antes de colocarlas fueron limpiadas con cepillo de cerdas metálicas para remover impurezas, así mismo fueron cubiertas con cinta aislante, dejando solo el área expuesta dentro de las probetas que fue de 6 cm². Además se utilizaron cilindros sin refuerzo de 10 x 20 cm, los cuales se utilizaron para el monitoreo de la carbonatación. Todos los especímenes fueron curados en una cámara ambiental por 7 días, para representar condiciones cercanas al campo de aplicación, y permanecieron en un ambiente de laboratorio por 180 días, cubiertos con una filmína de plástico para evitar su temprana carbonatación.

Después de 180 días fueron sometidos a condiciones de carbonatación acelerada, con 75 ± 5 % de humedad relativa, 28.5 ± 1 °C de temperatura, aunque no especifican la concentración de CO₂ que utilizaron. Con las probetas sin refuerzo monitorearon el avance de la carbonatación aplicando

el indicador en base a fenolftaleína. Simultáneamente, las probetas con acero de refuerzo se monitorearon hasta que el potencial de corrosión fuera más negativo que -350 mV, después de identificar despasivación, fue aplicado el tratamiento de RAE.

Durante el tratamiento de RAE utilizaron una densidad de corriente de 2 A/m², una malla de titanio activado como ánodo y el electrolito fue Na₂CO₃ a concentración de 1 M. Se resalta que para el monitoreo de la recuperación alcalina del concreto se utilizó timolftaleína como indicador (a 1%), el cual cambia de color a azul para pH superiores y alrededor de 10.5 y no pinta para valores menores, al finalizar el tratamiento se mostró que la zona fue realcalinizada. El seguimiento electroquímico se llevó a cabo mediante el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente instantánea (i_{corr}).

Los autores llegaron a las siguientes conclusiones:

*Influencia de la relación a/c: cuando la relación a/c aumenta, la resistencia óhmica disminuye, así como el tiempo para completar el tratamiento, permitiendo un flujo más libre de la carga total aplicada.

*Influencia del tipo de cemento: el uso de adiciones puzolánicas en el cemento contribuye a períodos mayores de aplicación de la RAE, por tanto mayor cantidad de carga total aplicada, como consecuencia de su baja alcalinidad, debido a su poca reserva de hidróxido de calcio.

*Influencia del espesor de recubrimiento: mientras mayor sea el espesor de recubrimiento, mayor demanda de tiempo y carga total de aplicación.

*Los valores electroquímicos del potencial fueron más positivos, y su velocidad de corrosión estuvo por debajo de 0.1 A/m², lo cual indicó tendencia a la repasivación.

2.8 Aporte de la investigación.

A la luz de la literatura, se localiza un intervalo vacante respecto a que la técnica de RAE sea aplicada a distintos niveles de corrosión antes de identificar un agrietamiento, lo cual da la oportunidad de investigar sobre esto y ampliar el conocimiento de la realcalinización electroquímica, además de exponer una recomendación en cuanto al alcance de su uso.

2.8.1 Justificación.

La mayoría de las edificaciones en México se realizan de concreto reforzado. Como cualquier otro material de construcción sufre con el paso del tiempo deterioro principalmente por las condiciones a las que está expuesto. El principal problema de deterioro se relaciona con el mecanismo de corrosión por carbonatación, siendo el que con mayor frecuencia se presenta México, es por esto que se hace apremiante la necesidad de una intervención, surge la realcalinización electroquímica como una opción viable para contribuir a la recuperación de la estructura deteriorada.

Aunque se han encontrado reportes de aplicación de esta técnica, así como algunos trabajos relacionados, se detecta una necesidad de contribución con la finalidad de ampliar el conocimiento de la técnica, sus alcances y limitaciones.

Además de contribuir a la regeneración de estructuras de concreto reforzado, se aporta a la sustentabilidad del ambiente al evitar utilizar material de reparación, lo que conlleva a mayor gasto económico y energético.

2.8.2 Hipótesis

Dado que el acero de refuerzo es utilizado como cátodo en la aplicación de la realcalinización electroquímica, su estado superficial de degradación podría afectar la capacidad de recuperación del pH del concreto.

La aplicación de la técnica de RAE puede recuperar las condiciones de pasividad del acero y disminuir la velocidad de degradación que se presenta en la corrosión del acero de refuerzo del concreto.

La técnica de RAE densifica la matriz cementante, por lo que será capaz de mantener el ambiente alcalino alcanzado, al hacerlo menos permeable, esto impedirá el fácil acceso de agentes agresivos al concreto.

2.9 Objetivos.

2.9.1 General:

Determinar la influencia del grado de deterioro del acero de refuerzo, sobre la habilidad de la recuperación alcalina del concreto, aplicando la técnica de realcalinización electroquímica.

2.9.2 Específicos:

- Reproducir un concreto convencional y carbonatarlo totalmente.
- Determinar la pérdida de masa del acero de refuerzo por el método gravimétrico, para identificar los niveles de corrosión.
- Aplicar la técnica electroquímica de realcalinización para distintos niveles de corrosión.
- Realizar un seguimiento electroquímico de los parámetros indicadores del grado de corrosión del acero (E_{corr} (media celda), i_{corr} (RPL) y resistividad eléctrica (EIE)), en las etapas de inducción de la corrosión, durante el tratamiento de realcalinización electroquímica y en el postratamiento (recarbonatación).
- Efectuar medidas de pH para monitorear el grado de alcalinidad en el concreto

CAPÍTULO 3

Metodología experimental

3. Metodología experimental.

En este capítulo se describirá lo referente a las etapas que se llevaron a cabo para la planeación, preparación y el seguimiento experimental para alcanzar los objetivos propuestos en la investigación.

3.1 Desarrollo de la Experimentación.

3.1.1 Diseño de experimentos.

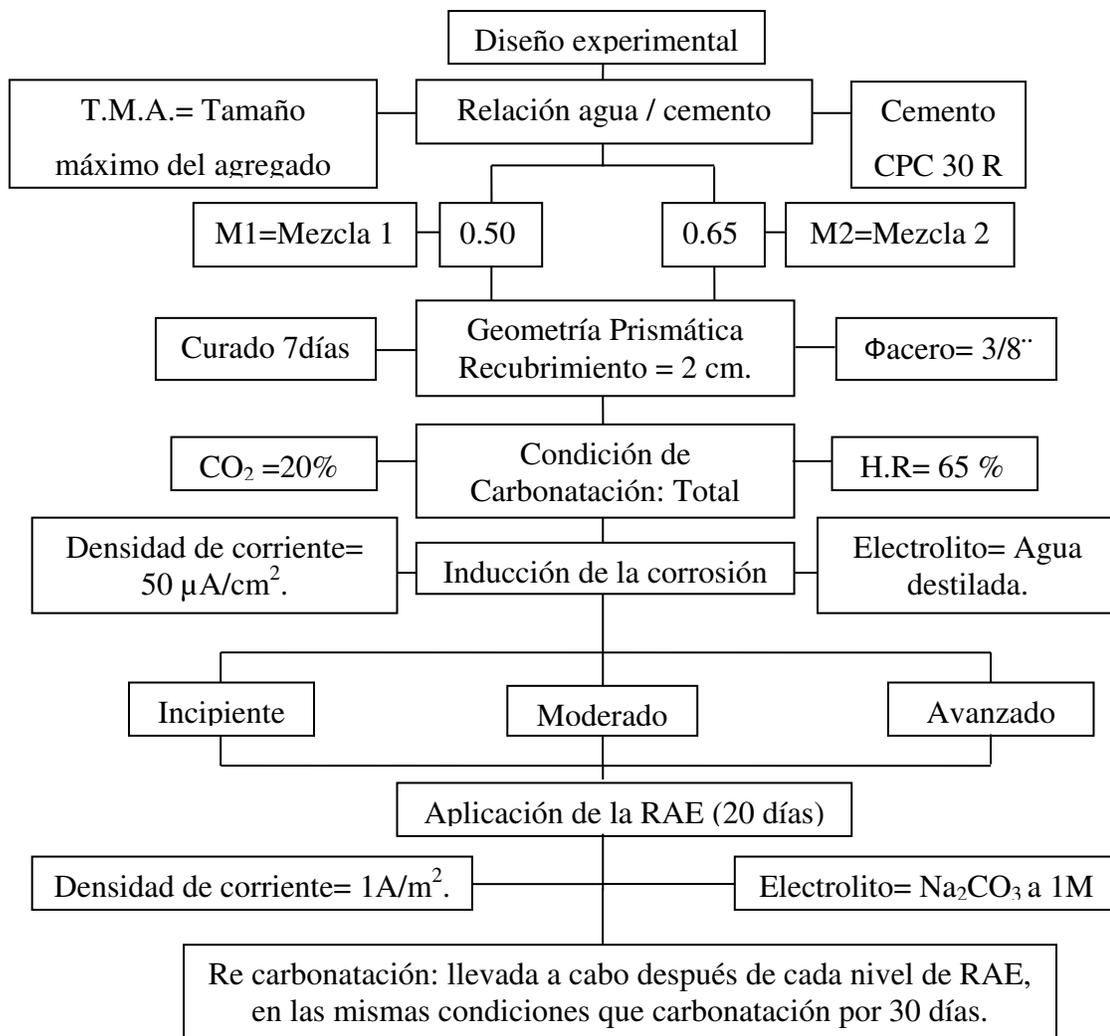


Figura 3.1. Esquema del desarrollo de la experimentación.

3.1.2 Desarrollo experimental.

En la figura 3.2 se muestra un esquema del desarrollo experimental.

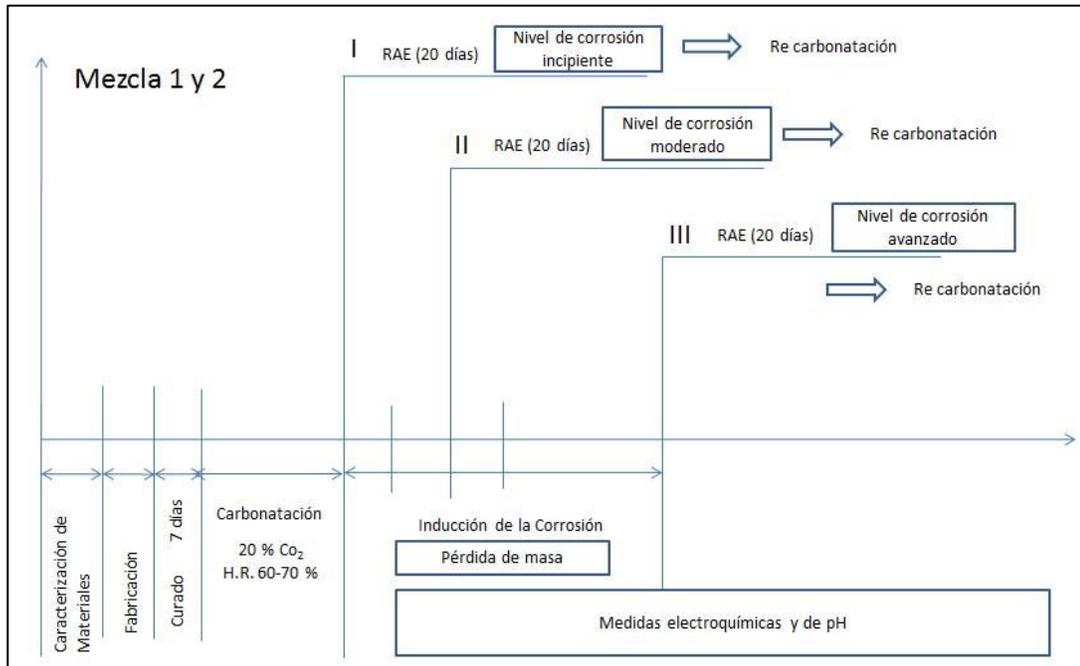


Figura 3.2. Esquema del desarrollo de las etapas que se llevaron a cabo en esta investigación.

3.2 Descripción de los materiales utilizados.

3.2.1 Cementante.

Se utilizó un cemento portland compuesto de fraguado rápido, con una resistencia a la compresión de 30 MPa a 28 días (CPC 30R, según NMX C 414). Su elección fue para evaluar a uno de los cementos más utilizados en México.

La fabricación de los cementos está en función de la disponibilidad de materia prima de acuerdo a cada zona en el país. La zona Noreste de México es industrial y se generan desechos como la escoria de alto horno (industria siderúrgica) en ciudades como Monclova, Coahuila; y cenizas volantes (carboeléctricas)

especialmente en ciudades como Piedras Negras, Coahuila; donde también hay abundante cantidad de piedra caliza que es utilizada tanto en el clinker como de filler, en el cemento utilizado en esta investigación.

3.2.1.1 Análisis químico del cementante.

En la tabla 3.1 se muestra los resultados del análisis químico al cemento CPC 30 R utilizado en la fabricación de los concretos.

Tabla 3.1. Análisis químico del cemento, en % en masa.

Compuesto químico		CPC 30R
SiO ₂	Dióxido de silicio	16.9
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio	4.3
Fe ₂ O ₃	Óxido de fierro	1.86
CaO	Óxido de calcio	59.5
MgO	Óxido de magnesio	1.56
SO ₃	Óxido de azufre	3.39
Na ₂ O	Óxido de sodio	0.41
K ₂ O	Óxido de potasio	0.72
Mn ₂ O ₃	Óxido de manganeso	0.04
P. x I.	Pérdida por Ignición 950°C	7.31
Na ₂ O eq.	Equivalente de sodio	0.88

El óxido de calcio junto con los álcalis de sodio y potasio, al hidratarse, se convierten en hidróxidos de calcio, sodio y potasio que son los responsables de brindarle una alta alcalinidad al concreto en la fase intersticial y tiene influencia directa en la reacción de carbonatación de acuerdo a la ecuación 1.10.

3.2.2 Agregados.

En la figura 3.3 se muestran análisis granulométrico de los agregados que se utilizaron, estos son de origen calcáreo debido a que son los que comúnmente son empleados para concretos en esta zona del país.

Se utilizó agregado grueso de caliza con tamaño máximo de 10 mm y arena #4 del mismo origen, en ambos casos se cumple con los requerimientos de calidad establecidos en la norma NMX-C-111 y una granulometría bien graduada [PCA, 2004] [ASTM C33], el tamaño máximo del agregado grueso (3/8") fue seleccionado en base a la geometría de las probetas.

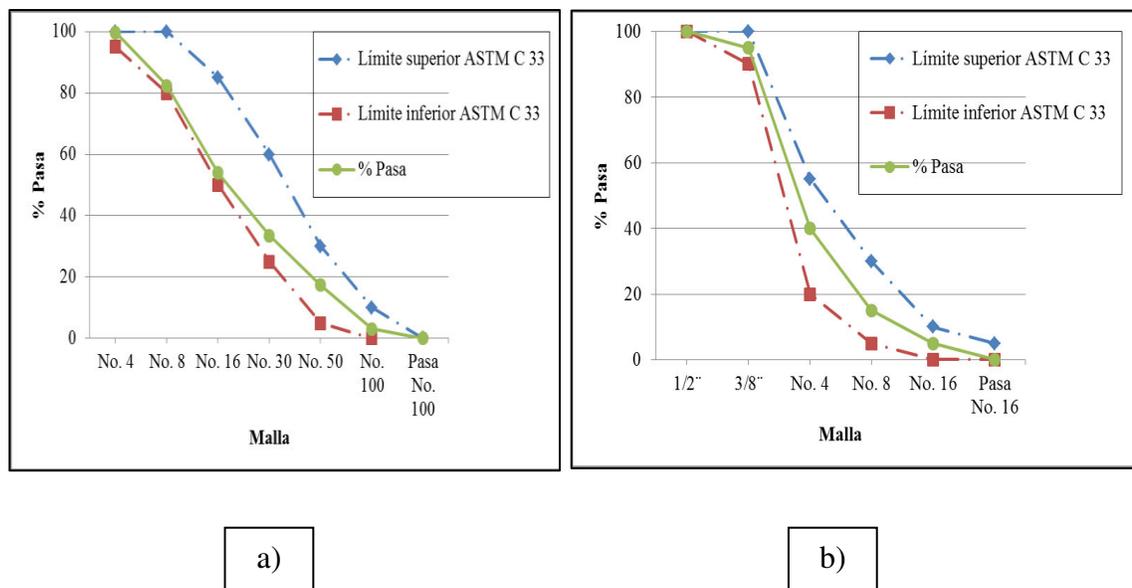


Figura 3.3. Granulometría del a) agregado fino y b) agregado grueso, de acuerdo a ASTM C 33.

En la tabla 3.2 se muestra la caracterización física de los agregados, mediante la determinación de las siguientes propiedades:

- Peso volumétrico seco suelto (PVSS) y peso volumétrico varillado seco (PVVS).- Determinado mediante el procedimiento descrito en la norma NMX C 073-04.
- Masa específica y porcentaje de absorción de la arena.- Determinado mediante el procedimiento de la norma NMX C 165-04.
- Masa específica y porcentaje de absorción del agregado grueso.- Determinado mediante el procedimiento de la norma NMX C 164-02.
- Módulo de finura, es un índice de finura del agregado, mientras más grande es el MF, más grueso es el agregado, calculado de acuerdo a la especificación ASTM C 136.

Tabla 3.2. Caracterización física de los agregados.

	Densidad (g/cm ³)	PVVS* (kg/m ³)	PVSS** (kg/m ³)	Absorción (%)	M.F.***
Grava 3/8"	2.76	1656	1507	2.25	—————
Arena No.4	2.60	—————	1671	0.81	2.6

- *Peso volumétrico varillado seco, ** Peso volumétrico seco suelto,
*** Módulo de finura.

3.2.3 Acero de Refuerzo.

El acero de refuerzo seleccionado es el comercialmente disponible, G42 (según la NMX-C-407-ONNCCE), su resistencia a la fluencia es de 4200 kg/cm² y tiene un diámetro de 0.95 cm (3/8"). La particularidad fue que se utilizó una varilla lisa debido a la precisión que brinda el medir las pérdidas de sección y masa en relación a una varilla corrugada.

3.2.4 Aditivo.

Se utilizó un aditivo superplastificante a base de policarboxilatos que cumple con la especificación de ASTM C 494, para aditivos reductores de agua de alto rango tipo "F", solamente utilizado en la M1, para alcanzar un revenimiento de 20 ± 2 cm.

3.2.5 Diseño de mezclas de concreto.

El proporcionamiento para las mezclas de concreto se muestra en la tabla 3.3 y se llevó a cabo de acuerdo al código ACI Comité 211.1 (1991).

Tabla 3.3. Dosificación de las mezclas de concreto
(Cantidad de material para 1 m^3).

Mezclas	Rel. a/c	f'c (kg/cm ²)	Cemento (kg)	Agua (L)	Grava (kg)	Arena (kg)	Aditivo* (ml/ kg de Cemento)	T.M.A.**
M1	0.50	350	370	184	795	970	6	3/8"
M2	0.65	250	370	240	730	888	—	3/8"

*Aditivo= reductor de agua de alto rango para concreto, cumple con la especificación ASTM C 494.

**T.M.A. =Tamaño máximo del agregado.

Se fabricaron 20 cilindros de 10x20cm para ensayos de compresión, para cada relación.

Al concreto se le realizaron las siguientes pruebas según sus estándares:

ASTM C 172: Práctica estándar para el muestreo del concreto recién mezclado.

ASTM C 143: Método de prueba estándar para la determinación del revenimiento en el concreto a base de cemento hidráulico.

ASTM C 1064: Método de prueba estándar para la medición de temperatura del concreto con Cemento Portland recién mezclado.

ASTM C 138: Método de prueba estándar para determinar el peso unitario, volumen producido y contenido de aire del concreto por medio del Método Gravimétrico.

ASTM C 173: Método de prueba estándar para determinar el contenido de aire del concreto recién mezclado por el método volumétrico.

ASTM C 231: Método de prueba estándar para determinar el contenido de aire del concreto recién mezclado por el método de presión.

ASTM C 31 / C 31 M: Práctica estándar para la fabricación y curado en la obra de especímenes de concreto para pruebas.

3.2.5.1 Concreto en estado fresco.

En la tabla 3.4 se muestran los resultados de las pruebas que se realizaron a los concretos utilizados en esta investigación. Cabe mencionar que se buscó producir un concreto convencionalmente utilizado en la práctica.

En relación a la consistencia y debido a la configuración de la probeta (geometría y recubrimiento) se fijó un revenimiento de 20 ± 2 cm.

Tabla 3.4. Pruebas realizadas al concreto en estado fresco para ambas mezclas.

Mezcla	Rel. a/c	Revenimiento (cm) ASTM C 143	Peso unitario (kg/cm ³) ASTM C 138	Contenido de aire (%) ASTM C 173	Contenido de aire (%) ASTM C 231	Temperatura (°C) ASTM C 1064
M1	0.50	18	2331	2.50	2.75	26
M2	0.65	21	2274	1.75	2.00	28

Los resultados arrojan valores que son comúnmente reportados en la práctica.

La M2 reporta una mayor fluidez y temperatura que la M1, que presenta mayor consistencia, siendo el revenimiento objetivo de 20 ± 2 cm. En cuanto al peso unitario para un concreto normal (agregados comunes), el valor ronda los 2400 kg/cm³, aproximándose en nuestro caso a este valor.

Se puede asegurar una buena compactación, debido a los valores reportados de contenido de aire. Además de que para ambas mezclas presentaban una buena trabajabilidad y estaban ausentes de segregación.

3.3 Fabricación de probetas.

3.3.1 Geometría de la probeta.

En la figura 3.4 se muestra la geometría de la probeta. Se optó por utilizar una geometría prismática por varias razones, una de ellas sería que en la mayoría de las estructuras de concreto reforzado se utiliza esta tipo de geometría, además para la aplicación uniforme del tirante del electrolito en la etapa del tratamiento (RAE) sería adecuada; sin embargo, no se ha encontrado una diferencia significativa por la cual no utilizar probetas cilíndricas. Se adecuaron las cimbras a las dimensiones de la probeta que fueron de 70 x 60 x 140mm colocando el acero (previamente preparado 3.3.2) con un recubrimiento de 2 cm (utilizado convencionalmente en estructuras de concreto reforzado).

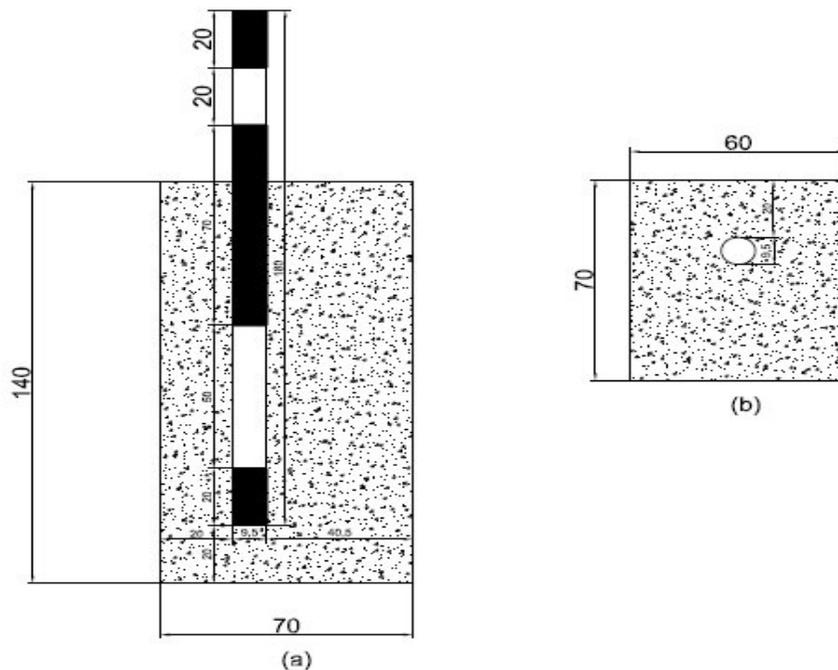


Figura 3.4. Dimensiones de la probeta (a) vista de perfil y (b) vista superior, acotaciones en milímetros.

3.3.2 Preparación del acero.

En la figura 3.5 se muestra el acondicionamiento previo al colado que se le dio al acero de refuerzo, que se describe a continuación:

- Cortar las varillas a una longitud estipulada en 18 cm y esmerilar las extremidades de las barras.
- Limpiar con acetona y cepillo de cerdas metálicas para quitar los óxidos, grasas, o manchas de las barras, y después encintar.
- Dejar expuesta un área de 5 cm dentro del concreto, el resto fue recubierto con pintura epóxica.

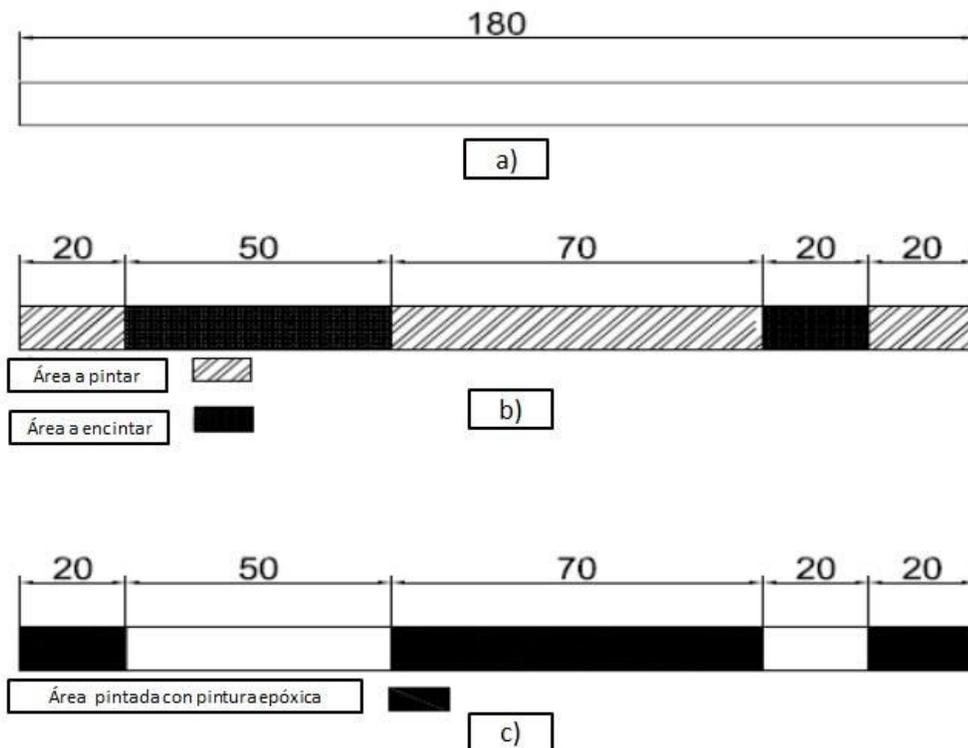


Figura 3.5. Acondicionamiento de la varillas (previo a colocarla en cimbra), acotaciones en milímetros. a) Varilla cortada y esmerilada, b) varilla limpiada de impurezas con cepillo de cerdas metálicas y encintadas, c) varilla pintada dejando expuesta el área a analizar.

3.3.3 Colado de las probetas.

El colado del concreto para elaborar las probetas se llevó a cabo en una revolvedora de un saco (200 L) de capacidad. Posterior al mezclado, el concreto fresco fue vaciado en los moldes en dos capas y compactado con varilla de 3/8" punta de bala. Los especímenes fueron fabricados de acuerdo al procedimiento descrito en ASTM C 192. Una vez elaborados, se desmoldaron 24 horas después, para darles el acondicionamiento que a continuación se describen, antes de pasar a los ambientes de exposición acelerados.

3.3.4 Curado de las probetas.

Las probetas se curaron de forma estándar por 7 días, debido a que en la práctica las estructuras de concreto reforzado son comúnmente curadas en este tiempo, además que en dicho tiempo se desarrolla en cerca del 85% de la resistencia que conseguirá a los 28 días (esto se comprueba más adelante con ensayos a compresión).

3.3.5 Pre-acondicionamiento de probetas.

Después del curado, las probetas fueron colocadas en el horno (con circulación forzada de aire) a 50° C por 48 horas, esto con la finalidad de quitar el estado saturado que tiene después del curado. El siguiente paso consistió en colocar una pintura base agua en los extremos de las probetas, para inducir la carbonatación por el área de acero que dejamos expuesta previamente.

3.4 Exposición a ambientes acelerados.

3.4.1 Inducción y monitoreo de la carbonatación acelerada.

La inducción de la carbonatación consistió en someter las probetas a un ambiente rico en CO_2 de 20% por 80% de aire, y se mantuvo una humedad relativa de 65% para la facilidad en la penetración del dióxido de carbono. La temperatura dentro de la cámara de carbonatación (Figura 3.6) oscilaba entre los 20 y 25 ° C.

El seguimiento de la profundidad de carbonatación se llevó a cabo periódicamente y consistió en obtener cortes frescos impregnados con el indicador de fenolftaleína. Las dos mezclas, fueron carbonatadas totalmente con el fin de observar la influencia del nivel y profundidad de carbonatación, en la inducción de la corrosión y el tratamiento de realcalinización electroquímica que se llevó a cabo posteriormente.



Figura 3.6. a) Probetas dentro de la cámara. b) Control de CO_2 , humedad relativa y temperatura. c) Cámara de carbonatación acelerada.

3.4.2 Inducción de la corrosión.

En la figura 3.7 se muestra el arreglo de la celda para la inducción de la corrosión. Hablando en términos de termodinámica, la corrosión es un proceso espontáneo que necesita ciertas condiciones para su desarrollo, específicamente la presencia de agua y oxígeno. Para la formación de una pila electroquímica es necesaria la presencia de al menos cuatro componentes: un ánodo, un cátodo, un conductor eléctrico y un conductor iónico.

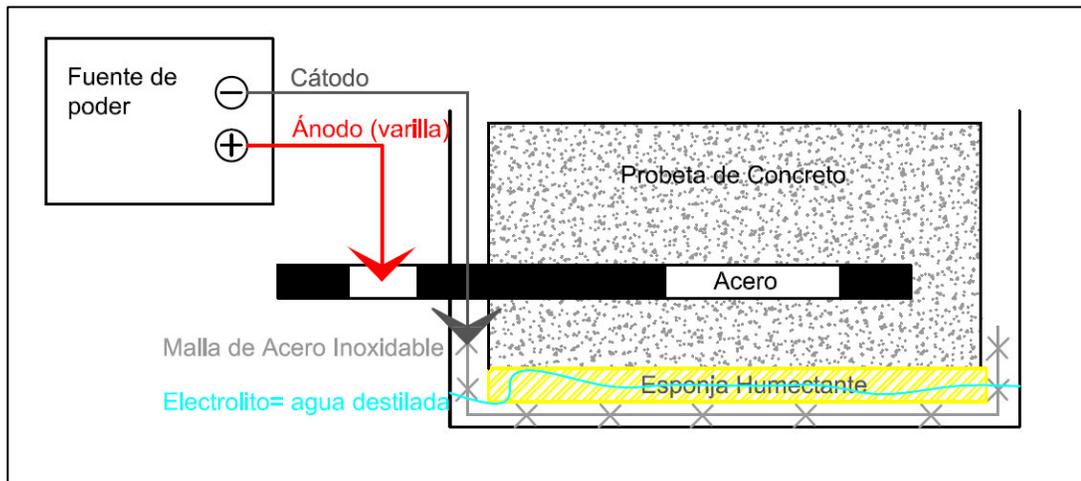


Figura 3.7 Arreglo de la celda en la inducción de corrosión

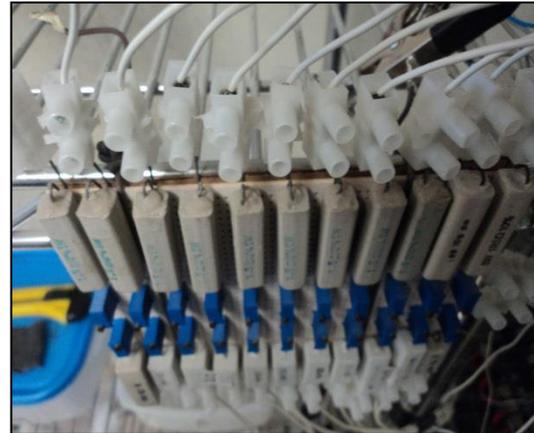
Debido a que el proceso natural de corrosión es algo lento, se decide acelerar este proceso en condiciones controladas de laboratorio mediante la aplicación de una corriente directa constante entre el acero de refuerzo (electrodo de trabajo) y en este caso una malla de acero inoxidable (contra electrodo), mediante la alimentación de una fuente de poder. El procedimiento se describe a continuación:

La varilla se conecta a la terminal positiva y la malla de acero inoxidable a la negativa de la fuente de poder, se coloca una tela (esponja absorbente) entre la malla y la probeta para una mejor aplicación del electrolito, que en este caso se utilizó agua destilada.

Para controlar la cantidad de corriente suministrada por la fuente de poder se colocaron circuitos en serie, compuestos por tableros, bancos de terminales, potenciómetros de 50 k Ω , y resistencias variables (1 Ω - 1.5 Ω), la corriente que se le aplicó fue de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, esto se muestra en la figura 3.8.



a)



b)



c)

Figura 3.8. Arreglo de los circuitos. a) Fuente de poder de corriente directa de 30 V. b) arreglo de resistencias (1 Ω - 1.5 Ω) y potenciómetros 50 k Ω . c) probetas conectadas, (celda electroquímica).

3.4.2.1 Niveles de corrosión.

Se propusieron 3 niveles de corrosión para aplicar la RAE en cada uno de estos; el criterio para la elección de los niveles fue el siguiente:

Se llevaron a cabo pruebas previas en probetas de concreto reforzado, con las mismas condiciones de carbonatación (CT), tipo de mezcla (tipo de cemento, recubrimiento, tamaño máximo del agregado y relaciones a/c) e inducción de la corrosión, con la finalidad de:

- Calcular la pérdida de masa (métodos gravimétricos) con la que se llegaba al agrietamiento, momento en el que ya no es recomendable aplicar la RAE.
- Conocer el tiempo en el que la grieta visible aparece.

De tal forma, el N2 se propuso a una pérdida de masa aproximadamente igual a un poco menos de la mitad del valor de la pérdida de masa total que se obtuvo en las pruebas previas. De la misma manera se ajustó el N3 solo que un valor de pérdida de masa cercano al obtenido en el total, en dichas pruebas. Los niveles de corrosión se describen en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Niveles de corrosión en las probetas de concreto reforzado.

Niveles de corrosión	Características
N1	Justo después de obtener la condición de carbonatación total. Pérdida de masa = 0%, de nula a poca cantidad de óxido visible.
N2	Al estar sometidas a inducción de la corrosión entre 28 y 35 días. Pérdidas de masa entre 3 y 5 %.
N3	Al estar sometidas a inducción de la corrosión entre 56 y 70 días. Pérdidas de masa entre 5 y 10 %.

3.4.3 Realcalinización.

Como se observa en la figura 3.9, se utilizaron recipientes de polipropileno para almacenar las probetas en las que se incluía toda la celda armada, es decir, la malla de acero inoxidable, tela de celulosa para una aplicación más uniforme del electrolito y la probeta. El electrolito utilizado fue el de Na_2CO_3 , debido a que es el más común, con una relación de 1 M en agua destilada (106 g/L), obteniendo un pH de 11.76 antes de ser colocado en cada recipiente con su celda, a este pH se le fue dando seguimiento durante todo el tratamiento.

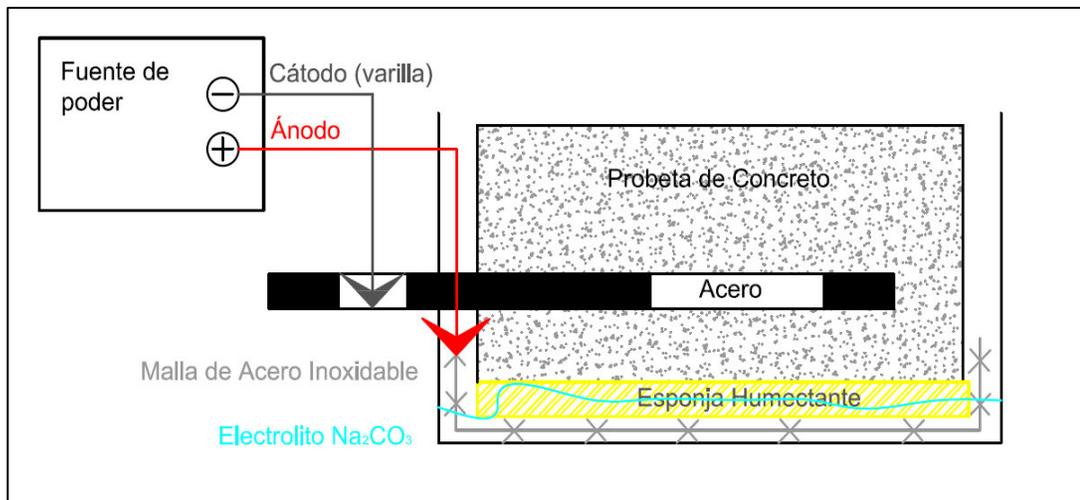


Figura 3.9. Celda de la Realcalinización electroquímica.

El volumen inicial del anolito fue de 135 mL en cada recipiente, necesarios para cubrir aproximadamente 4 mm de espesor de la probeta, la tela de celulosa y la malla de acero inoxidable, cada celda contaba con su tapa hermética para evitar evaporación del electrolito.

Para hacer pasar la corriente se utilizó una fuente de poder de corriente directa de 30 V, el voltaje aplicado fue de 2.5V para 1 A/m^2 .

Para monitorear la densidad de corriente, se armaron circuitos correspondientes de una base (donde se apoyan los circuitos), resistencias (variaban de 1 a 1.5 ohm (1% de precisión)), banco de terminales y potenciómetros (50 k Ω).

Para la aplicación de la técnica de realcalinización se colocó un montaje experimental similar al de la inducción, con la variante de que la conexión en las terminales se invierten, es decir el acero de refuerzo es ahora el cátodo y es conectado a la terminal negativa, mientras que la malla de acero inoxidable pasa a ser el ánodo y se conecta a la terminal positiva, ahora el electrolito se procura una solución básica por la naturaleza propia del tratamiento. Para esta investigación se utilizó carbonato de sodio Na₂CO₃ por ser el más común en la aplicación de esta técnica en el campo y por su economía.

La densidad de corriente utilizada fue de 1 A/m², de cierta manera no se ha encontrado un valor de densidad de corriente óptimo para la apropiada aplicación de la técnica, estos varía en la práctica de entre valores de 1 a 5 A/m².

La duración de la aplicación de la técnica fue de 20 días, es decir se mantuvo el campo eléctrico durante este período de tiempo. Se llevó un control eléctrico similar al de la inducción de la corrosión (figura 3.8), con las variaciones mencionadas en el párrafo anterior.

3.5 Técnicas experimentales de monitoreo y caracterización.

Se llevaron a cabo ensayos, tanto para la caracterización del concreto, como para darle el seguimiento a cada etapa de los procesos acelerados, y finalmente al tratamiento de RAE.

3.5.1 Ensayes destructivos

3.5.1.1 Resistencia a la compresión.

El ensaye de resistencia a la compresión se realizó de acuerdo a ASTM C39 en una maquina marca ELE, modelo AUTO TEST 2000 de 200 toneladas de capacidad mostrada en la figura 3.10. Los valores de la resistencia a la compresión se obtuvieron del promedio de ensayes de tres cilindros.



Figura 3.10. Ensaye a compresión.

3.5.1.2 Profundidad de carbonatación.

El seguimiento de la profundidad de carbonatación se llevó a cabo periódicamente y consistió en obtener cortes frescos impregnados con el indicador de fenolftaleína y medir con vernier su avance, reportándolo en milímetros versus tiempo de exposición. Esto se realizó hasta obtener una condición de carbonatación total. En la figura 3.11 se muestra una probeta testigo.

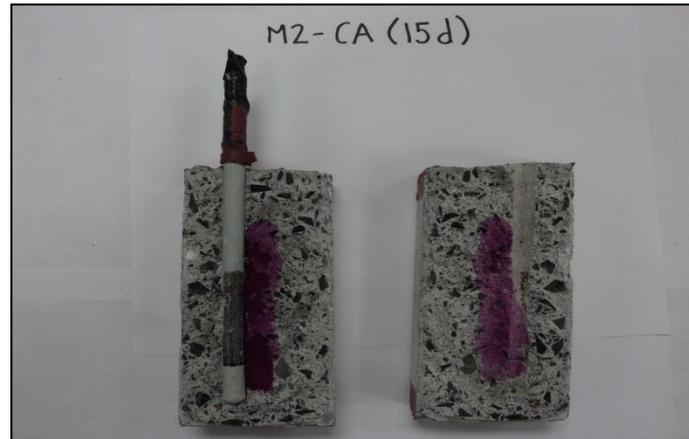


Figura 3.11. Ejemplificación de seguimiento de la profundidad de carbonatación.

3.5.1.3 Medidas de pH.

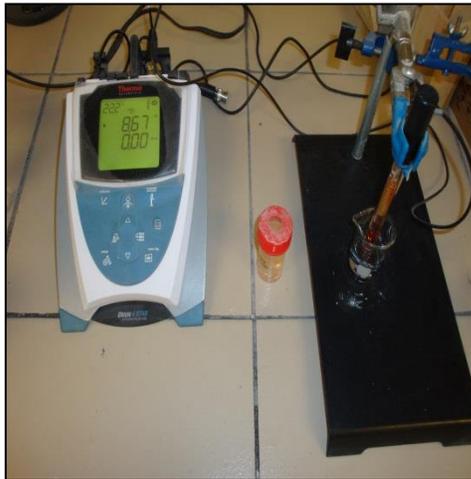
Para un completo monitoreo e interpretación del avance de la carbonatación acelerada, se realizó la medición del pH, y el valor final en cada ensaye fue el promedio de tres probetas y así obtener una medida cuantitativa más certera. Se describe el procedimiento en las siguientes líneas y se observa en la figura 3.12:

- a) Se realizó una marca a la probeta con un disco de diamante, para inducir la facilidad de la fractura con cincel y un ángulo. Posteriormente se identificaron dos áreas en la zona del acero expuesto a la inducción o la RAE, según la etapa a analizar, se realizaron los cortes en estas zonas y se identificaron.
- b) Se trituró a apariencia de polvo en un mortero de ágata y se hizo pasar por la malla No.100, se procuró quitar la mayor parte de agregado posible.
- c) Se preparó una solución con el polvo obtenido en una relación 3:30 (masa de concreto: agua destilada).



a)

b)



c)

Figura 3.12. Proceso para realizar la medición de pH. a) Corte con disco de diamante, e identificación de zonas, b) Polvos en mortero de Ágata y c) medidas de pH mediante pH-metro.

3.5.2 Pruebas semi-destructivas.

Seguimiento electroquímico al sistema acero-concreto.

Las técnicas electroquímicas que se realizaron fueron: el potencial de media celda (E_{corr}), la resistencia a la polarización lineal (RPL) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). El equipo que se utilizó para las medidas electroquímicas fue un Potenciostato/Galvanostato VoltaLab PGZ 100 conectado a una computadora personal.

El procedimiento que se le dio a las mediciones fue; conectar por 5 días las probetas y dejar que el sistema se estabilizara o se despolarizara por 2 días para evitar medir un valor alterado, después de eso se procedió a medir.

3.5.2.1 Medición del potencial de corrosión.

En la figura 3.13 se muestra el arreglo a tres electrodos para medir el potencial de corrosión. La tensión eléctrica es una magnitud física que cuantifica la diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos. Se puede medir experimentalmente utilizando un electrodo de referencia (en esta investigación se utilizó un electrodo de calomel saturado) y un voltímetro.

El potencial de corrosión se midió de acuerdo a ASTM C 876. La medición del potencial es un indicador del estado de probabilidad de que ocurra el fenómeno de la corrosión, más sin embargo, muchas veces no es suficiente para dar un diagnóstico de la estructura, es decir no da información de la cinética de degradación del acero de refuerzo, por eso se complementa con mediciones de resistencia a la polarización.

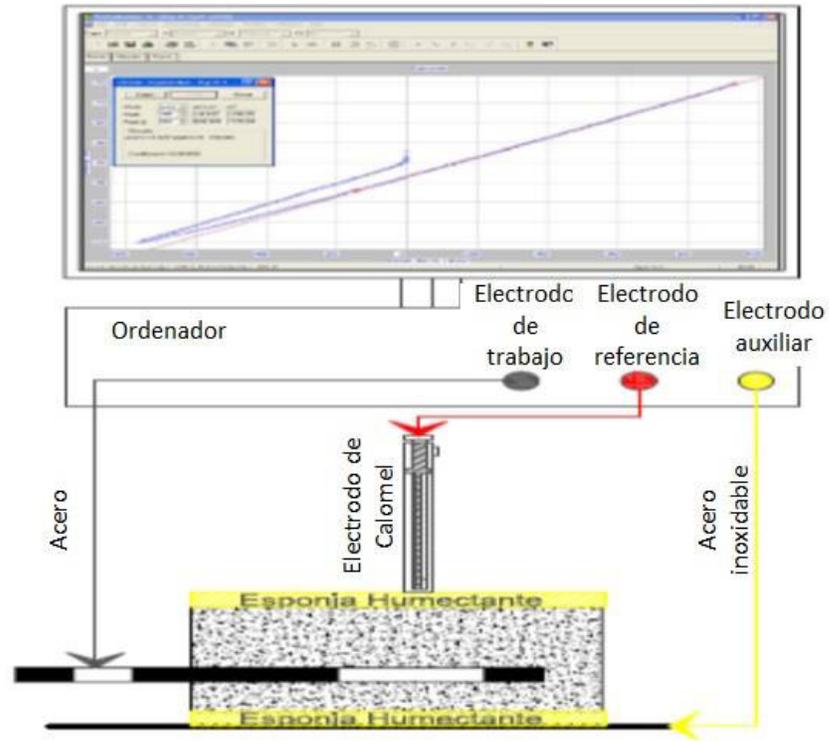


Figura 3.13. Arreglo de tres electrodos para la medición de potenciales de corrosión.

3.5.2.2 Medición de la intensidad de corriente de corrosión.

Las técnicas electroquímicas que suministran información acerca de la cinética de corrosión son las curvas de polarización, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica, basadas en la teoría de Stern-Geary de cinética de corrosión. De estas técnicas las últimas dos son las más utilizadas en la actualidad.

La cantidad de corrosión producida por unidad de área en un periodo específico de tiempo es conocida por velocidad de corrosión.

La intensidad de corriente, i_{corr} , representa, un valor instantáneo mientras que refiere al momento particular en el cual se registra el experimento, con independencia del método usado para obtener los valores. Se convierte en una

velocidad de corrosión, cuando se coloca periódicamente y referido a un período particular para obtener la evolución del proceso de la corrosión.

La técnica del R_p se basa en la observación de la linealidad de la curva de polarización apenas alrededor de E_{corr} . La técnica consiste en desplazar al sistema de sus potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial ya sea catódicamente o anódicamente, registrándose las variaciones de potencial (ΔE) y de corriente (ΔI) en el sistema debido a este desplazamiento.

Este valor de R_p se relaciona con i_{corr} por medio de una constante, que Stern & Geary propusieron para nombrar B en un futuro. De ahí, los autores recogieron los valores de B para los numerosos sistemas metal/ electrólito, demostrando que B depende de los constantes de Tafel de las curvas y por lo tanto, de la polarización que varía solamente entre 13 y 52 mV para la mayor parte de los sistemas analizados:

$$B = \frac{\beta a + \beta c}{2.303(\beta a + \beta c)}$$

En el caso de que el acero este embebido en el concreto, un valor de 26 mV fue encontrado para el estado activo (corrosión) mientras que $B = 52$ mV es más apropiado para el acero pasivo. La expresión final que relaciona la R_p con i_{corr} es muy simple:

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

Los parámetros que se utilizaron fueron una velocidad de barrido de 12 mV/min, disminuyendo a 6 mV/min para un estado pasivo del acero. La polarización aplicada fue de ± 20 mV a partir del potencial de media celda.

3.5.2.3 Medición de la resistividad eléctrica del concreto.

La medición de la resistividad eléctrica del concreto, fue obtenida mediante la técnica conocida como de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, la cual se muestra en la figura 3.14.

Para la medición se utilizó un arreglo de tres electrodos. Un electrodo de calomel saturado (SCE, siglas en inglés) como referencia, una malla de acero inoxidable como contra electrodo y finalmente el acero de refuerzo como electrodo de trabajo fueron utilizados. Los resultados se ajustaron a la curva de Nyquist para altas frecuencias con un circuito equivalente.

La respuesta del acero sobre un intervalo de frecuencias de 10 mHz a 100 KHz. La perturbación aplicada al sistema fue de 10mV pico a pico, a partir del potencial de reposo del acero [Wenger 1987].

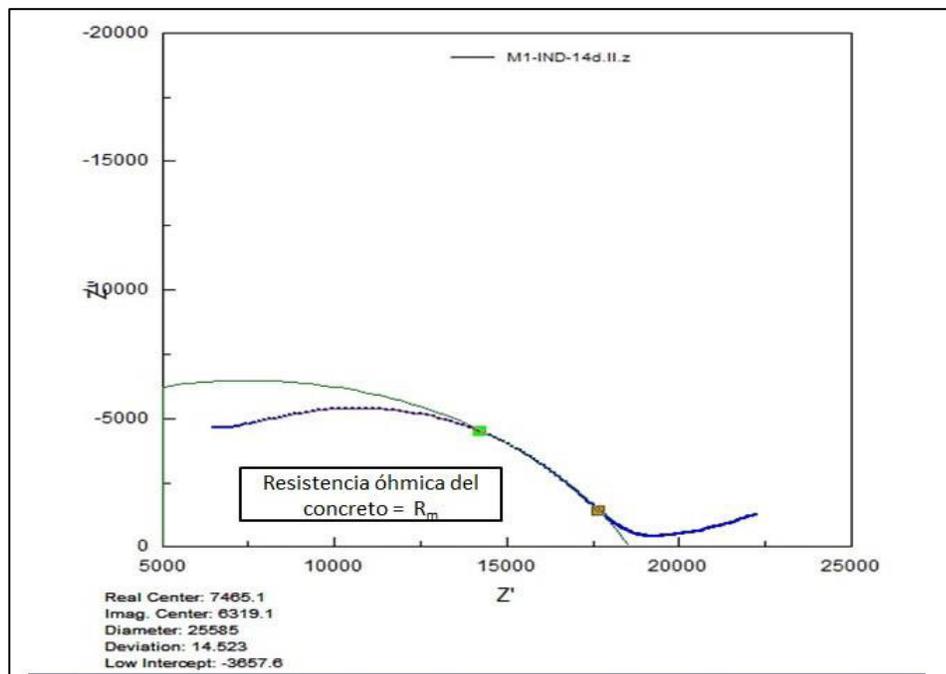


Figura 3.14. Medida de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, por medio de la interpretación del grafico de Nyquist.

3.6. Pérdidas de masa. Método gravimétrico.

Los productos de corrosión se removieron según la norma ASTM G1-03. En la figura 3.15 se presenta el acero expuesto limpio de óxidos y el procedimiento completo se observa en la figura 3.16 y se describe a continuación:

- Como el acero de refuerzo esta embebido, para cada medida fue necesario romper la probeta en estudio, y recuperar el acero de la zona expuesta al fenómeno de la corrosión.
- Después se prepara una solución de acuerdo a ASTM G-1-03, de 500 mL de ácido clorhídrico, se le agregan 3.5 g de hexametileno tetramina, y para completar un litro, lo que falte de agua destilada.
- El acero se sumerge en la solución preparada en tres ocasiones y se deja un tiempo de tres minutos en la primera inmersión, dos minutos en la segunda y uno en la tercera, en el inter se retiran los productos de corrosión con un cepillo de cerdas metálicas.
- Por último se pesa y este se registra como peso final.



Figura 3.15. Acero expuesto (varilla lisa) ($\Phi = 3/8''$ y longitud = 5 cm) recuperado y limpiado de acuerdo a ASTM G-1-03.



Figura 3.16. Procedimiento para la limpieza del acero expuesto. a) Recuperación del acero expuesto. b) Solución preparada de acuerdo a ASTM G-1. c) y d) Limpieza con solución ácida y con agua destilada, respectivamente. e) Cepillado para la eliminación de óxidos. f) Pesado después de la limpieza, en balanza.

CAPÍTULO 4

Resultados

4.1 Concreto en estado endurecido.

4.1.1 Resistencia a compresión.

En la figura 4.1 se muestra la evolución de la resistencia a compresión en ambas mezclas. Uno de los objetivos de esta investigación fue el de reproducir un concreto convencional, es decir un concreto sin ninguna característica "especial", con la finalidad de poder orientar la aplicación de la realcalinización electroquímica a estructuras edificadas hace 20 o 30 años y que al día de hoy, presenten problemas de corrosión por carbonatación.

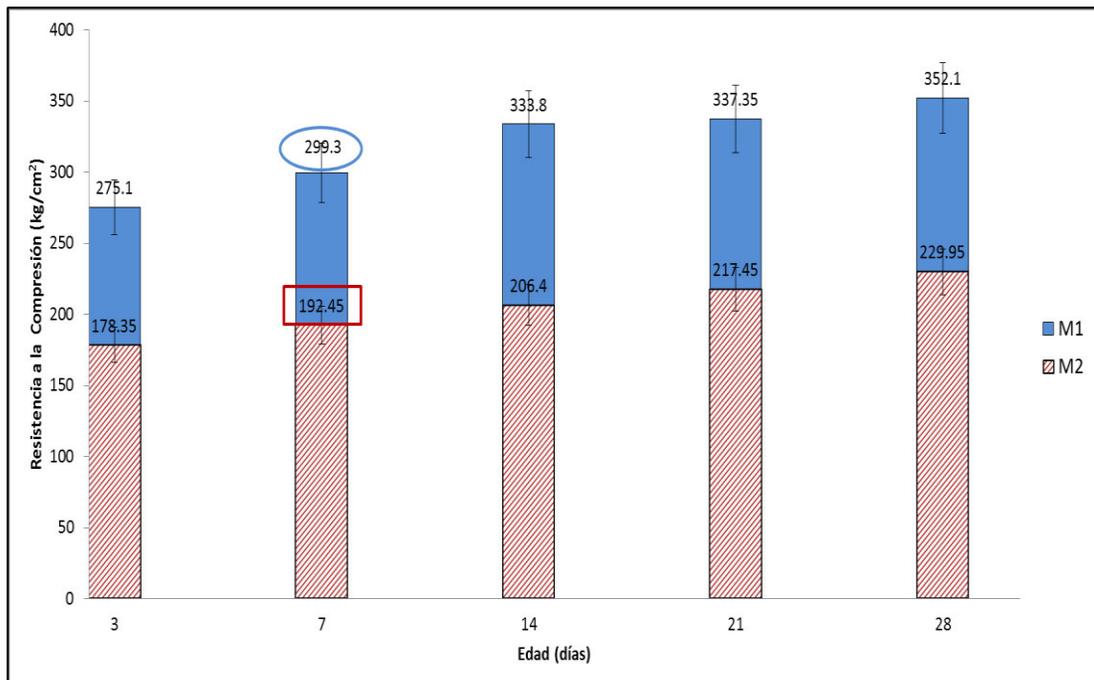


Figura. 4.1. Desarrollo de la resistencia a la compresión del promedio de tres cilindros de concreto, de acuerdo a ASTM C 39.

Como se constata, la resistencia a la compresión fue inversamente proporcional a la relación agua/cemento, es decir, a menor relación agua/masa del material cementante, mayor fue su resistencia a la compresión [PCA, 2004]. En la figura anterior se remarcan (rectángulo y elipse) los valores de resistencia a compresión

obtenida a 7 días de curado de ambas mezclas. Se puede observar que ambas mezclas han superado el 85% de la resistencia a la compresión estimada a los 28 días. La resistencia obtenida fue representativa del tiempo de curado de la mayor parte de las estructuras que son curadas en sitio.

En la figura 4.2 se muestra el comportamiento que existe entre la relación agua/material cementante y la resistencia a compresión [PCA, 2004]. En la gráfica se muestra que la resistencia a la compresión obtenida en ambas mezclas coincide con aquella obtenida para un concreto sin aire incluido. En dicha figura las líneas señalan las relaciones a/c utilizadas y los valores estimados a compresión a los 28 días, aclarando que para este gráfico se utilizó agregado de tamaño máximo de ¾" (*T.M.A. 3/8" utilizado en esta investigación) y no se especifica el tipo de cemento, sin embargo, se utilizó debido a que en ese apartado se menciona que al no contar con datos estadísticos puede ser adoptado.

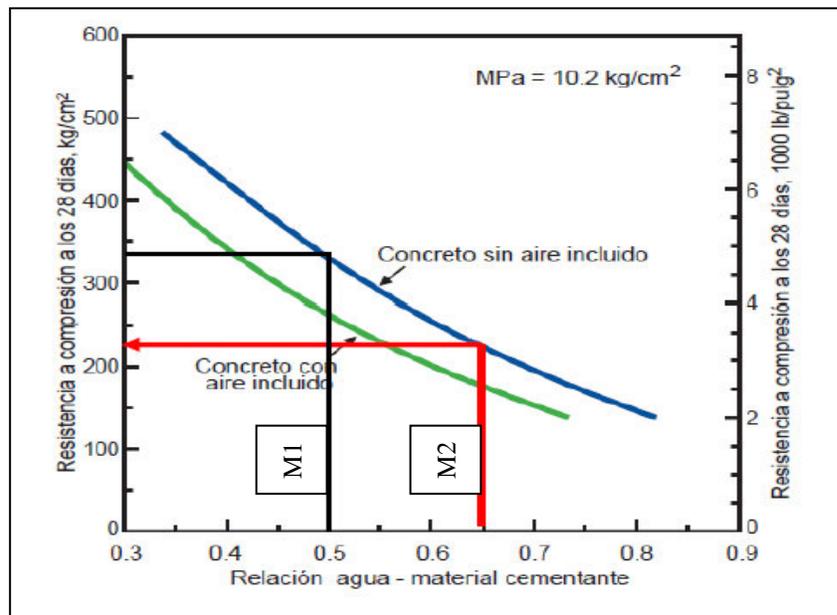


Figura 4.2. Relación aproximada entre resistencia a compresión y relación agua-material cementante. [PCA, 2004].

*(T.M.A.= Tamaño máximo del agregado).

4.2 Inducción de la carbonatación acelerada.

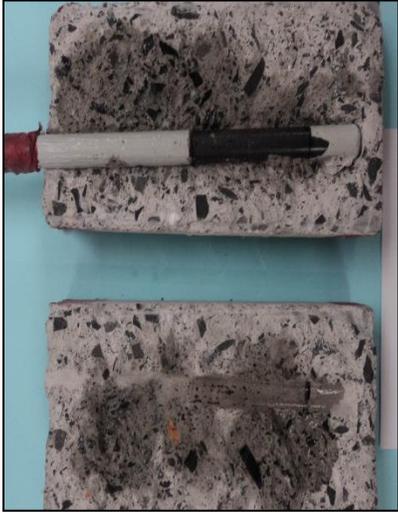
4.2.1 Inspección visual del avance de carbonatación.

En la tabla 4.1 se muestran las probetas a las que se le aplicó la prueba de fenolftaleína, primeramente en la condición de concreto sano (CS) o sin carbonatación, evidenciado por la coloración rosa que se presentó en el concreto. En estas condiciones, es de esperar que el acero se encuentre protegido debido a la alta alcalinidad de la solución intersticial, la cual permite la estabilidad de una capa de micrómetros de espesor llamada capa pasivante formada principalmente de óxidos, que es transparente, imperceptible y que actúa de barrera impidiendo la posterior oxidación del acero de refuerzo, que posee la apariencia de mantenerse inalterado.

Es importante mencionar que el término pasividad no debe confundirse con el de inmunidad, que supone que el metal no se corroe al no darse las condiciones termodinámicas para ello [Moreno Pérez, 2005].

Por otra parte en la misma tabla, se muestra la carbonatación total de las probetas (CT), lograda después de 25 y 150 días para M2 y M1 respectivamente. En ella se puede observar como la profundidad de carbonatación sobrepasó el recubrimiento y ha llegado incluso a rebasar al acero de refuerzo. La velocidad con que penetra el CO₂ al interior del concreto tiene que ver principalmente con la relación agua/cemento.

Tabla 4.1. Inspección visual del estado de carbonatación de las probetas, aplicando la prueba con indicador base de fenolftaleína.

<p>Condición de Carbonatación.</p>	<p>M1</p>	<p>M2</p>
<p>CS (Concreto sano)</p>		
<p>CT (Concreto carbonatado)</p> <p>20% CO₂ 65% H.R. 25° C</p>		
	<p>150 días para CT</p>	<p>25 días para CT</p>

4.2.2 Avance de la profundidad de carbonatación.

En la figura 4.3 se observa el seguimiento de la profundidad de carbonatación sobre las probetas con respecto al tiempo de exposición [RILEM CPC-18], este avance toma lugar rápidamente en las capas de concreto más exteriores y progresivamente logra profundizar, con una velocidad que depende de las propiedades del concreto (principalmente la permeabilidad) y las condiciones de exposición, sobre todo el contenido de humedad [Redaelli et al, 2011].

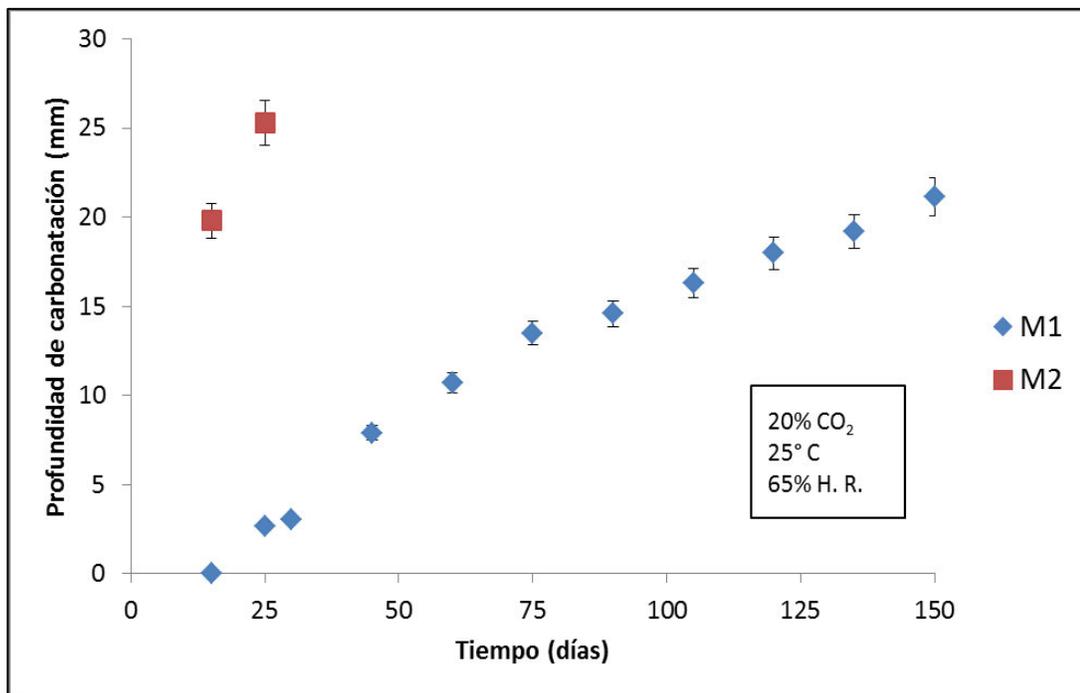


Figura 4.3. Seguimiento de la profundidad de carbonatación contra el tiempo de exposición a carbonatación acelerada.

La carbonatación tuvo un avance más significativo en la mezcla 2 (M2). Lo anterior era de esperarse dada la matriz cementante más porosa y permeable para el CO_2 correspondiente a su relación $a/c = 0.65$. El monitoreo del avance de la carbonatación se llevó a cabo en períodos de 15 días, por motivo de optimización del CO_2 . A los 15 días en la M2 el avance era de 20 mm, abarcando todo el

recubrimiento, sin embargo, pintaba un poco más allá del acero, por lo que se tomó la decisión de volverlo a exponer hasta conseguir una uniformidad en la condición, lo cual se logró a los 25 días, al no pintar en ninguna zona de la probeta.

Caso contrario a la mezcla 1 (M1) de relación a/c de 0.50, que se requirieron 150 días en alcanzar tal condición. El avance fue más lento, ya que a los 70 días se alcanzaron los 16 mm, y fue hasta los 105 días que fueron cubiertos los 20 mm, aunque de la misma forma que la M2, se continuó con la exposición acelerada hasta conseguir abarcar la condición total de carbonatación en la probeta completa.

No obstante la carbonatación total en las dos series de especímenes, se constata que no hubo presencia de signos de corrosión en el acero.

4.2.3 Medición de pH del concreto.

En las figuras 4.4 y 4.5 se muestra el seguimiento de las medidas de pH durante la inducción de la carbonatación para M1 y M2 respectivamente. La línea horizontal continua recalcada en un valor de 9.5, representa un umbral en el cual existe un cambio en la coloración del concreto al rociar fenolftaleína, un valor de pH superior a este, el concreto se tornará rosa [J. Broomfield, 2000].

En las figuras se observa la disminución progresiva conforme al tiempo de exposición de los valores de pH. Es de notar que prácticamente en todas las edades en que se monitoreó, la zona A fue menor respecto a la zona B, esto es debido a que la primera zona corresponde al concreto que se encuentra en contacto inmediato con el CO_2 , la cual va siendo primeramente atacada por la patología [Ribeiro et al, 2012].

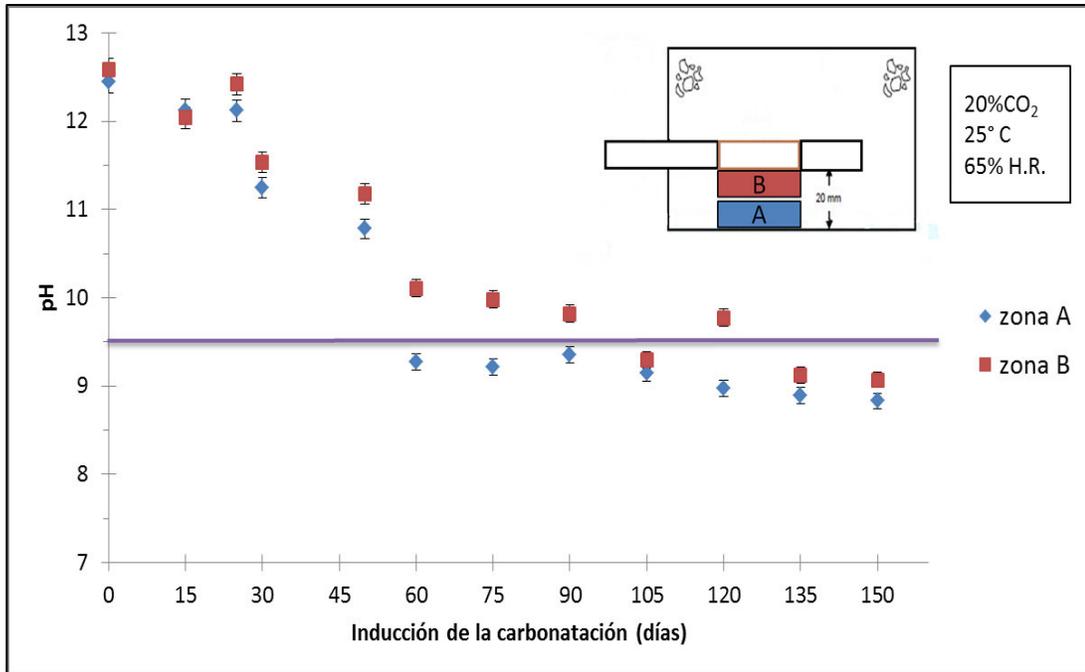


Figura 4.4. Medidas de pH del concreto en la inducción de carbonatación en la M1.

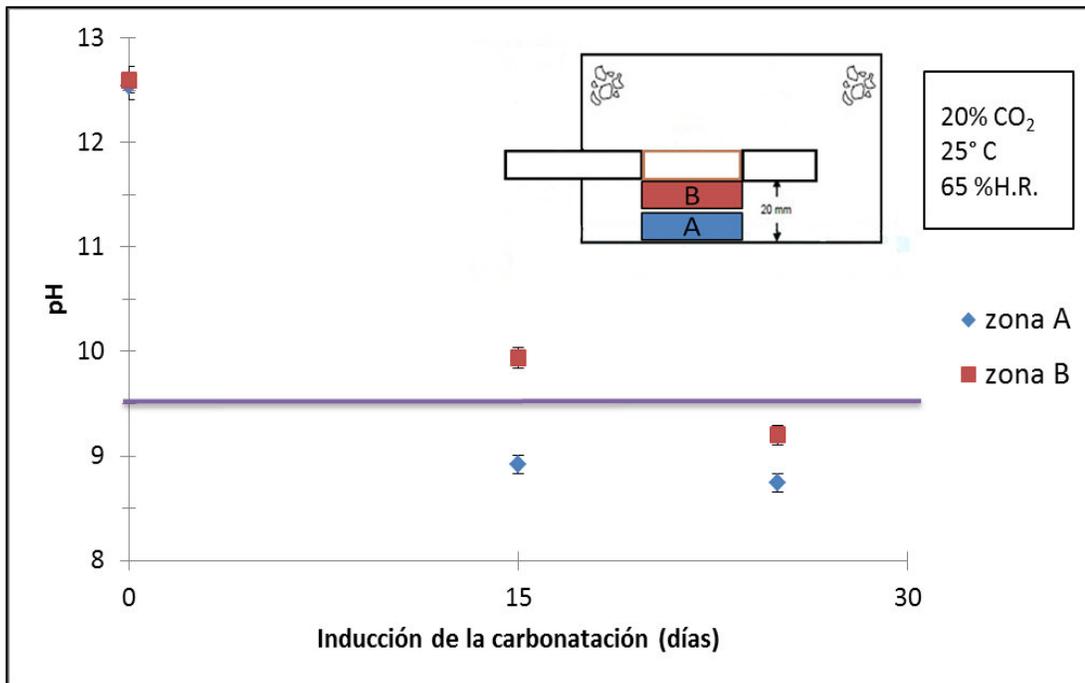


Figura 4.5. Medidas de pH del concreto en la inducción de carbonatación en la M2.

4.3 Inducción de la corrosión.

4.3.1 Inspección visual de la pérdida de masa del acero.

En la tabla 4.2 se observa el estado del acero de refuerzo recuperado de las probetas para cada nivel propuesto de corrosión. Dicho estado corresponde al momento justo antes de aplicar la realcalinización electroquímica a cada nivel de corrosión del acero.

Tabla 4.2. Acero expuesto y recuperado, para diferentes días de inducción de la corrosión.

Niveles de corrosión	M1	M2
N1 Sin inducción de la corrosión		
Justo después de obtener la condición de carbonatación total		
N2 Días de inducción	 35 días	 28 días
N3 Días de inducción	 70 días	 56 días

El N1 de corrosión fue obtenido en el momento inmediato después de obtener la condición de carbonatación total; hipotéticamente el acero está despasivado, y las manchas de óxido por corrosión son insignificantes a simple vista, independientemente de la relación agua/cementante.

Para el N2, correspondiente a probetas sujetas a inducción de la corrosión por corriente galvánica, la cual ya se refleja en la superficie del acero y además se empieza a notar la diferencia entre las matrices cementantes entre una relación a/c y otra; es decir, en la relación a/c mayor existe mayor cantidad de óxido generado por el acero.

Finalmente, para el N3 se observa como la degradación del acero va aumentando de acuerdo al tiempo de exposición a la corriente de corrosión acelerada; la cantidad de óxido generado es más notable en la M2 y en menos días de inducción, producto de la menor protección que le confiere su matriz cementante, además del ataque generalizado en la superficie del acero, característico del ataque de corrosión por carbonatación.

4.3.2 Pérdida de masa del acero.

La figura 4.6 muestra la pérdida de masa expresada en porcentaje y obtenida por el método gravimétrico, se presentan los resultados del acero expuesto embebido en las probetas de concreto que estuvieron sujetas a un proceso de corrosión acelerada mediante inducción de corriente galvánica, siendo previamente carbonatadas.

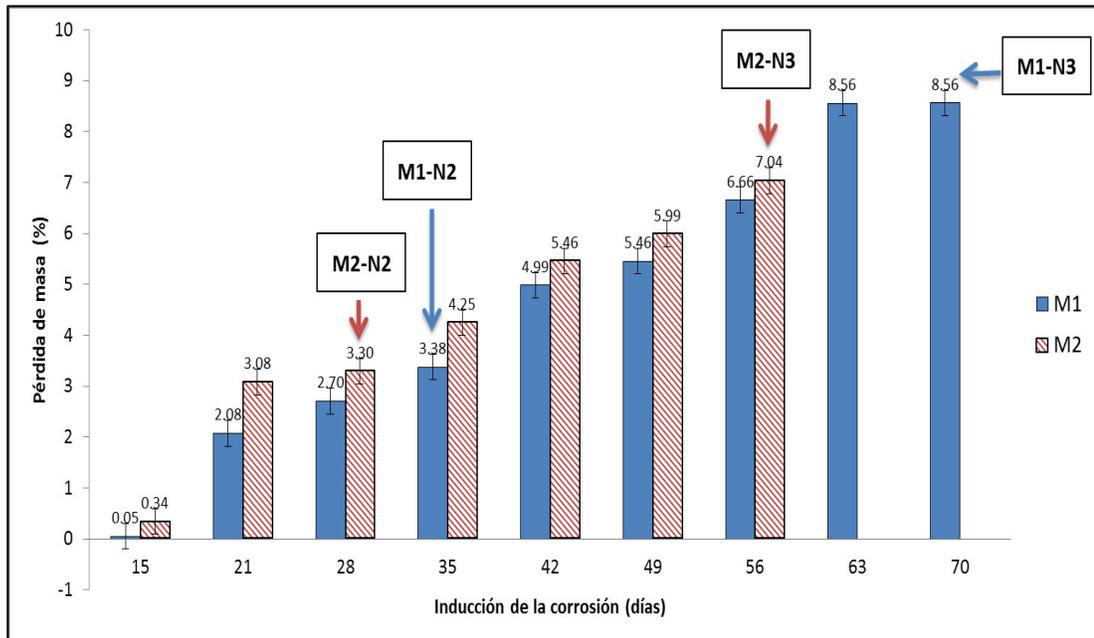


Figura 4.6. Pérdida de masa del acero, debido al proceso de corrosión acelerada.

Se observa en la figura de anterior que la M2 presentó una mayor pérdida de masa respecto a la M1 a cualquier tiempo de inducción. El acero fue recuperado de la probeta (véase sección 4.3.1 inspección visual de pérdida de masa del acero) y se le retiró el exceso de óxidos, de acuerdo a ASTM G-1. Para la aplicación de la RAE para el N2, fue a los 35 días en la M1 y a los 28 días en la M2, y para el N3, fue a los 70 días y 56 días de igual forma. Es importante mencionar que para el N1, el tratamiento fue aplicado sin inducción de la corrosión.

4.3.3 Seguimiento electroquímico del estado de corrosión del acero.

4.3.3.1 Medición de potenciales de corrosión.

La figura 4.7 muestra las medidas del potencial de media celda (E_{corr}) del acero embebido en las probetas de concreto que fueron sometidas a un proceso acelerado de corrosión.

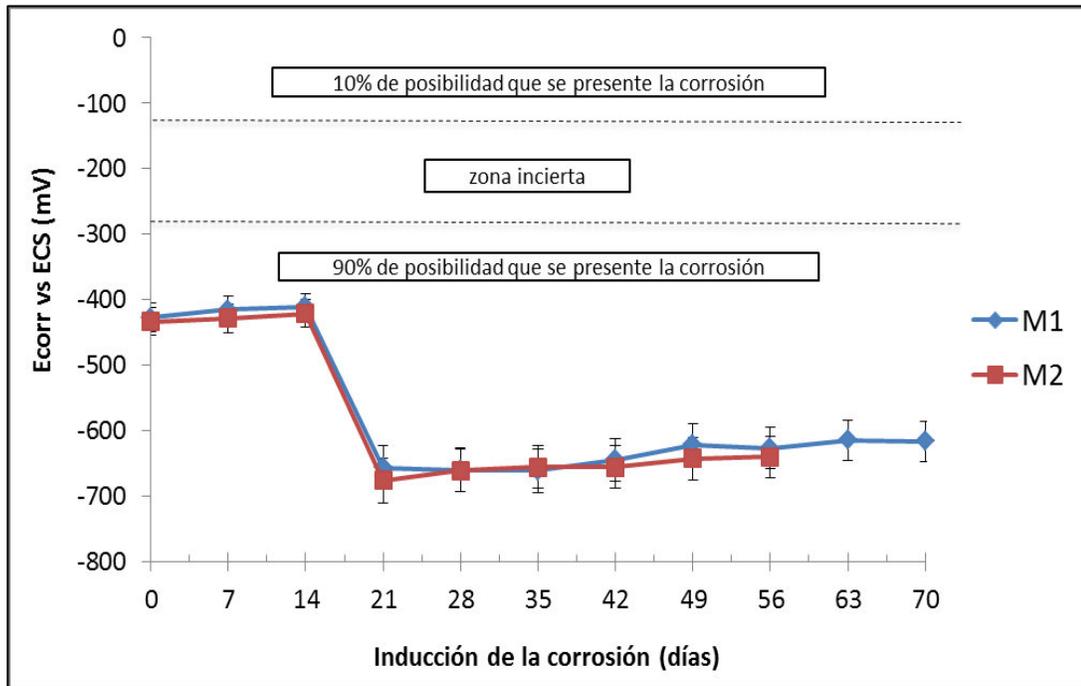


Figura 4.7. Evolución del potencial de media celda (E_{corr}), durante el proceso de corrosión acelerada.

Las líneas horizontales punteadas definen los intervalos entre las diferentes zonas de probabilidad de que ocurra o no el fenómeno de corrosión [Andrade et., al ,1996] en alusión a un electrodo en específico de referencia, en nuestro caso fue utilizando un electrodo de calomel saturado (ECS) y siguiendo el estándar ASTM C 876.

Debido a que previamente las probetas pasaron por un proceso de carbonatación total que produjo un efecto de despasivación de la capa protectora del acero

[Bertolini, 2011]; el valor a 0 (cero) días de inducción de la corrosión es de -420 mV, el cual se mantuvo por 15 días.

Es a partir de entonces, cuando se hace evidente la inducción de la corrosión por corriente galvánica en valores del potencial en alrededor de -650 mV para ambas mezclas, el cual se logró mantener, reflejando claramente el estado en el que se encuentra el acero, es decir, que existe una alta probabilidad de que ha iniciado la corrosión.

4.3.3.2 Velocidad de corrosión.

La figura 4.8 presenta el seguimiento de la velocidad de corrosión (i_{corr}). De igual manera que para los potenciales, las líneas horizontales punteadas muestran los criterios de interpretación en que se puede diferenciar una velocidad de corrosión moderada, media o alta, esto de acuerdo a [Rodríguez et al 1993] [Andrade et al ,1996].

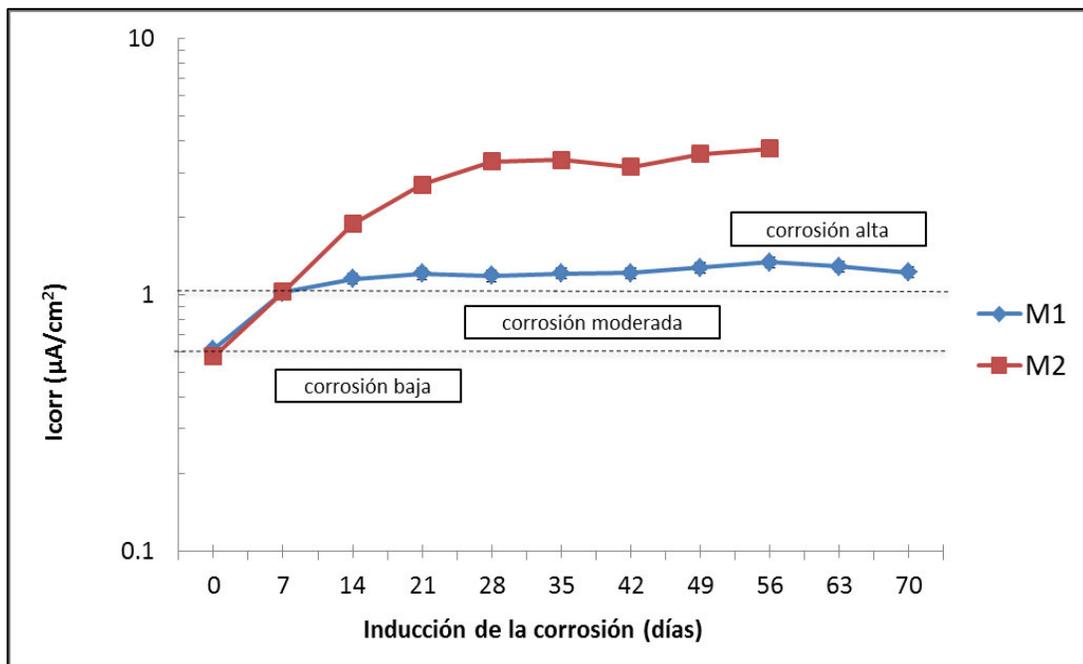


Figura 4.8. Seguimiento de la velocidad de corrosión, (i_{corr}) durante el proceso de corrosión acelerada.

El estado del acero al inducir la corriente de corrosión con valores por encima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para ambas mezclas, muestran un estado activo, es decir, la degradación del acero ha comenzado, esto se aprecia en el siguiente gráfico a partir de 7 días en adelante. Los especímenes de la M2 alcanzan mayores velocidades que los de la M1. A 70 días de inducción de la corrosión, en la M1 el valor de la velocidad se mantuvo en alrededor de $1.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Es de resaltar, que al final del período de inducción no fueron observadas grietas sobre la superficie del concreto.

4.3.3.3 Resistividad eléctrica del concreto.

En la figura 4.9 se muestra los valores de la resistividad eléctrica (ρ), se puede constatar que los especímenes que presentan menor resistividad son los de la M2, esto tiene que ver con la densificación de la matriz cementante, como lo menciona Bertolini, que la diferencia en la relación a/c implica una variación en la porosidad de la pasta cementante, facilitando o no el paso de corriente eléctrica a través de ella.

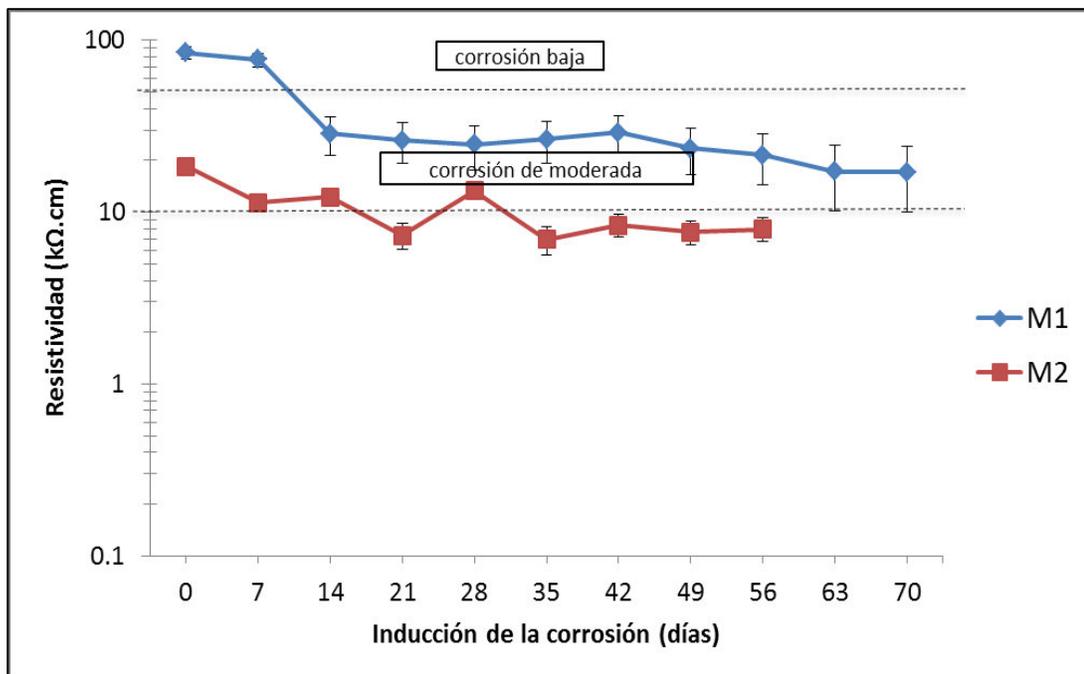


Figura 4.9. Comportamiento de la resistividad eléctrica durante el proceso de corrosión acelerada.

Diversos autores han mostrado como la resistividad es considerada como un factor que controla la velocidad de corrosión [Vennesland et al, 2007]. Se coloca una línea horizontal punteada en 10 k Ω .cm indicando que para valores menores, el concreto tenderá a agrietarse, lo anterior debido a que la velocidad de corrosión actúa inversamente proporcional a la resistividad de acuerdo a Feliu. La M1 mantuvo una alta resistividad, reflejo de su relación a/c y que es congruente con sus propiedades mecánicas.

4.3.4 Relación entre icorr medida por Rp (calculada por Stern y Gary) y medida por pérdida de masa (calculada por la ley de Faraday).

En las figuras 4.10 para M1 y 4.11 para M2, se observa la relación que existe entre el cálculo de la icorr mediante la ecuación desarrollada por Stern y Geary, y la calculada por la Ley de Faraday mediante un método de pérdida de masa gravimétrico (ASTM G-1).

El cálculo se realizó a manera de comparación y comprobación entre los resultados de ambos métodos. En el gráfico de las figuras antes mencionadas, presentan un comportamiento proporcional, la M1 tiene un coeficiente de correlación de 0.976, mientras la M2 tiene uno de 0.975, lo cual indica que los resultados son correspondientes entre ambos métodos [Andrade et al, 2005].

Existe una diferencia entre las mediciones entre ambos métodos. Sin embargo, no es significativa, debido a que existe un error intrínseco en la fórmula de Stern y Geary [Andrade, 1995]. Además de esto, se puede atribuir un porcentaje de error humano en las medidas gravimétricas.

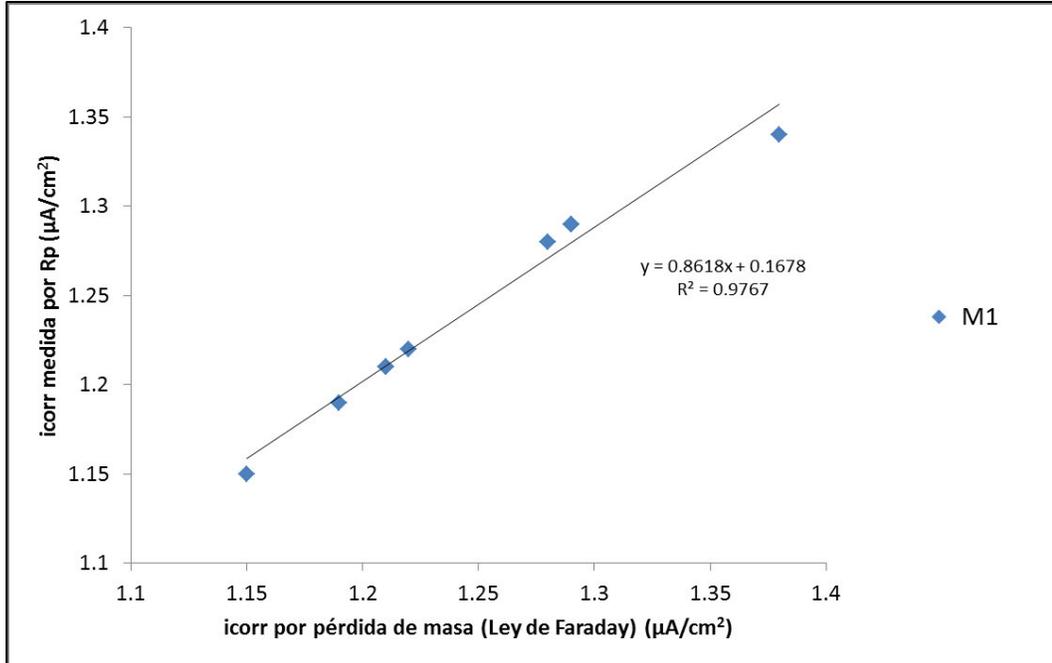


Figura 4.10. Relación entre icorr medida por Rp (calculada por Stern y Geary) y medida por pérdida de masa (calculada por la ley de Faraday) para M1.

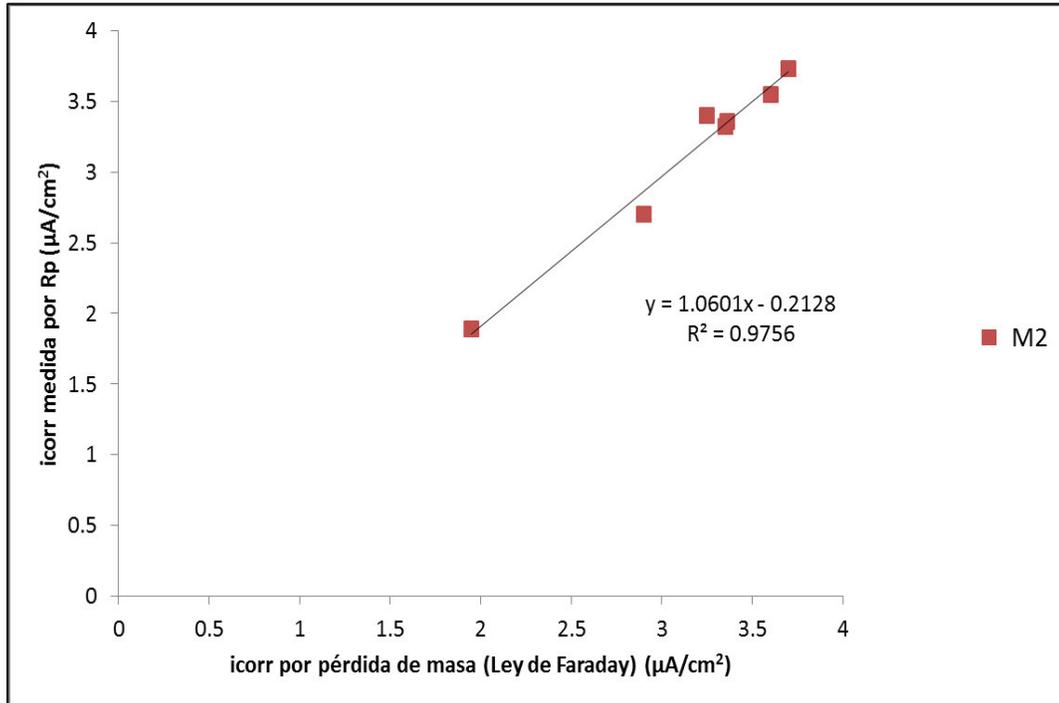


Figura 4.11. Relación entre icorr medida por Rp (calculada por Stern y Geary) y medida por pérdida de masa (calculada por la ley de Faraday) para M2.

4.3.5 Seguimiento del pH del concreto durante la inducción de la corrosión.

Se pueden observar en las figuras 4.12 y 4.13 los valores de pH en la inducción de la corrosión. Inicialmente se determinó el tiempo 0 (cero), es decir del valor que se obtuvo después de carbonatar totalmente las probetas, para M1 (zona A= 8.83 y zona B= 9.07) y M2 (zona A= 8.74 y zona B=9.2) respectivamente.

La inducción de la corriente para acelerar el proceso de corrosión se llevó a cabo de acuerdo a Caré y este produjo una reducción en el valor de pH del agua de poro por debajo de 9, acelerando la velocidad de degradación del acero ya despasivado, por la carbonatación total del concreto. La caída del valor de pH en el agua de poro acidifica el medio a un rango de valores entre 9 y 8.3, independiente de la relación a/c del concreto.

Resalta, además, que para ambas mezclas el valor medido en la zona del acero (zona B) es menor respecto al de la zona A. Esto es debido a la generación de iones hidrógeno característico de medios ácidos (en solución acuosa) y que son propiciados por la aceleración del proceso de corrosión en la que el acero actúa como ánodo y (en este caso) la malla de acero inoxidable fue utilizado como cátodo.

Lo que probablemente está sucediendo es que el acero se está oxidando (está adquiriendo oxígeno) cediendo electrones, actuando como agente reductor, mientras que la malla de acero inoxidable se está reduciendo, ganando electrones y actuando como agente oxidante, estas dos reacciones siempre se dan simultáneamente, cuando una sustancia se oxida siempre es por la acción de otra que se reduce.

.

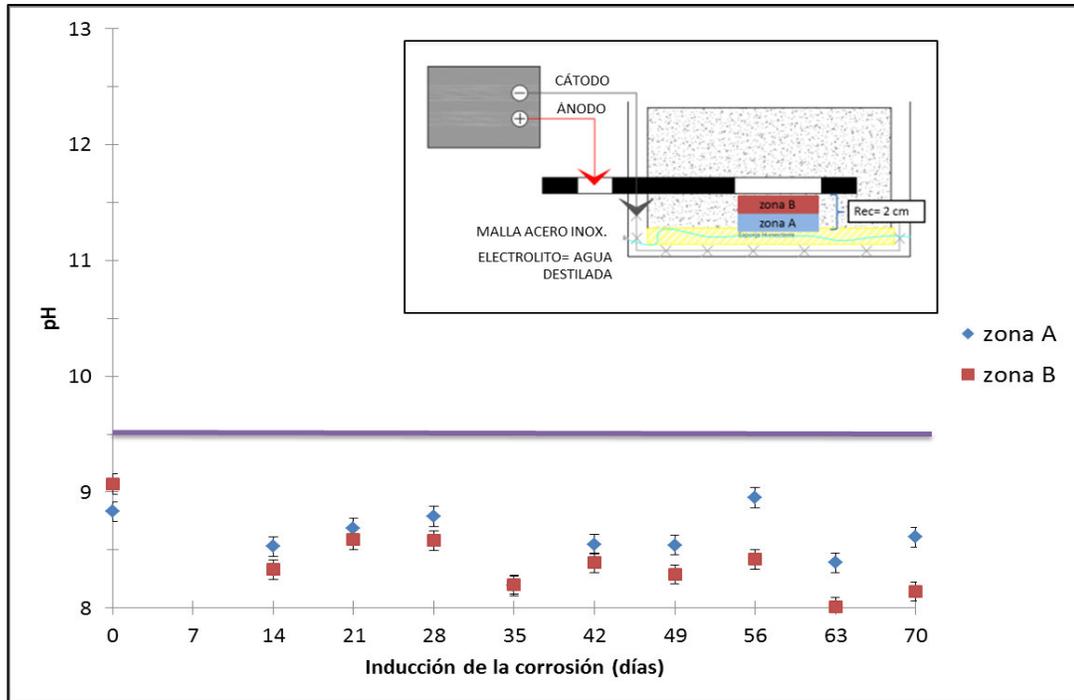


Figura 4.12. Seguimiento de las medidas de pH contra tiempo de inducción de la corrosión en la M1.

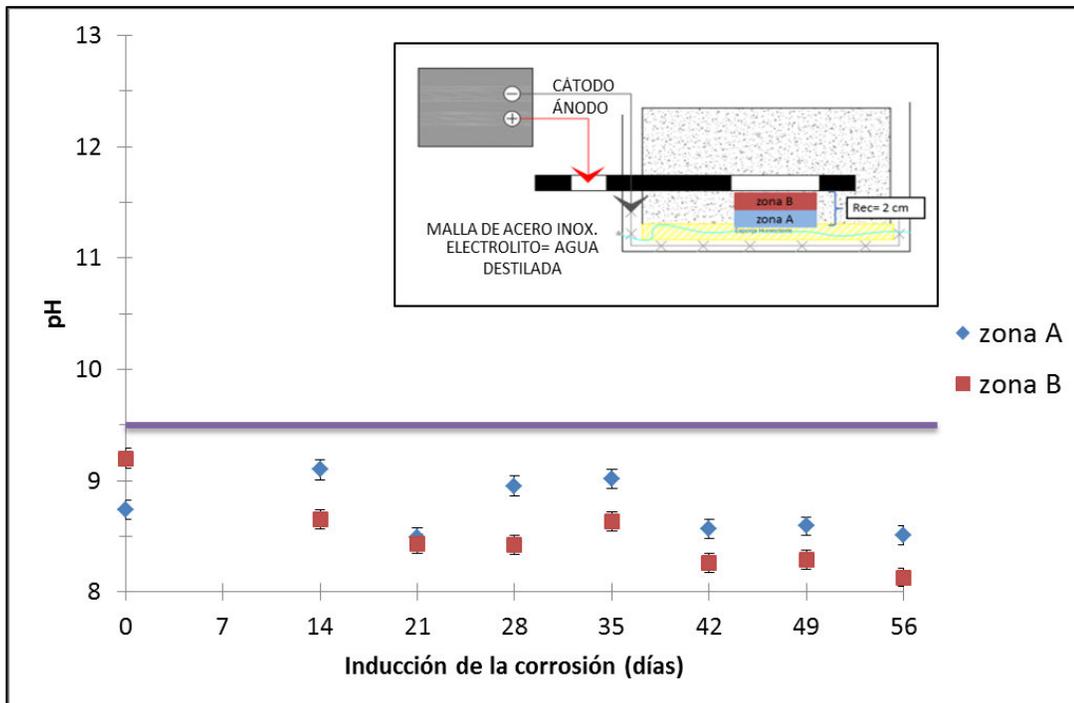


Figura 4.13. Seguimiento de las medidas de pH contra tiempo de inducción de la corrosión en la M2.

4.4 Realcalinización.

4.4.1 Inspección visual para la realcalinización en los tres niveles de corrosión.

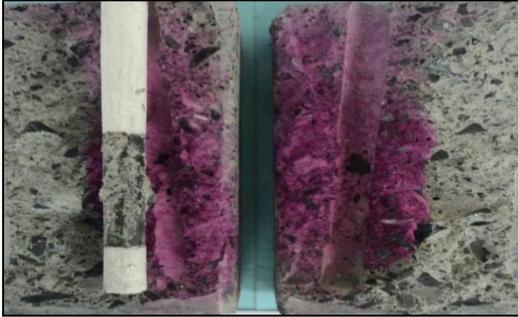
En la tabla 4.3 se muestra el reconocimiento visual de las probetas después de haber aplicado el tratamiento de realcalinización electroquímica, y posterior aplicación del indicador alcalino a base de fenolftaleína. Se observó lo siguiente:

Para el Nivel 1 de RAE, al rociarlo con fenolftaleína, se obtuvo un frente realcalinizado en el cual, ambas zonas presentaron un tono violeta, es decir, la zona en la cual se realizan las reacciones catódicas según el principio de la técnica (zona B), se unió con la zona en la que se presentan principalmente fenómenos de absorción y difusión y que tienen que ver con la interconexión de poros que es la zona más próxima al electrolito, la zona del recubrimiento (zona A), y esto se apoya en los valores de pH obtenidos, que para ambas mezclas alcanzan un pH del orden de 11. Inclusive, la parte posterior al frente realcalinizado se tornó rosa lo cual es indicativo de que también aumento su alcalinidad.

El cambio de coloración en el Nivel 2 de RAE, se presentó en un tono rosa menos intenso que en el nivel de referencia (N1). Se alcanzaron valores de pasivación según [Huet, et al, 2005], que hace referencia a un rango de valor de pH de entre 10 y 13 para que esto suceda.

Para el Nivel 3 de RAE, los valores de la mezcla 1 oscilan de entre 10.09 en la zona B y 10.19 en la zona A, mientras que la mezcla dos en este tercer nivel, que aunque sea una coloración débil en cuanto al tono de rosa, hacen referencia al valor reportado de pH que en la zona A es de 10.21 y en la zona B de 10.

Tabla 4.3. Inspección visual en probetas realcalinizadas en los tres niveles de corrosión.

	M1	M2
Nivel 1		
	RAE aplicada con cero días de inducción de la corrosión	
Nivel 2		
	RAE aplicada a 35 y 28 días de inducción de la corrosión para M1 y M2 respectivamente	
Nivel 3		
	RAE aplicada a 70 y 56 días de inducción de la corrosión para M1 y M2 respectivamente	

4.4.2 Realcalinización aplicada a diferentes niveles de corrosión del acero de refuerzo.

Previo al inicio de la aplicación de la realcalinización electroquímica, las probetas fueron inmersas en el electrolito (Na_2CO_3 a 1 M) por 24 horas, lo anterior para disminuir la resistencia óhmica que podrían ofrecer como respuesta al tratamiento. Durante la aplicación se llevan a cabo inspecciones visuales, medidas electroquímicas (E_{corr} , i_{corr} y resistividad) y de pH.

4.4.2.1 Medición de potenciales del acero.

Se observa en la figura 4.14 que durante el período de realcalinización electroquímica se encontró que el valor del potencial del acero se mantuvo en alrededor de -1000 mV (vs ECS), este parámetro en una aplicación de protección catódica es un indicativo importante, porque muestra el grado de polarización del acero, considerándolo en nuestro caso como una polarización remanente.

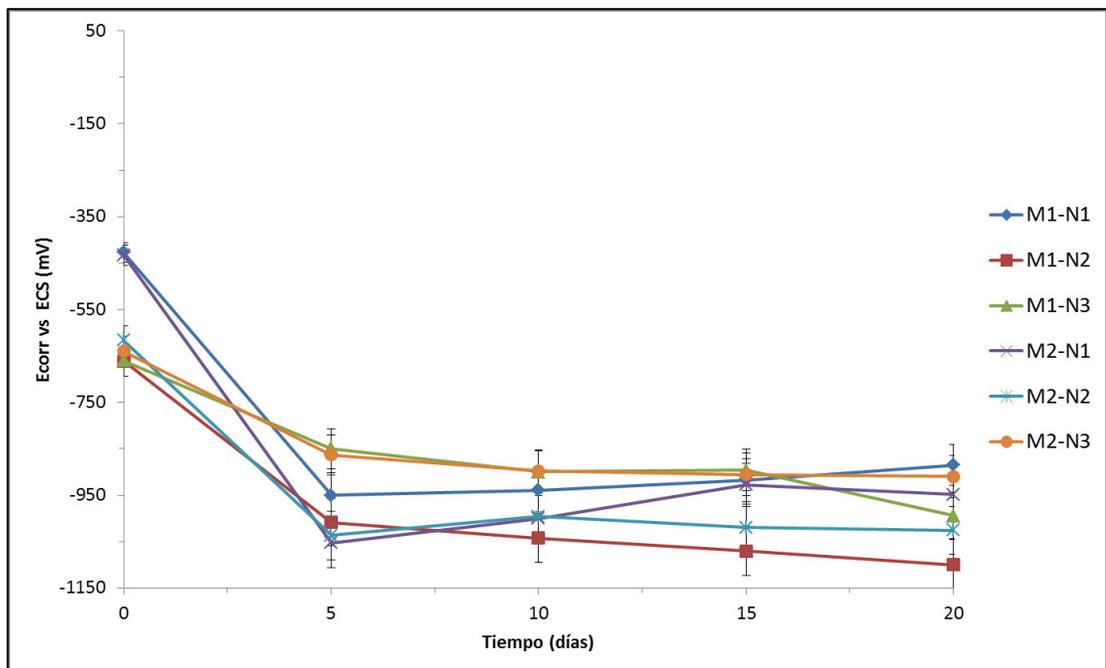


Figura 4.14. Potencial de electrodo durante el tratamiento de la realcalinización electroquímica

Las probetas se monitorearon en el tratamiento (RAE) durante 5, 10, 15 y 20 días, considerando 21 días de aplicación de la técnica por el día de pre-humectación.

En el caso de la RAE, los iones OH^- producidos en la superficie del acero migran hacia la región anódica, en tanto que los iones de Na^+ y K^+ presentes en el electrolito lo hacen de sentido contrario.

Este procedimiento tiene como fundamento la polarización, a potenciales más negativos en la superficie del acero hasta alcanzar un grado de polarización, en el cual se acepta que dicha superficie metálica es inmune a la corrosión. En este sentido, no se hace una diferencia notable en cuanto a los diferentes grados de corrosión en los que se aplicó la técnica, aunque se puede notar que requirieron valores más negativos para su polarización.

4.4.2.2 Resistividad eléctrica del concreto.

Se observa en la figura 4.15 que la tendencia de la resistividad del concreto durante la aplicación de la realcalinización electroquímica es hacia valores menores que 10 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, inclusive para la M2 cercano a 1 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$.

Esto es debido a que al aplicar el campo eléctrico, el efecto por el flujo de corriente que se hace pasar durante 20 días de aplicación del tratamiento, disminuye la oposición (resistividad) al tránsito de esta, lo que hace que de alguna manera también este expuesto al paso de agentes electrolíticos.

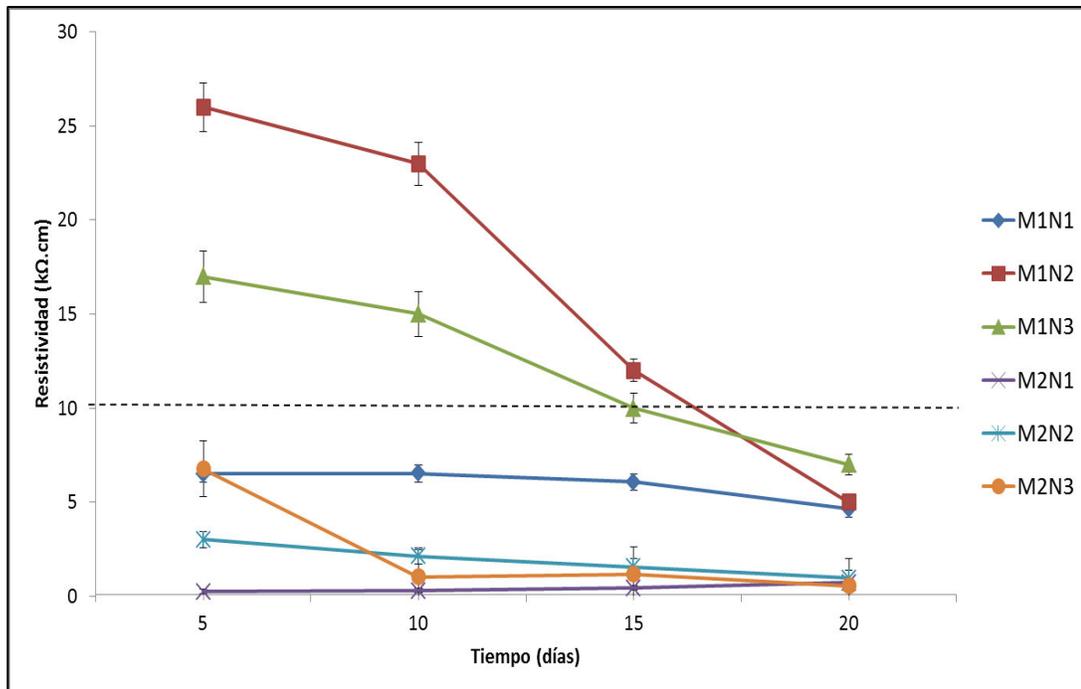


Figura 4.15. Resistividad durante el tratamiento de la realcalinización electroquímica.

4.4.3 Medición del pH del concreto realcalinizado para los tres niveles de corrosión.

En la tabla 4.4 se muestran las medidas de pH del concreto para los tres niveles de realcalinización electroquímica, a la par de la evolución del electrolito en el tratamiento para ambas mezclas.

En primer lugar, se observa una cierta correspondencia entre la disminución del valor de pH del electrolito y el aumento del pH del concreto durante los primeros cinco días de RAE, aunque es más notoria en el primer nivel, esto sucede para el segundo y tercero también, esto se asocia a que se presenta un fenómeno de oxidación del agua producto de los potenciales presentados en el ánodo [Andrade et al, 1999].

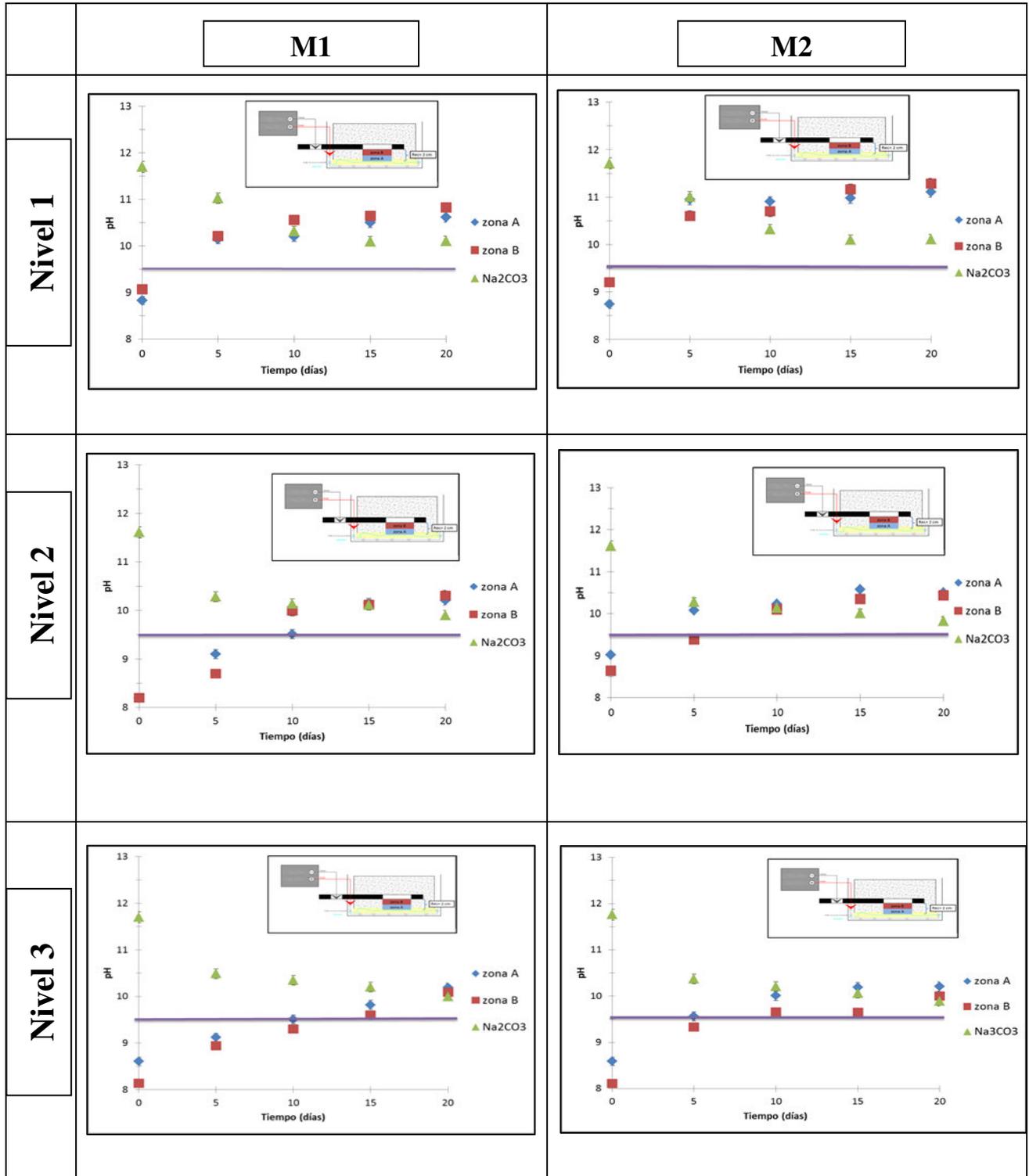
De igual manera, se pudo observar en los recipientes contenedores de la celda, entre la malla y la probeta, la formación de burbujas asociadas a mencionado fenómeno que contribuyen a la disminución del pH en la solución electrolítica.

Esto sucedió hasta encontrarse en un valor muy similar entre ambas zonas y el anolito, para los 10 días de aplicación, sobretodo en el primer y segundo nivel de RAE, a partir de esa edad divergen, mientras el electrolito ha cumplido su función básica que es mantener y conservar un ambiente alcalino en la región anódica de la celda, el pH del concreto aumenta en función de una sinergia entre procesos difusivos y de absorción propia del material poroso y el campo eléctrico generado por el tratamiento.

Para la RAE aplicada al nivel 1, se inicia de un valor de pH de alrededor de 8.7 en la zona A y de aproximadamente 9 en la zona B para ambas mezclas. Para dicho nivel, la recuperación alcalina del concreto es notable en la que se puede resaltar la influencia del campo eléctrico, en donde el pH logra valores cercanos a 11 para ambas mezclas.

Cabe señalar que la zona B alcanza un valor mayor debido a que es la zona donde suceden las reacciones de reducción propias del tratamiento y donde recobra mayor efecto la RAE. Sin embargo, para el tercer nivel sobre todo en la M2, esto no sucede así, aunque ambos valores son similares el de la zona A es un poco mayor, se le puede atribuir a que la matriz podría estar susceptible a una mayor facilidad de penetración de la solución electrolítica.

Tabla 4.4. Medidas de pH para los tres niveles de corrosión, durante la aplicación de la RAE.



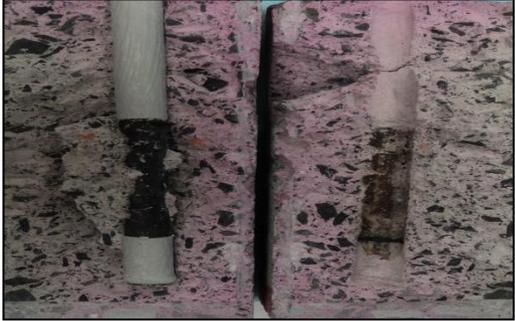
4.5 Re-carbonatación.

4.5.1 Inspección visual en la re-carbonatación.

En la tabla 4.5 se muestra la inspección visual de las probetas de concreto en su etapa de recarbonatación. La inspección se realizó a los 30 días. Se les aplicó la prueba de fenolftaleína a las probetas de las dos mezclas y en los tres niveles de corrosión.

Al finalizar el período de recarbonatación, se observa que el concreto vira a un tono rosa tenue en toda el área realcalinizada, por lo que han superado el valor de pH de 9.5. Esto concuerda con lo encontrado por [Manrique et al, 2010], que al aplicar la RAE en la condición inicial de carbonatación total, la tonalidad rosa se mantuvo durante el mismo tiempo de re exposición, por lo cual se infiere que esto provocaría las condiciones para que la estructura tuviera una mayor resistencia a ser carbonatado nuevamente.

Tabla 4.5. Inspección visual de las probetas re-carbonatadas por **30 días**, en los tres niveles de corrosión.

RECAR 30 días	M1	M2
Nivel 1		
Nivel 2		
Nivel 3		

4.5.2 Caracterización electroquímica durante la re-carbonatación de los tres niveles de corrosión.

4.5.2.1 Seguimiento del potencial del acero.

El potencial en el que se encontraba el acero de refuerzo fue de alrededor de -1000 mV justo después de los 21 días de aplicación del tratamiento. En la figura 4.16 se puede observar que después de 30 días de mantener expuesto a re-carbonatación a las probetas, una clara tendencia a valores más positivos, que recaen en valores por encima de -200 mV (vs ECS) que de acuerdo al trabajo de Mietz es considerado como un indicativo de despolarización, además que [Xinxiang et al, 2007] en su trabajo menciona como 30 días un tiempo adecuado para aceptar un valor de despolarización. Cuatro de los seis niveles de aplicación del tratamiento, se inclinan hacia una zona incierta, así como los valores más extremos, es decir, los del tercer nivel, muestran una probabilidad del 10% de que se presente la corrosión

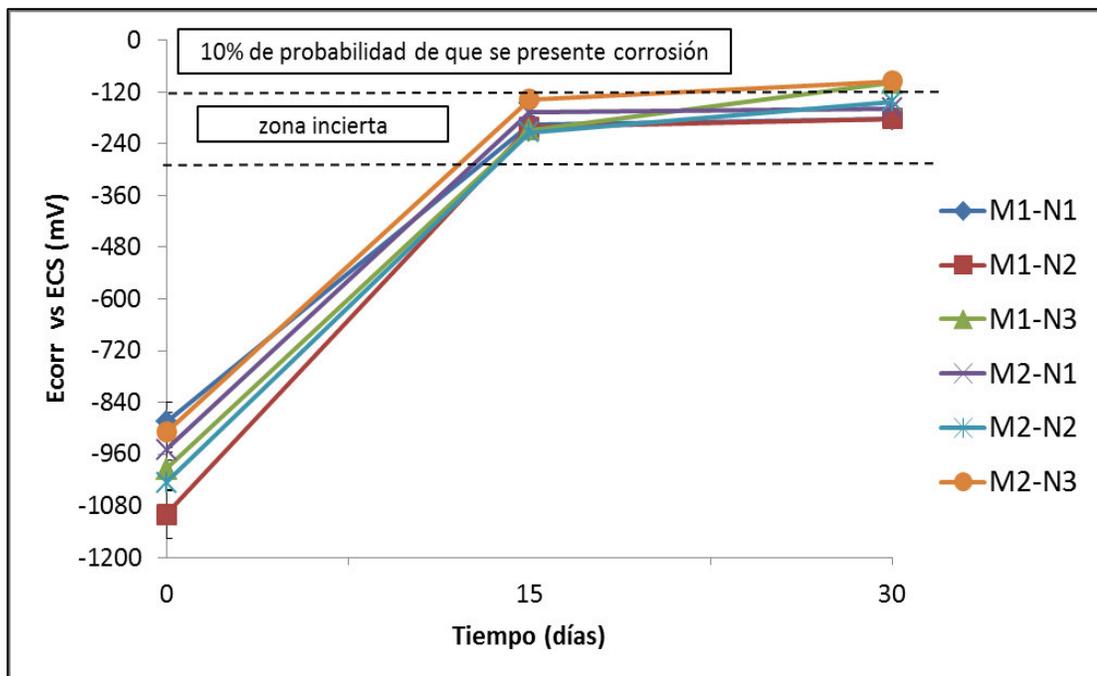


Figura 4.16. Seguimiento del potencial del acero, posterior a la realcalinización electroquímica.

4.5.2.2 Seguimiento de la velocidad de corrosión.

Apoyando los valores de potencial de corrosión medidos durante la re-carbonatación, se procedió a utilizar la técnica de resistencia a la polarización, los resultados se aprecian en la figura 4.17 y es evidente el efecto de la polarización, ya que para los grupos de N1 en ambas mezclas los valores se mantienen en una corrosión baja, para los grupos de N2 y N3 la tendencia es hacia la disminución de la velocidad de degradación del acero, encontrándose en moderada a los 30 días.

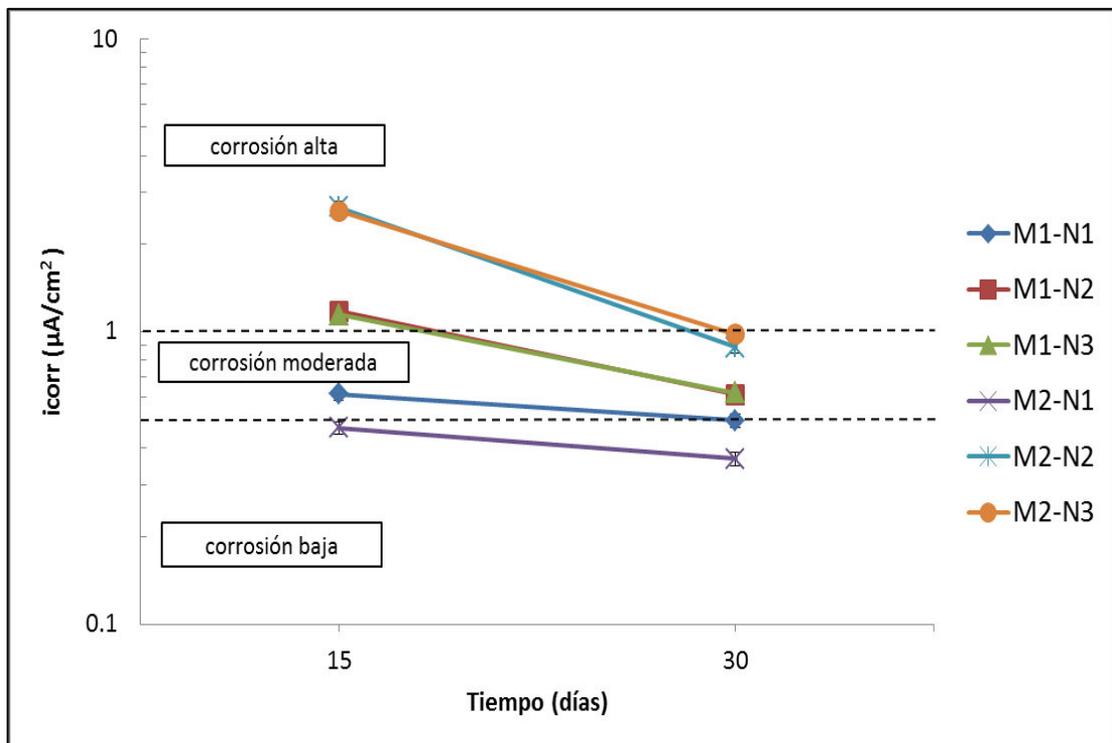


Figura 4.17. Seguimiento de la velocidad de corrosión, posterior a la realcalinización electroquímica.

4.5.2.3 Seguimiento de la resistividad.

La figura 4.18 muestra que en un tiempo 0 (cero) los valores obtenidos después de aplicar el tratamiento de RAE. Son pequeños debido a que el sistema se encuentra alterado por la aplicación del campo eléctrico, y que a través de este, se ha hecho pasar corriente eléctrica.

El seguimiento de la resistividad en los seis niveles de corrosión, marca una tendencia de incrementar los valores, es decir, el sistema se vuelve más resistivo, coincidiendo con valores moderados de la velocidad de corrosión de acuerdo a la analogía que hace [Feliu et al, 1989].

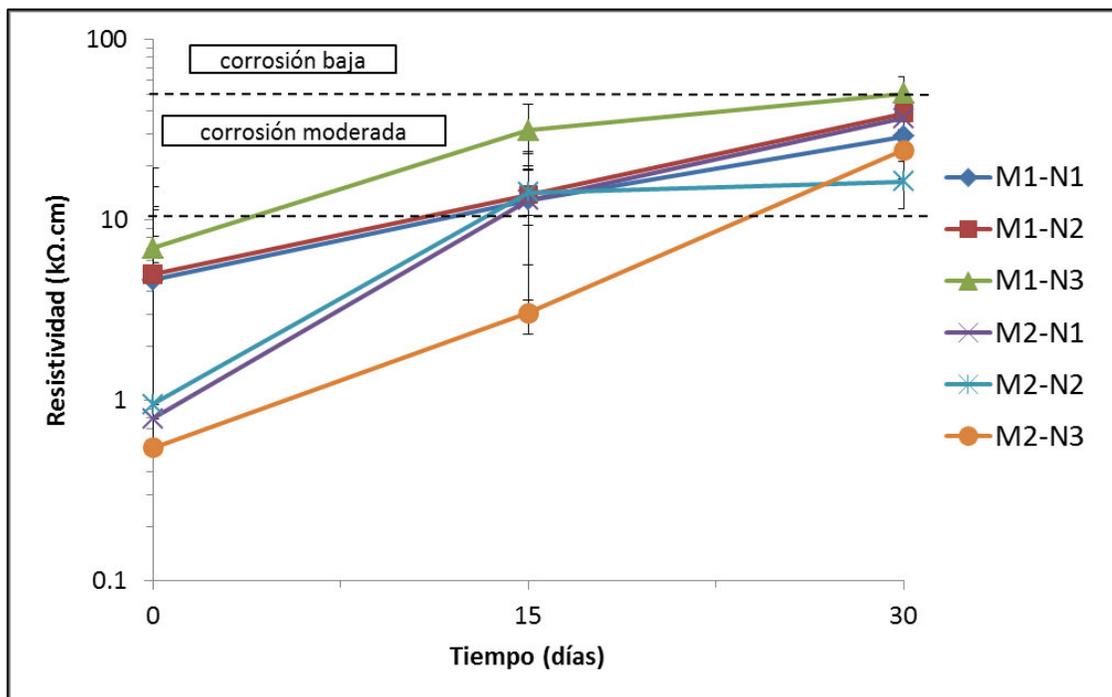


Figura 4.18. Seguimiento de la resistividad, posterior a la realcalinización electroquímica.

4.5.3 Medición del pH del concreto en la etapa de re-carbonatación.

En la tabla 4.6 se muestra el seguimiento de las medidas de pH del concreto durante la etapa de re-carbonatación para cada nivel de realcalinización electroquímica.

Partiendo en cada gráfica en un tiempo 0 (cero) del valor obtenido a los 21 días de aplicación de la realcalinización electroquímica, se obtiene a los 30 días de recarbonatación para el N1 en la M1 el valor fue de 10.42 en la zona A y 10.67 en la zona B, y en la M2 de 10.51 y 10.41 respectivamente. Se destaca que existe una similitud en los valores de pH en ambas zonas, independientemente de la relación a/c, esto se muestra en los 15 y 30 días de exposición, haciendo referencia a la tendencia que presentaron en la carbonatación al ser mayor ligeramente la zona cercana al acero.

En el N2 en el mismo tiempo de re exposición, en la zona A se midió 10.18 y 10.32, y para la zona B 10.15 y 10.25, para M1 y M2 respectivamente, y para N3 el valor disminuyó a 10.08 y 10.11 en la zona A, y 10.11 y 10 en la zona B para M1 y M2 de igual forma.

Es de resaltar la disminución del pH del concreto a 30 días de recarbonatación. Sin embargo, el límite de viraje al aplicar la prueba de fenolftaleína es superado, así como que existe una tendencia al equilibrio en ambas zonas donde los valores de pH oscilan entre 10 y 10.6, y que este valor es congruente con el pH del bicarbonato de potasio (KHCO_3) y con lo encontrado por Mietz para el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) [Mietz, 1998] y por [Manrique et al, 2010].

Esto concuerda con lo medido en la caracterización electroquímica durante la recarbonatación. Sobre todo con las velocidades de corrosión que fueron de moderadas a bajas, por lo que la aplicación de la técnica de RAE bajo estas condiciones permitiría garantizar un incremento en la vida residual.

Tabla 4.6. Medidas de pH para los tres niveles de RECAR en ambas mezclas.

	M1	M2
Nivel 1	<p>20% CO₂ 25° C 65% H. R.</p> <p>zona A zona B</p> <p>Tiempo (días)</p>	<p>20% CO₂ 25° C 65% H. R.</p> <p>zona A zona B</p> <p>Tiempo (días)</p>
Nivel 2	<p>20% CO₂ 25° C 65% H. R.</p> <p>zona A zona B</p> <p>Tiempo (días)</p>	<p>20% CO₂ 25° C 65% H. R.</p> <p>zona A zona B</p> <p>Tiempo (días)</p>
Nivel 3	<p>20% CO₂ 25° C 65% H. R.</p> <p>zona A zona B</p> <p>Tiempo (días)</p>	<p>20% CO₂ 25° C 65% H. R.</p> <p>zona A zona B</p> <p>Tiempo (días)</p>

CAPÍTULO 5

Discusión de resultados.

5.1 Medidas de pH en el concreto y su relación con parámetros involucrados en la RAE.

5.1.1 Relación del pH del concreto superficial y el anolito.

En las figuras 5.1 y 5.2 se muestran los valores de pH en la parte anódica de la celda y para M1 y M2 respectivamente. Se considera que esta parte de la celda se divide entre el concreto protegido por el recubrimiento y el anolito, para los 3 niveles de corrosión. A pesar de que dicha zona es principalmente gobernada por fenómenos no asociados al campo eléctrico como la absorción capilar y la difusión, autores como Miller, en 1994, afirman que tienen cierta contribución en otros que si lo están como la electroósmosis. Es debido a esto que se asoció la ganancia de alcalinidad de la zona A con la carga aplicada y el comportamiento del electrolito.

Bertolini en 2008, comenta que mientras más baja relación a/c tenga un concreto, necesitará una carga total mayor que sea administrada para completar el tratamiento, bajo la misma cantidad de corriente, es decir, para 1 A/m^2 , en nuestro caso, la carga total para la cual el electrolito tiene mayor influencia sobre la RAE fue para la M1 de 260 A/m^2 , 360 A/m^2 y 460 A/m^2 mientras que para la M2 fue de 120 A/m^2 , 260 A/m^2 y de 320 A/m^2 para los N1, N2 y N3 respectivamente.

Se puede decir que el principal aporte del electrolito en el N1, es a valores de carga menores, respecto al nivel crítico (N3); para luego estabilizarse en un valor de pH de 10.3, mientras que en el N2 y N3 su aporte es más notorio a valores de carga mayores. Por lo tanto, el grado de corrosión que se tenga al momento de aplicar el tratamiento influye, en la cantidad de corriente a aplicar y en el comportamiento del electrolito en relación a este. Ambos grupos de probetas llegan a un valor de pH del electrolito de alrededor de 10.3, en el cual, generan un cambio significativo en las regiones anódicas (anolito) y catódicas (nivel del acero) en la celda electroquímica.

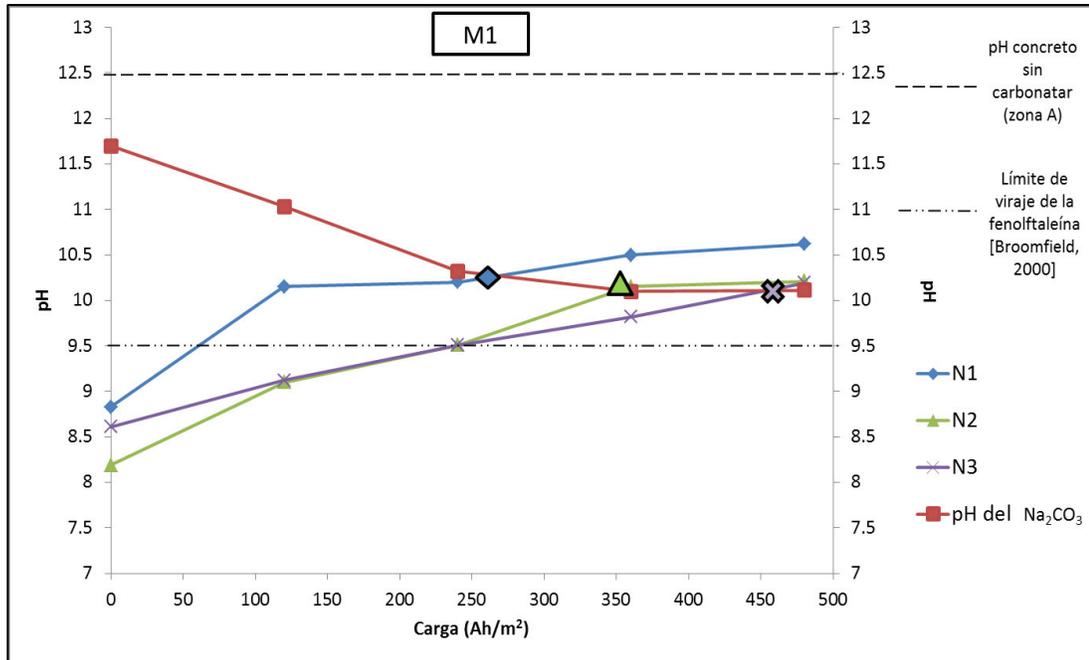


Figura 5.1. Carga aplicada y su relación con el pH del concreto superficial y anolito, en la M1.

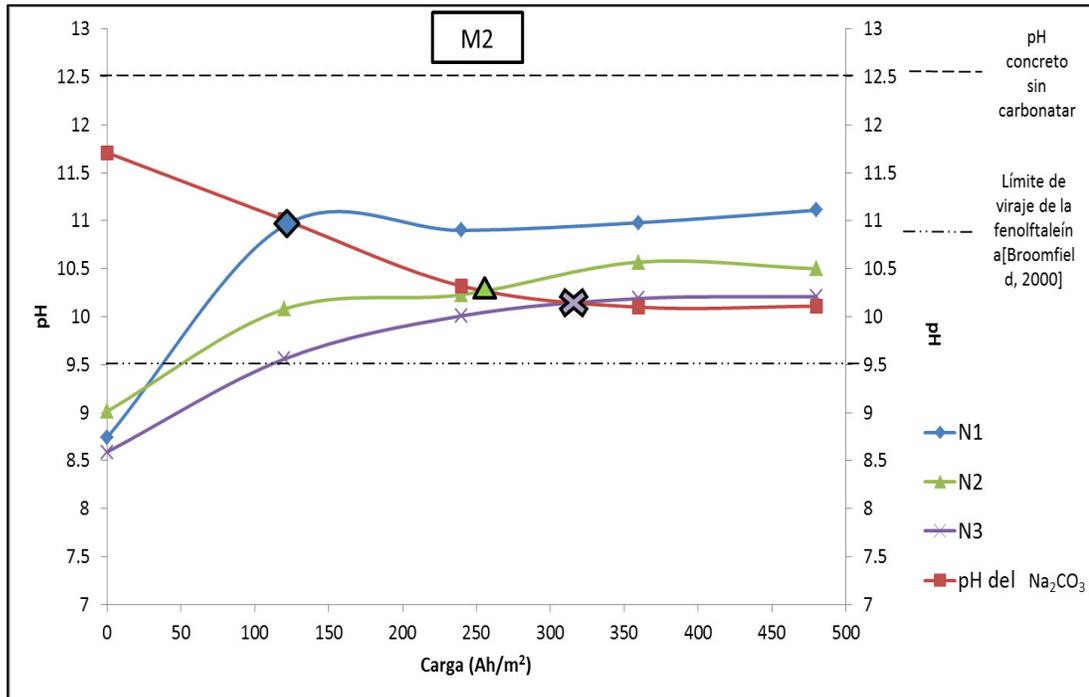


Figura 5.2. Carga aplicada y su relación con el pH del concreto superficial y anolito, en la M2.

5.1.2 Evolución del pH en el concreto en función de la carga aplicada (a nivel del acero).

En la figura 5.3 se observa que el incremento de pH en el concreto de la zona catódica está regido por la carga suministrada, así como el nivel de corrosión en el que se esté aplicando.

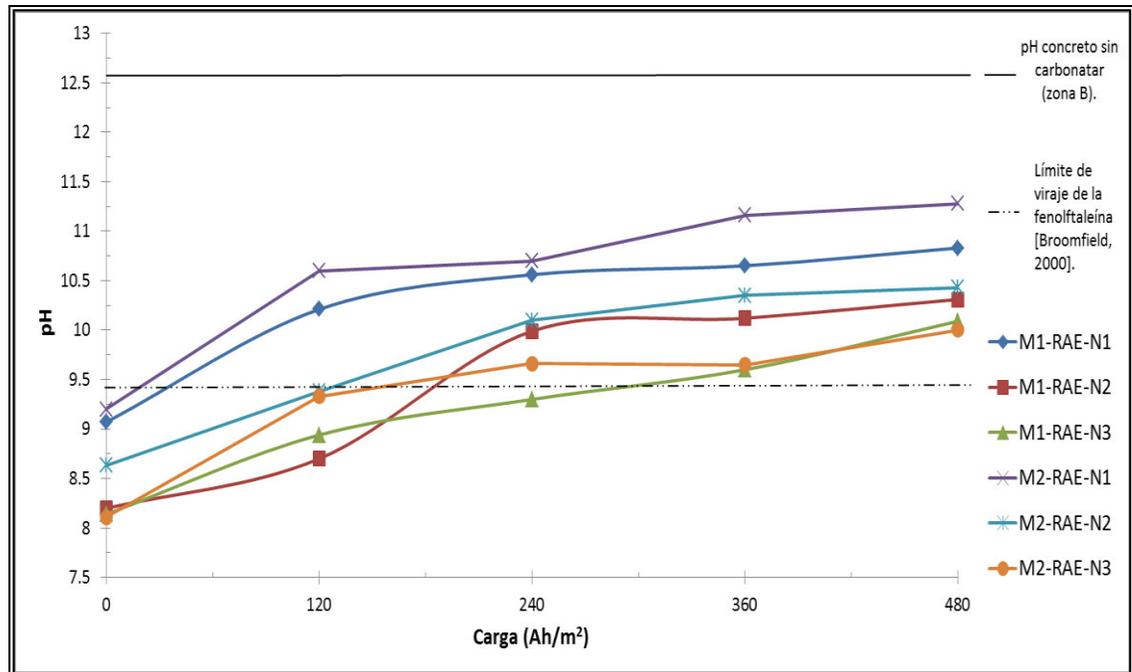


Figura 5.3. Carga aplicada y su relación con el pH del concreto en la zona B (zona del acero).

Esto se puede apreciar en el N1 (nivel de referencia) en el que no existe pérdida de masa considerable y su recuperación alcalina en dicha zona es notable. Este comportamiento es proporcional respecto a los subsecuentes niveles de corrosión. Es importante hacer notar que no se logra alcanzar la alcalinidad original del concreto, debido a que el hidróxido de calcio (principal responsable de la alta alcalinidad del concreto) fue consumido durante la carbonatación. Estos resultados concuerdan con lo encontrado por Yeih et al, en 2005.

También, se puede observar que el pH inicial del concreto influye en el pH al final de la RAE. Evidentemente el pH del concreto antes de aplicar la RAE está directamente relacionado con el nivel de corrosión.

5.1.3 Pérdida de masa y su relación con el valor de pH del concreto en la zona del acero, durante la aplicación de la RAE.

En las figuras 5.4 para M1 y 5.5 para M2, se comprobó de manera experimental que prácticamente para ambas mezclas no existe pérdida de masa durante los 21 días de aplicación de la RAE para los tres niveles de corrosión, constatado en las gráficas con valores directamente proporcionales.

Por otro lado, de las mismas figuras se deduce que a mayor pérdida de masa inicial del acero, menor es el pH alcanzado en el concreto. El estado de protección alcalina que el concreto confiera al acero hace referencia a un estado pasivado, en el que la degradación es más lenta.

Cabe señalar que los valores de las pérdidas de masa reportados en mencionadas figuras hacen referencia a valores acumulativos por las diversas etapas en las cuales pasaron las probetas en ambas mezclas, es por eso que se tienen valores entre de 7 y 8%.

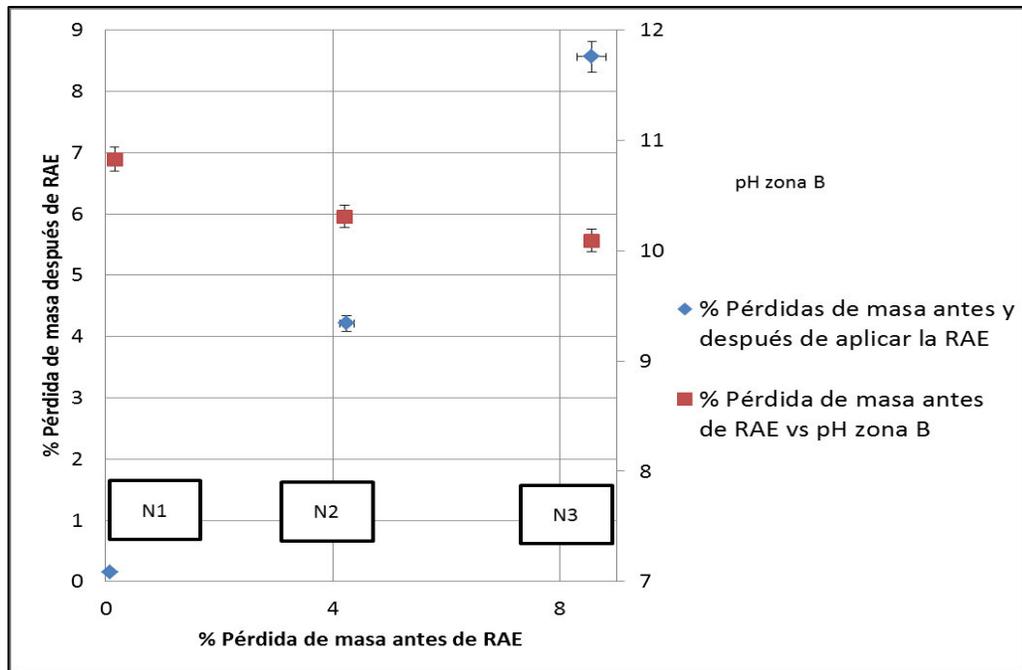


Figura 5.4. Relación de la pérdida de masa antes y después de la RAE en % y el valor del pH del concreto a nivel del acero (zona B) a 21 días de RAE, en la M1.

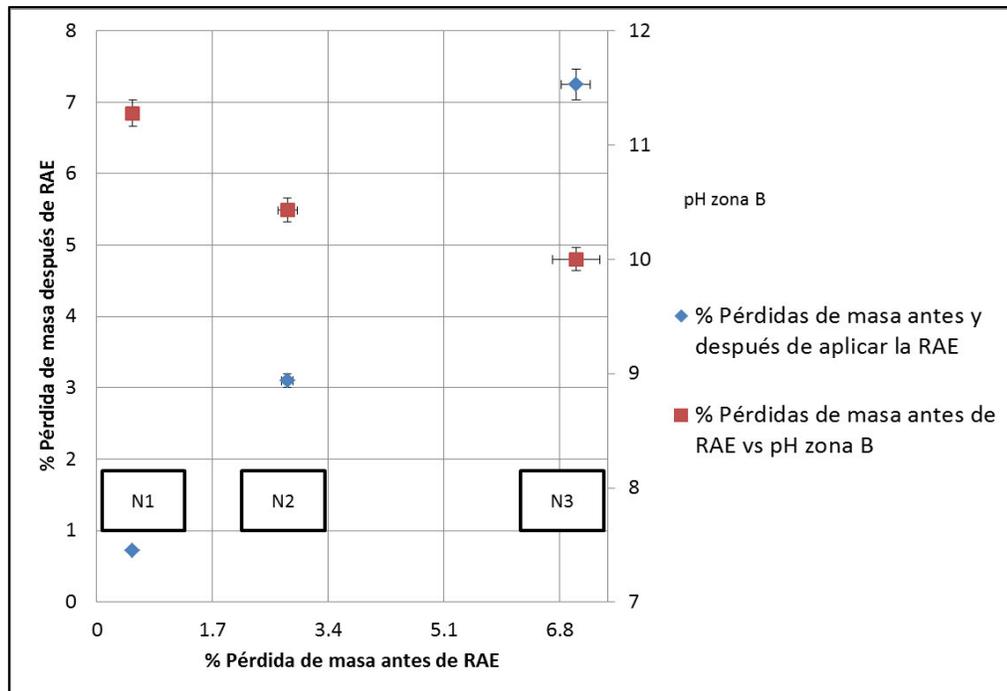


Figura 5.5. Relación de la pérdida de masa antes y después de la RAE en % y el valor del pH del concreto a nivel del acero (zona B) a 21 días de RAE, en la M2.

5.1.4 Efecto de la RAE sobre el incremento en la pérdida de masa y su influencia en el valor de pH en la zona del acero.

En las figuras 5.6 y 5.7, se muestra para ambas relaciones a/c, la correspondencia que existe entre el incremento de pérdida de masa antes de la RAE y después de recarbonatar por 30 días, y su correlación con el pH de la zona del acero. Cada etiqueta en el eje de las abscisas es el orden ascendente de niveles de corrosión analizados.

El incremento antes de RAE se interpreta como el cambio en la pérdida de masa que tuvo el acero en el valor de la carbonatación total hasta el final de la aplicación de la técnica en cada nivel. De la misma forma el incremento después de RECAR, el cual fue calculado con la pérdida de masa final del proceso de recarbonatación menos la pérdida de masa al finalizar la realcalinización.

El valor de pH está relacionado con el nivel de corrosión, es evidente que un valor menor de pH se relaciona a un nivel mayor de corrosión, y este con un aumento en el incremento de pérdida de masa. Sin embargo, dicho incremento va disminuyendo conforme a que el grado de corrosión aumenta, siendo menor en el nivel más crítico (N3), por lo que resalta la influencia de la RAE, la cual inhibe los óxidos generados para que estos no actúen degradando el acero a un mayor grado.

A pesar de la dificultad en la generación de las reacciones catódicas en el nivel más crítico reflejado en su recuperación alcalina, parece ser suficiente para permitir un menor incremento en la pérdida de masa.

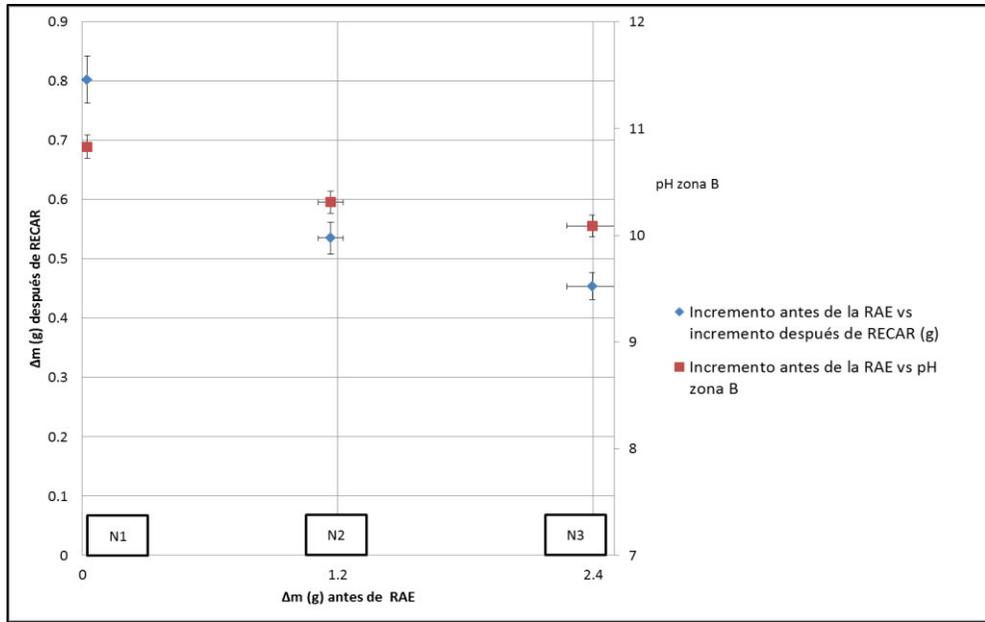


Figura 5.6. Relación entre el incremento de pérdida de masa antes de RAE y después de la RECAR (g) y el pH en la zona del acero (zona B) a 21 días de RAE, en la M1.

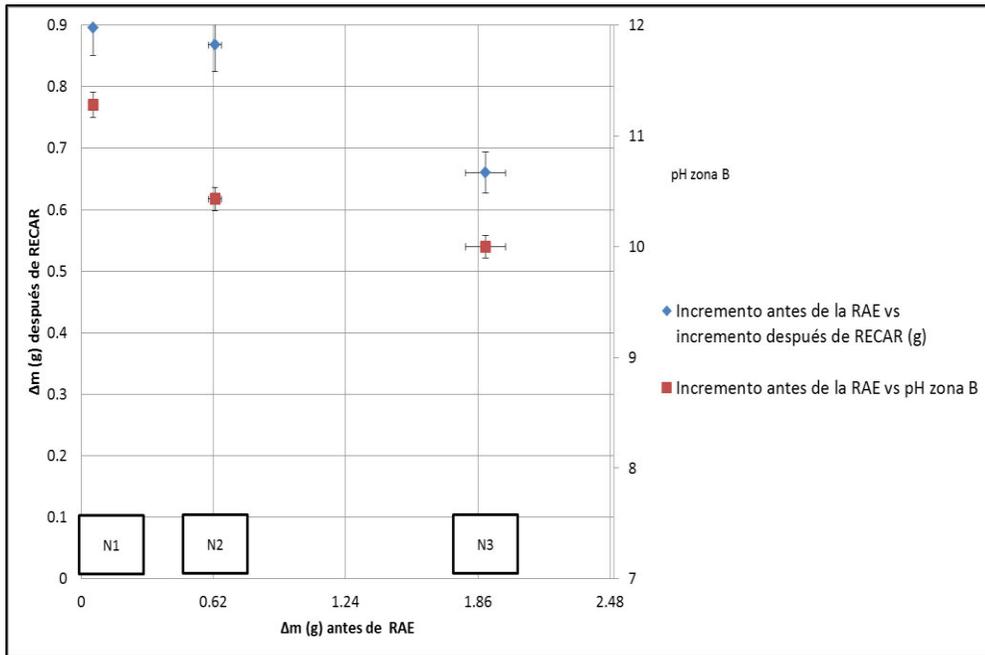


Figura 5.7. Relación entre el incremento de pérdida de masa antes de RAE y después de la RECAR (g) y el pH en la zona del acero (zona B) a 21 días de RAE, en la M2.

5.1.5 Valores de pH en la diversas etapas experimentales.

En las figuras 5.8 para M1 y 5.9 para M2, se hace una comparación de las etapas a las que fueron sometidas las probetas y sus respectivos valores de pH.

El concreto sano o no carbonatado (CS) tuvo prácticamente el mismo valor de pH para ambas mezclas, independientemente su relación *a/c*.

En el mismo sentido, el concreto carbonatado total (CT) tiene también un comportamiento similar. La diferencia es el tiempo en obtener dicho valor de pH, pero al obtener la condición de CT, se llega a un valor de pH muy cercano entre ambas mezclas.

Del valor de pH de CT, arranca la etapa de referencia ó N1 de corrosión, ya que al ser tratado (RAE), recupera la alcalinidad a valores alrededor de 11, siendo la zona B la que alcanza un mayor valor, esto se presenta también para el N2 de corrosión en ambas mezclas. Lo cual concuerda con lo encontrado por Yeih en 2005, que llegó a un valor de pH de 11.2, utilizando las mismas relaciones *a/c*, la misma condición de carbonatación inicial y además de similares condiciones al aplicar el tratamiento. El incremento obtenido del valor de pH en los primeros dos niveles respecto a la referencia de Yeih, se puede expresar en porcentaje como: para la mezcla 1, N1=96.69%, y N2=92.05%, mientras que para la mezcla 2, N1=100% y N2=93.12%.

El N3 de ambas mezclas, no logra tales porcentajes, lo cual puede deberse a la mayor generación de óxido en la zona del acero, esto hace que las reacciones catódicas se lleven a cabo con mayor dificultad, debido a que no es fácil el paso de la corriente eléctrica a través de estos óxidos, por su naturaleza no conductiva. Por tanto, la zona A en el N3 es ligeramente mayor y se le atañe a los fenómenos de absorción y difusión que se presentan en la zona anódica. En tanto, el valor

porcentual alcanzado por el nivel 3 es de 90.2% en la M1 y 89.28% en la M2, respecto a la referencia de Yeih. A pesar de esto, el hecho de que la realcalinización electroquímica puede incrementar la alcalinidad alrededor del acero es confirmado.

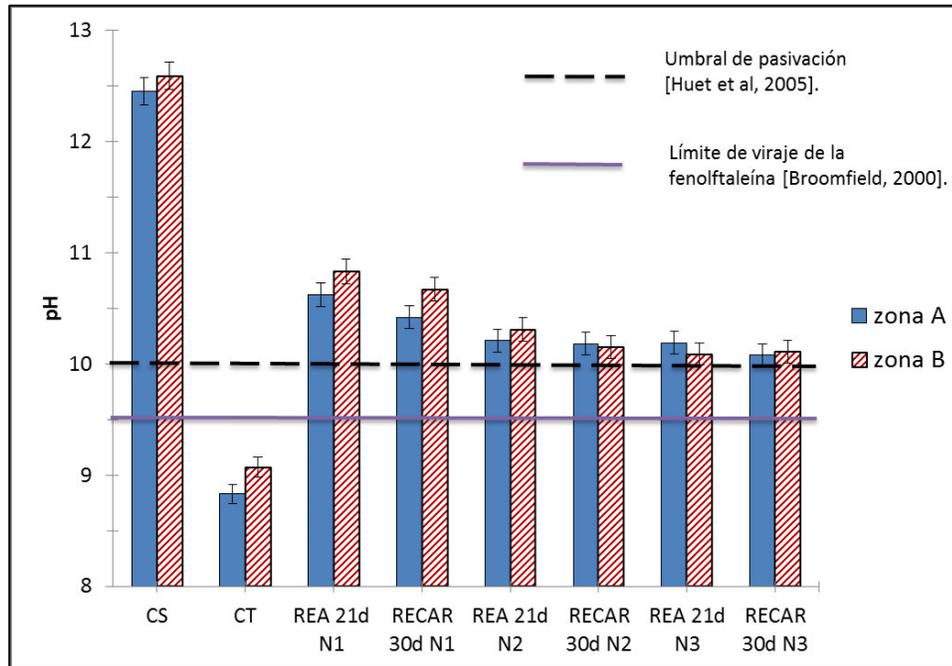


Figura 5.8. Valores de pH en la diversas etapas experimentales de la M1.

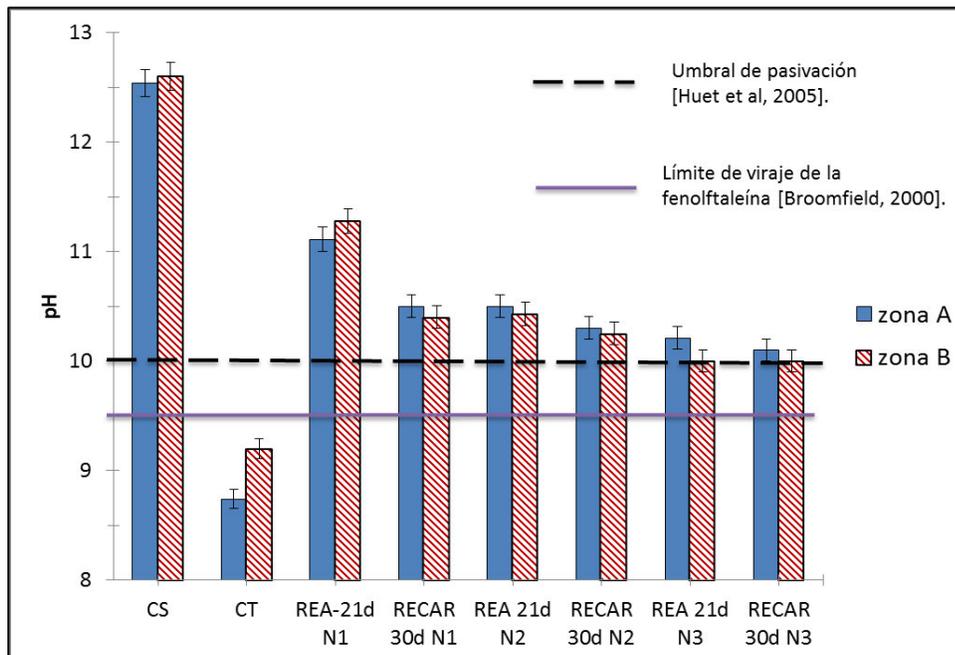


Figura 5.9. Valores de pH en la diversas etapas experimentales de la M2.

En los 3 niveles de corrosión de ambas mezclas se superó el valor límite de cambio de viraje, resultado en valores por encima de 10, que de acuerdo a Huet et al, en 2005, logra alcanzar valores propicios para una pasivación, el autor antes mencionado cita que el rango de pasivación para el acero es entre 10 y 13. Sin embargo no informa acerca de la condición de degradación del acero, por lo cual hay que interpretar con cautela dicha aseveración. Banfill, en 1997, reporto que un pH de 10.50 otorgado por el carbonato de sodio es lo suficientemente alto para repasivar el acero y prevenir la corrosión, para una carga de aplicación de realcalinización electroquímica de 200 Ah/m². Lo anterior se reafirma con lo concluido por Andrade et al, en 1999, que menciona que la restauración de la capa pasiva es posible para valores menores de 11. Sin embargo, es importante tener presente que en otras investigaciones [Berke et al, 1993; Schiessl, 1998 ; ACI Committe 222, 1990] han reportado que el valor mínimo de pH para que la capa pasiva se mantenga estable es de 11.50.

En este respecto, en la presente investigación se adoptó lo citado por Huet et al, en 2005, ya que coincide además con trabajos previos realizados por González et al, en 2010 y Manrique et al, en 2010, en los cuales afirman que a partir de un valor de pH de entre 10 y 10.50 y con una condición de carbonatación total al aplicar el tratamiento, es posible la formación de bicarbonato de sodio (o potasio, en caso de usar carbonato de potasio como electrolito), compuesto que es resistente a la recarbonatación lo cual esto puede ampliar la vida residual de la estructura tratada [Mietz, 1998]..

La norma NACE SPO 107-2007 menciona los criterios para determinar si el tratamiento de RAE ha sido efectivo o no y son básicamente dos: el primero establece que la densidad de carga, por unidad de área de acero, mínima durante el tratamiento debe ser de 200Ah/m². Y el segundo criterio dicta que la efectividad del proceso de RAE queda demostrada por la prueba de pH, utilizando una solución de fenolftaleína, indicando que el grado de realcalinización, por la coloración rosada

alrededor del refuerzo, tenga un mínimo de 10 mm alrededor del refuerzo o el diámetro del refuerzo, lo cual en los tres niveles propuestos en esta investigación, se lograron dicho criterios, por lo que se podría decir, que la RAE fue efectiva. Teniendo en cuenta que dicha norma no considera el efecto del estado de corrosión del acero.

Por otra parte en la etapa de recarbonatación en todos los niveles se sobrepasó el límite del viraje. El N1 mostró mayor resistencia a ser atacado nuevamente. En los subsecuentes niveles, el valor de pH descendió a valores que oscilan entre 10 y 10.6, lo que se le puede atribuir a que la formación de bicarbonato de sodio, el cual es un compuesto resistente a la carbonatación [Mietz, 1998].

Aunque si bien es cierto que no se tiene un criterio post-tratamiento definido en cuanto a las múltiples variables que pueden influir en la técnica, es lógico pensar la re-exposición a las mismas condiciones. Aclarando sin embargo que, es complicado definir un tiempo aproximado en el cual se puedan suponer las condiciones aceleradas de los procesos de carbonatación y recarbonatación, ya que las condiciones en el ambiente dependen de las zonas geográficas en que se encuentre ubicada la estructura, y que pueden variar inclusive en una misma ciudad; por tanto se decidió definir una condición de carbonatación.

5.2 Influencia de la realcalinización electroquímica sobre la pérdida de masa.

En las figuras 5.10 para M1 y 5.11 para M2, se realiza una comparación de los valores de pérdida de masa en los tres niveles de corrosión para diferentes tiempos, es decir, antes de aplicar la RAE, al finalizar la RAE, un valor estimado representativo de la pérdida de masa sin haber aplicado la RAE y el valor que se obtuvo después de recarbonatar, para ambas mezclas.

En ella se observa que para los tres niveles y en ambas mezclas, el valor que se tenía antes de aplicar la RAE es prácticamente el mismo al finalizar el tratamiento, con lo cual se comprueba que durante la RAE no existe pérdida de masa.

En la siguiente columna titulada "sin RAE" se hace referencia a un valor en el que no se aplicó el tratamiento (RAE), por lo tanto el acero continuó corroyéndose, se observa claramente que los valores se incrementan, por ejemplo, en el N1 este incremento es superior al 100% en ambas mezclas, en el nivel 2 es de 30% en la M1, y de 81% en la M2, para el N3 es de 20% en la M1, y de 40% en la M2, de pérdida de material. Es así como estos valores de pérdida se incrementarían en demasía en la recarbonatación. De esta manera, en la última columna se colocó el valor que se obtuvo a 30 días de recarbonatadas las probetas, valor que se elevaría si el tratamiento no hubiera sido aplicado, inclusive para el tercer nivel de la mezcla dos es más notorio, el valor es menor que su antecesor, el valor sin realcalinizar en el mismo nivel, lo que hace suponer que a mayor grado de corrosión del acero, la disminución en su incremento de pérdida de masa sería menor al aplicar la técnica. (Véase apartado 5.1.4 de este capítulo).

Banfill en 1997, reportó que las propiedades del concreto que ha sido sujeto a realcalinización cambian de una manera consistente con la depositación del material en los poros del concreto y consecuente densificación, entre las que menciona están: la resistencia a compresión y flexión, el módulo de elasticidad y la velocidad de

pulso ultrasónico aumentan. Esto contribuye a mejorar las condiciones en las que se encontraba la estructura a tratar, lo cual hace que disminuya el grado de avance de la velocidad de corrosión, y por tanto la pérdida de masa del acero.

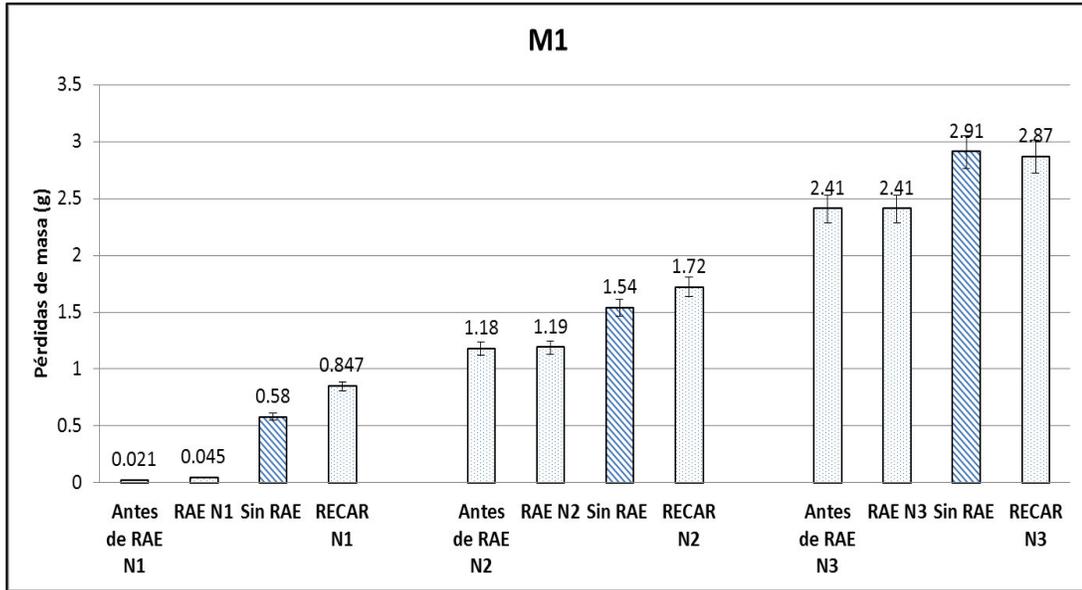


Figura 5.10. Influencia de la realcalinización electroquímica sobre la pérdida de masa, para la M1.

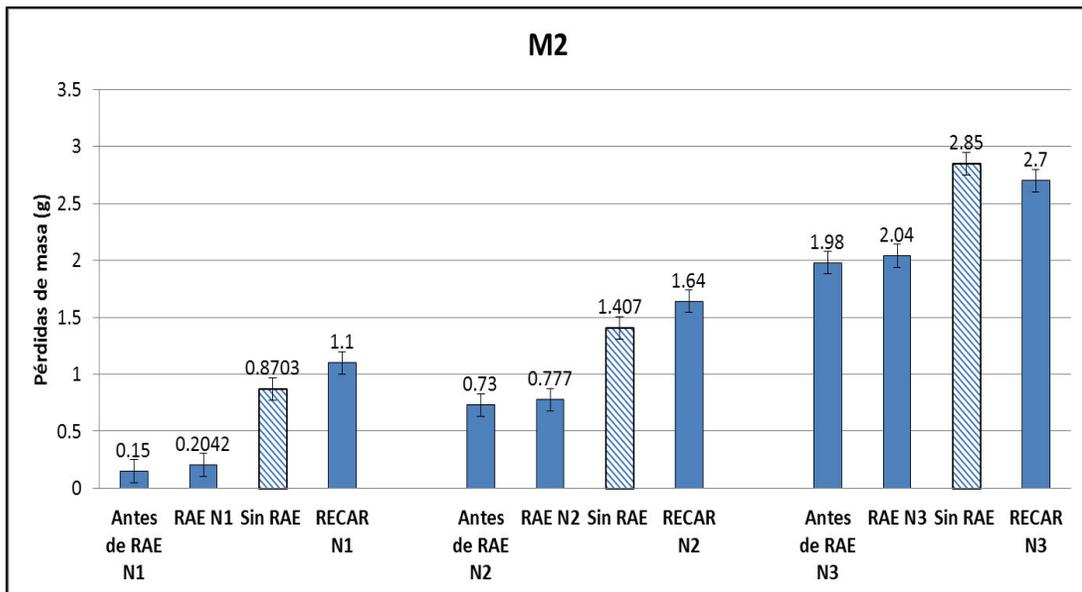


Figura 5.11. Influencia de la realcalinización electroquímica sobre la pérdida de masa, para la M2.

5.3 Parámetros electroquímicos como indicadores del tratamiento de RAE.

De las figura 5.12 a 5.16 se muestra el seguimiento de los valores electroquímicos obtenidos antes de la RAE, durante y después, para los tres niveles de corrosión y ambas mezclas, preestablecidos para esta investigación.

Antes de aplicar el tratamiento de RAE para el nivel 1 las probetas presentaban un estado activo de corrosión, constatado por los valores de potencial que superan los -400 mV, que se le atañe al proceso de carbonatación. Para los niveles 2 y 3 al momento de aplicar el tratamiento el potencial de corrosión ya mostraba valores alusivos a la inducción de la corrosión.

El periodo de polarización del acero fue de 20 días, los resultados experimentales muestran que el potencial del acero se volvió cercano a un valor de -1000 mV (vs ECS). El valor del potencial del acero en los niveles de corrosión tuvo que ver con el total de la carga aplicada, ya que esta influencio en que para un mismo valor de carga y tiempo de aplicación, no se alcanzó el mismo valor de pH.

Se ha mencionado por Guangling, en el 2000, que un periodo de despolarización es necesario para el concreto reforzado sometido a corriente de polarización, para no obtener resultados alterados de un circuito de potencial abierto y de velocidad de corrosión instantánea. Yeih et al, en 2005, encontró que a un mes del tratamiento las medidas electroquímicas son estables. Por tanto se adoptó ese tiempo para esta investigación y se encontró que el potencial del acero se fue tornando a valores más positivos con el tiempo, y que estos son menores que -200 mV, lo cual corresponde con lo encontrado por Mietz, en 1998. Esto se debe a que las reacciones cátodicas generadas por la RAE van estabilizándose en el acero, con lo cual contribuyen a que el valor de su potencial se torne a una menor posibilidad de que ocurra el proceso de corrosión.

Elsener, en 2001, realizó medidas de potencial del acero a un concreto reforzado realcalinizado (usando 1M Na_2CO_3) aplicando $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de densidad de corriente por 12 días y 1 mes de despolarización, los valores obtenidos fueron de -170 mV (SCE), concordando con los valores obtenidos en esta investigación, con la diferencia que el trabajo de Elsener fue realizado en sitio.

Respecto a la velocidad de corrosión, el valor que se tiene en el nivel 1 al finalizar la carbonatación acelerada, cae en el límite entre corrosión baja y moderada, al aplicar el tratamiento, lo cual se muestra en la figura 5.12, donde para ambas mezclas la velocidad es baja.

Para los niveles 2 y 3 la velocidad de corrosión instantánea era ya de un valor por encima de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ referente a la inducción de la corrosión, pero en todos los casos, esta se pudo restituir a zonas de corrosión moderada e inclusive bajas. A pesar de esto, se recomendaría darle seguimiento por un mayor período de tiempo, con la finalidad de recabar mayor información del desarrollo del tratamiento de RAE. Sin embargo se ha encontrado que estos valores permanecer estables por periodos mayores a 75 días de re exposición [Manrique, 2010].

Se constató que independientemente del pH alcanzado durante el tratamiento, y debido a la continua exposición a la alta concentración de CO_2 de las probetas, se provocó una disminución del pH del concreto en la recarbonatación, sin embargo las velocidades fueron de moderadas a bajas, por lo que la aplicación de la técnica de realcalinización bajo estas condiciones permitiría garantizar un incremento considerable de la vida residual.

De la resistividad del sistema se puede decir que a pesar de que la carga eléctrica que se hace circular disminuye los valores de la resistividad en algunos casos considerablemente, esta logra recuperarse haciendo al sistema menos permeable, aunque esta condición como ya se mencionó anteriormente es gobernada por su

estado de saturación, como lo menciona Xinxiang et. al, en 2007, que señala que el estado de saturación del concreto debido al electrolito tiene una fuerte influencia en los valores resistivos obtenidos después de aplicado el tratamiento; para un concreto con condiciones de saturado superficialmente seco los valores rondan entre los 2 y los 6 (k Ω . cm), y valores entre 10 y 200 (k Ω . cm) han sido encontrados en concretos con cementos compuestos y en un estado seco.

Además Yeih et al, en 2005, indica que el proceso de realcalinización condensa la estructura de poro. Esto podría venir de la reacción química del Na_2CO_3 con el CO_2 , y el agua que produce el NaHCO_3 (bicarbonato de sodio), lo que beneficia su resistividad.

Lo anterior fue comparado con los trabajo de Yeih et al, en 2005 y de Elsener, en 2001, encontrando resultados concordantes. Dichos autores trabajaron con la técnica de RAE en laboratorio y en sitio, respectivamente.

La recuperación del pH por encima de 10 de acuerdo a Huet et al, en 2005, en conjunto con valores electroquímicos con poca posibilidad de corrosión, podrían propiciar las condiciones para el restablecimiento de la capa pasiva.

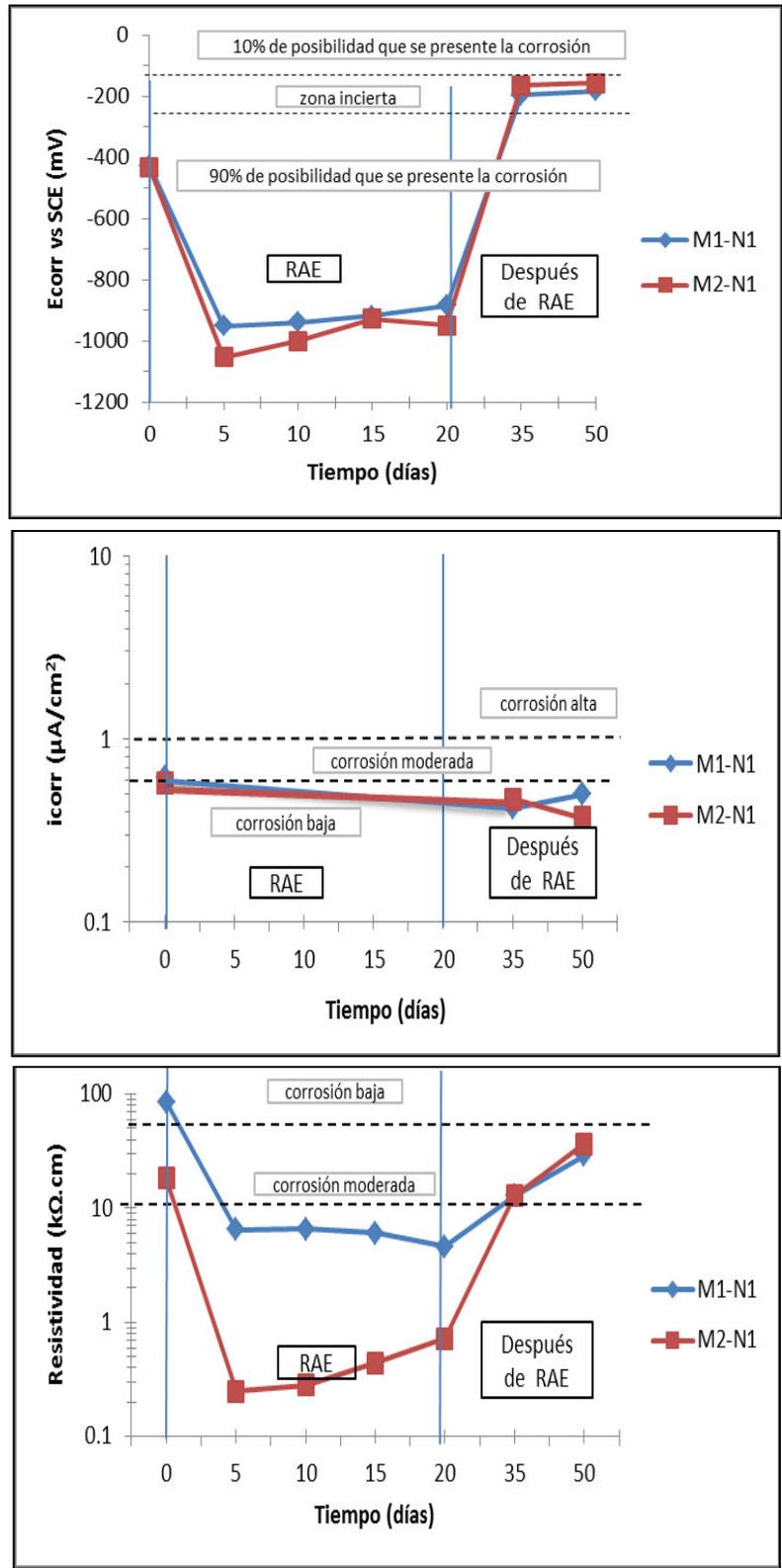


Figura 5.12. Medidas electroquímicas para ambas mezclas en el N1.

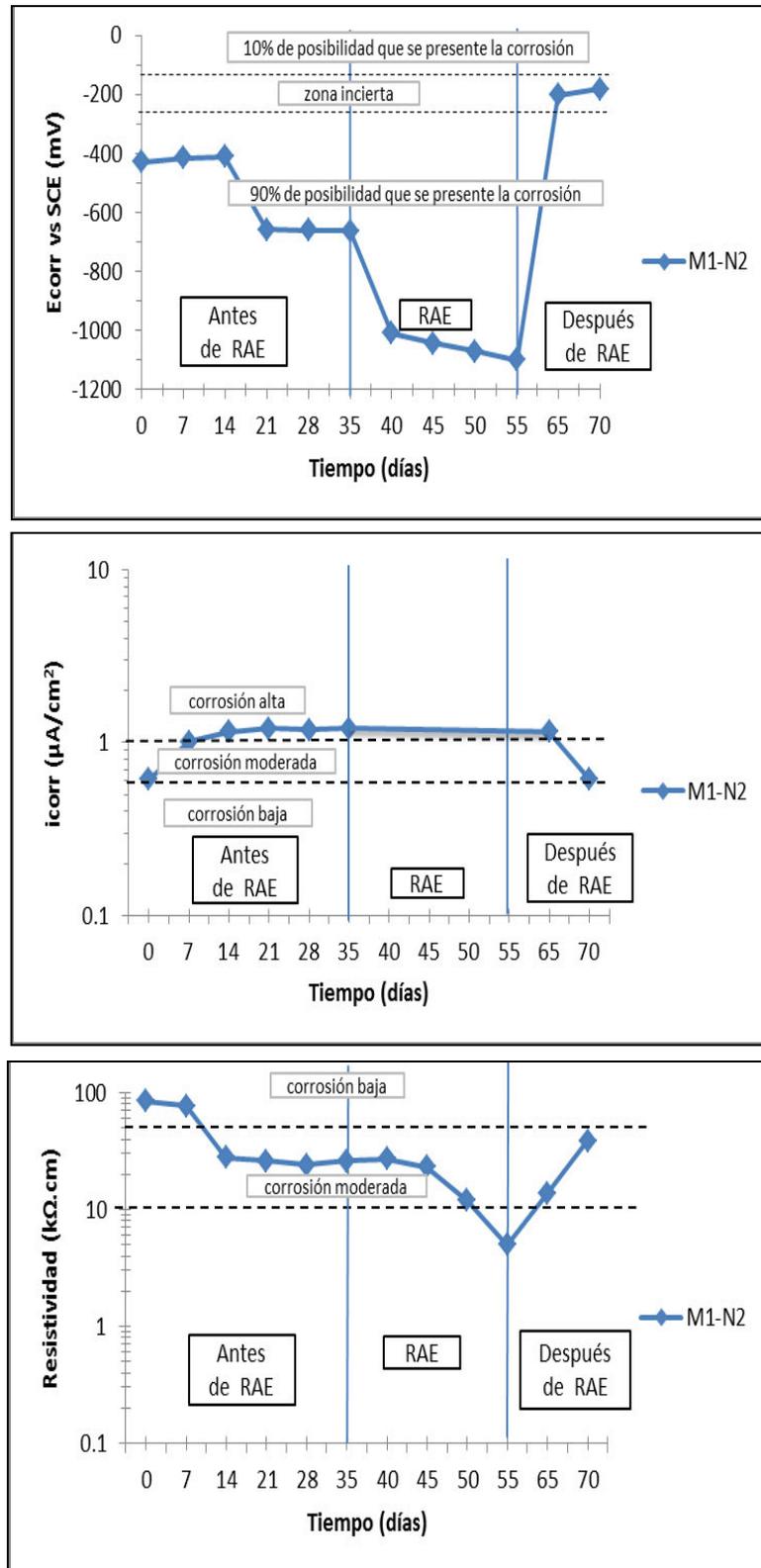


Figura 5.13. Medidas electroquímicas para la M1 en el N2.

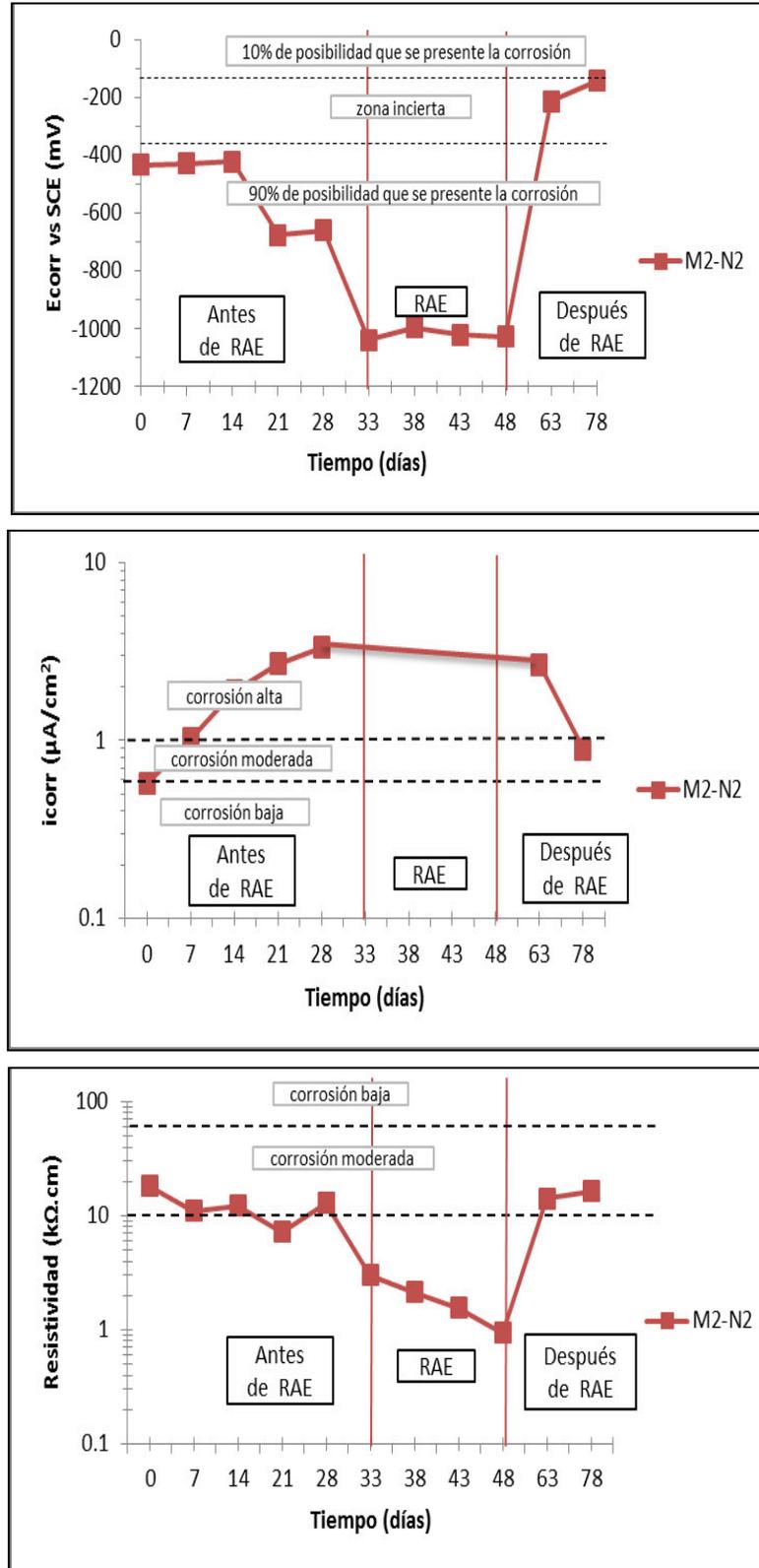


Figura 5.14. Medidas electroquímicas para la M2 en el N2.

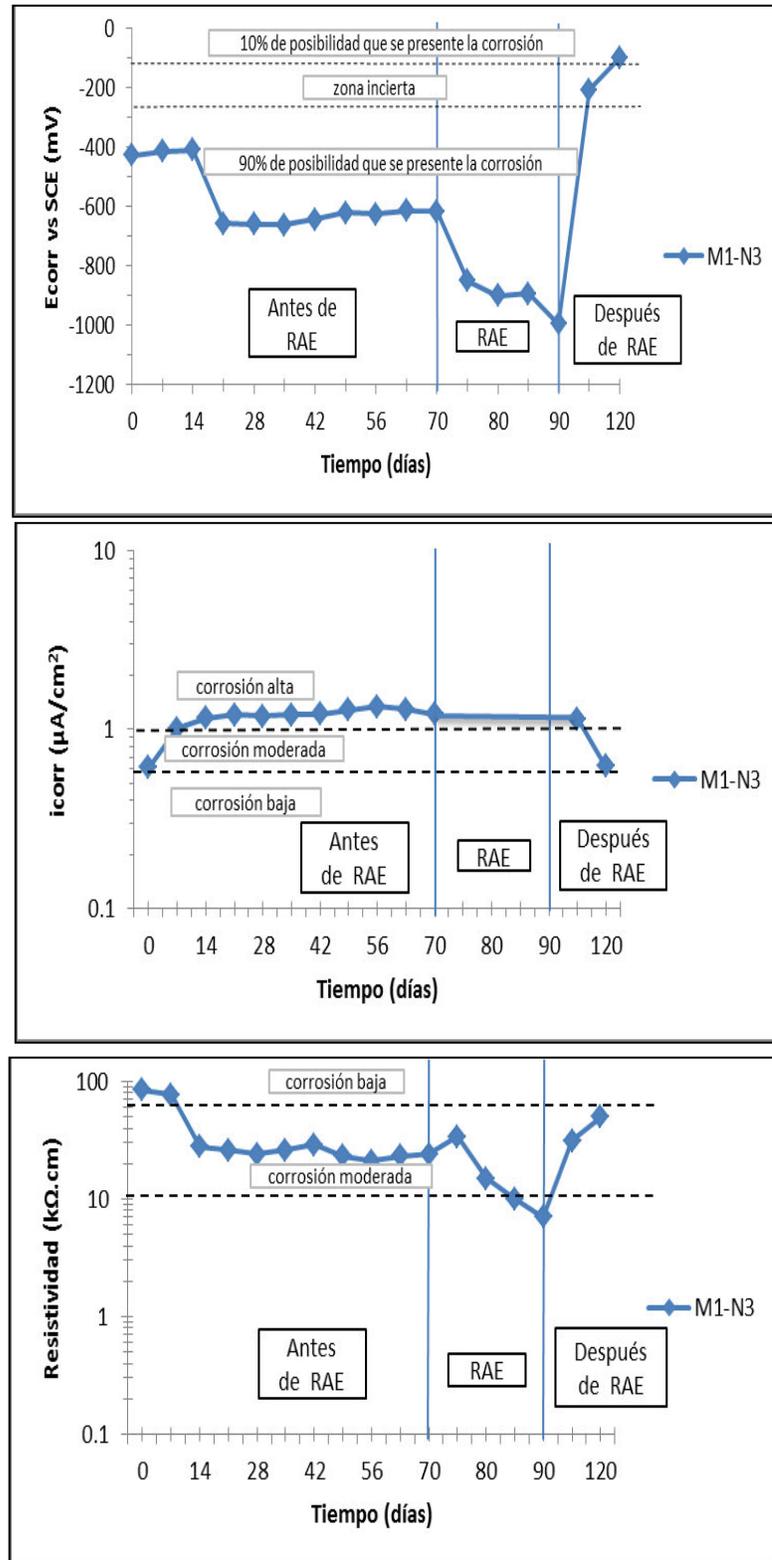


Figura 5.15. Medidas electroquímicas para la M1 en el N3.

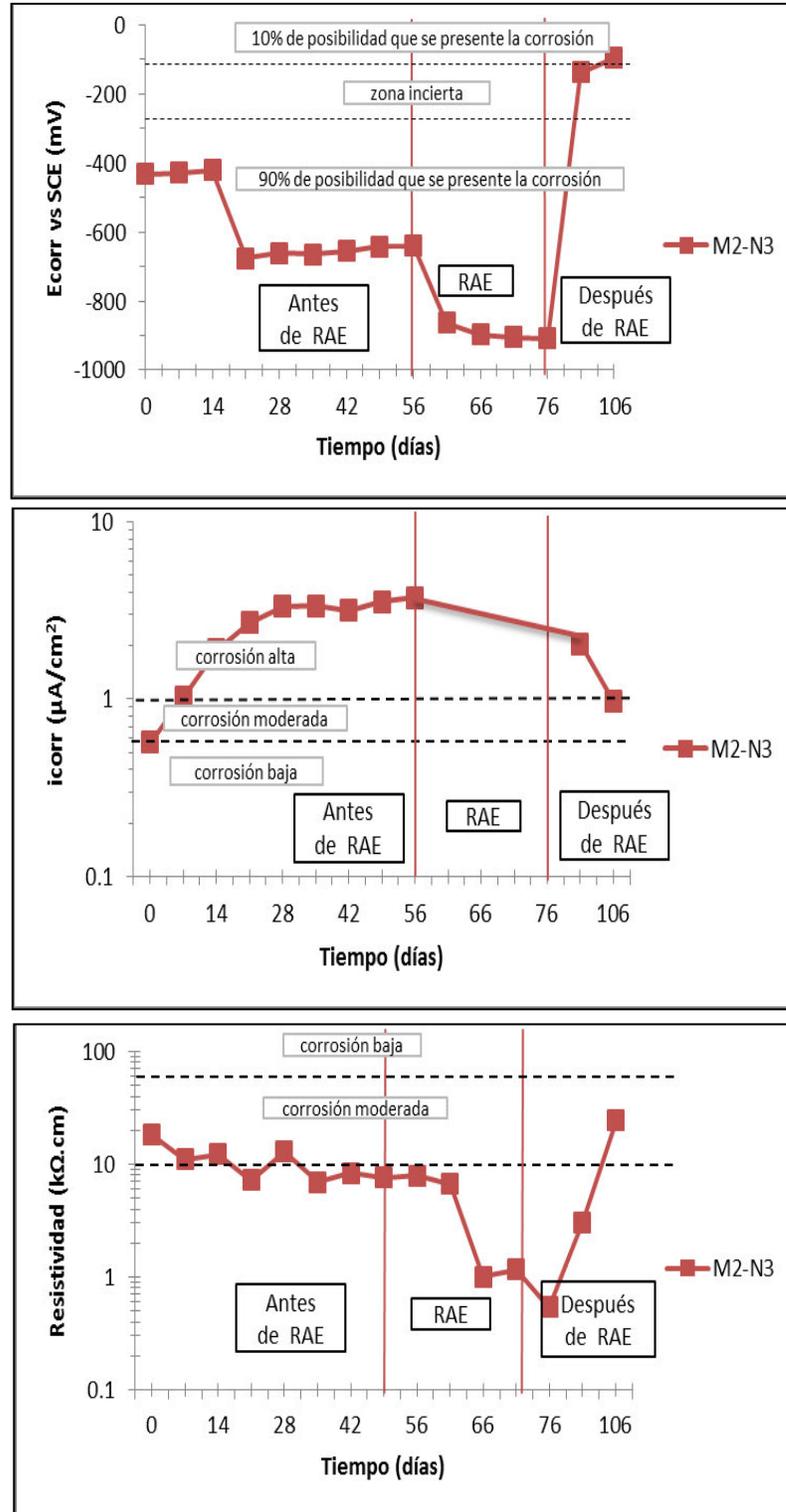


Figura 5.16. Medidas electroquímicas para la M2 en el N3.

De la misma manera, en la figura 5.17 se muestra el valor del potencial del acero inicial, el potencial polarizado durante el tratamiento de RAE y el que se obtuvo para el período de despolarización (vs ECS), para los tres niveles de corrosión y para ambas mezclas.

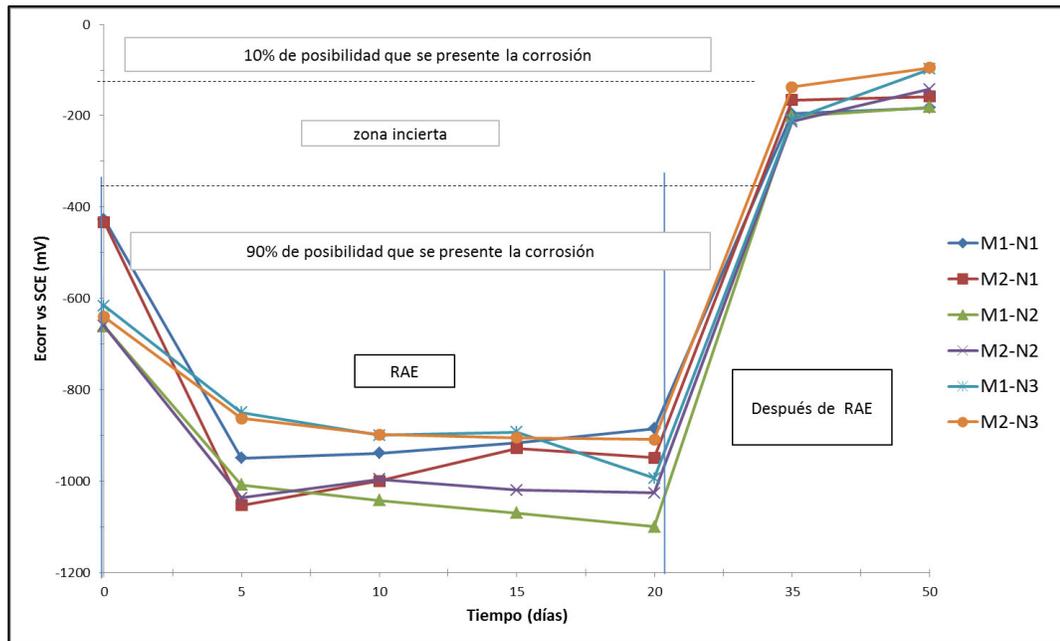


Figura 5.17. Medidas del potencial del acero (E_{corr}), para los tres niveles de corrosión, en ambas mezclas.

Se puede observar en el gráfico en un tiempo 0 (cero) los valores del potencial debidos a la carbonatación, que rondan los -400 mV, así como para los niveles 2 y 3, el valor se encuentra más negativos, alrededor de -650 mV. Así también como durante el tratamiento existe un mejor desplazamiento del valor del potencial del acero a ser polarizado en el N2, estos se podría deber a que este nivel ya cuenta con una interacción con la alteración por corriente galvánica, lo que permite la mejor transferencia de carga, así como que no se ha generado mucho óxido alrededor del acero que impida esto, como se puede observar para el N3.

En el mismo sentido, en la figura 5.18 se muestran exclusivamente los valores de la velocidad de corrosión, para los tres niveles de corrosión y para ambas mezclas. En

dicha figura se puede observar que las medidas para el nivel uno son muy similares para ambas mezclas, y después de aplicada la técnica tienden a corrosión baja. También puede verse la diferencia que existe en cuanto a la calidad del concreto, ya que en la M2, los valores de la velocidad de corrosión son mayores, para los niveles 2 y 3, respecto a la M1, en los mismos niveles. Aunque ambas mezclas en los niveles 2 y 3, se sitúan en valores de corrosión moderada en la re-exposición, son los de la M1 los más próximos a una tendencia de corrosión baja.

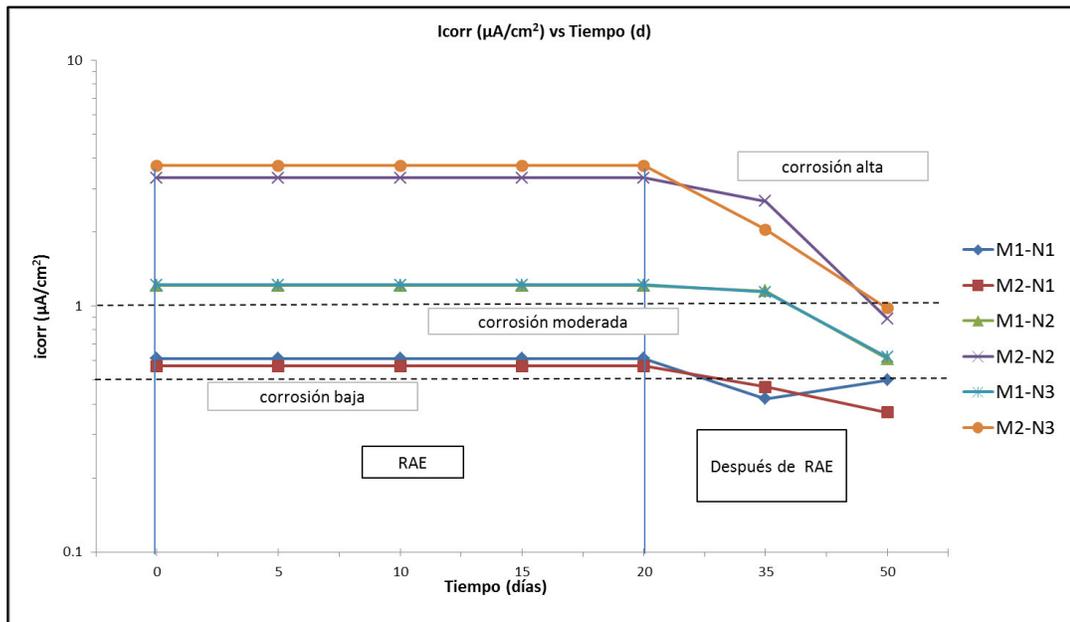


Figura 5.18. Medidas de la velocidad de corrosión (i_{corr}), para los tres niveles de corrosión, en ambas mezclas.

De igual manera que la velocidad, las medidas de resistividad, mostradas en la figura 5.19, arrojaron diferencia en la relación a/c, ya que los valores que se obtuvieron para la M2 durante la aplicación del tratamiento de RAE, son menores respecto a la M1, esto se debe a que la relación a/c es mayor, lo que permite el mejor tránsito de la carga a través de su matriz cementante. Aunque, es debido a eso también lo que le permite que la solución alcalina logre depositarse en el concreto y pueda densificarse y alcanzar valores altos de resistividad en el periodo de re-exposición (re-carbonatación).

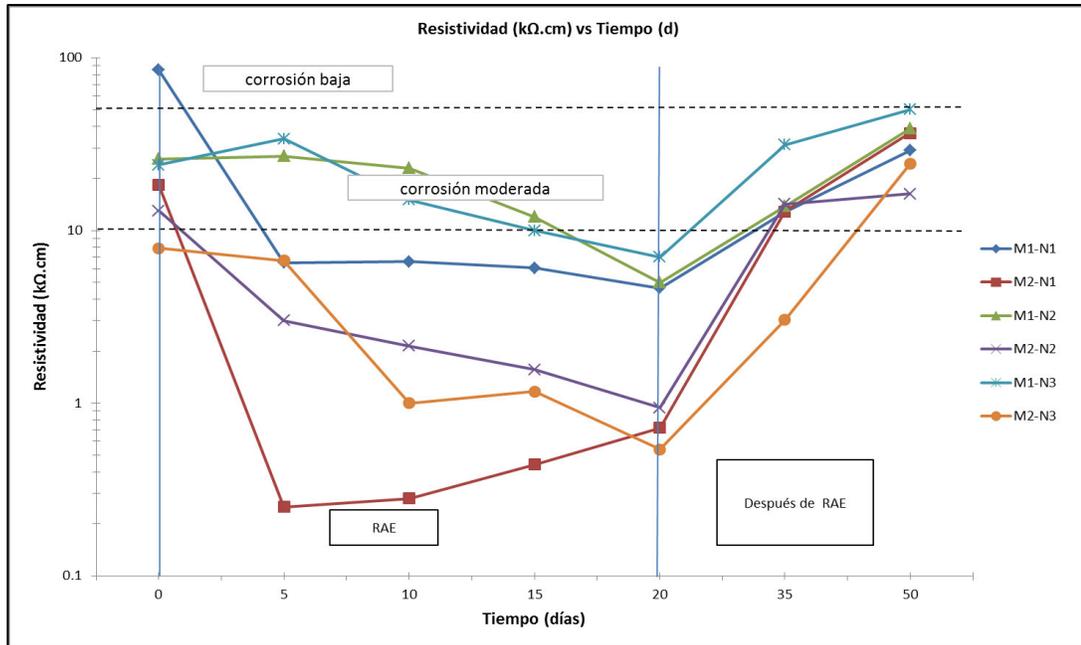


Figura 5.19. Medidas de la resistividad del concreto (ρ), para los tres niveles de corrosión, en ambas mezclas.

En la tabla 5.1 se hace un resumen de los valores electroquímicos medidos antes de aplicar la realcalinización electroquímica y después de la recarbonatación.

Tabla 5.1. Parámetros electroquímicos antes de RAE y después de RECAR.

Mezcla	Nivel de RAE	E _{corr} (mV) vs SCE		i _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		Resistividad (k Ω .cm)	
		Antes de RAE	Después de RECAR	Antes de RAE	Después de RECAR	Antes de RAE	Después de RECAR
M1	N1	-427	-183	0.6	0.5	84.8	29.0
	N2	-661	-181	1.2	0.6	26.4	38.9
	N3	-616	-98	1.2	0.6	24.5	50.1
M2	N1	-433	-158	0.5	0.3	18.3	36.6
	N2	-660	-142	3.3	0.8	13.2	16.3
	N3	-640	-95	3.7	0.9	7.9	24.3

Como se puede observar en la tabla el ambiente alcalino creado por la aplicación de la técnica de RAE, la cual en base a reacciones catódicas generadas en la zona del acero y a los procesos de absorción y difusión en la zona anódica de la celda, propiciaron condiciones favorables en el material dual acero-concreto para que éste no solamente se tornara, sino que además se mantuviera en valores con posibilidad moderada e inclusive baja de riesgo de corrosión en los tres parámetros electroquímicos evaluados en esta investigación. Las velocidades se inhiben debido a la generación de OH^- , lo cual hacen que disminuyan la degradación del acero. Por otro lado las medidas de resistividad son muy sensibles en cuanto a su estado de saturación y temperatura, es por eso que encontramos un valor de $84.82 \text{ k } \Omega \cdot \text{cm}$, el cual es indicativo de un estado seco y temperatura alta.

En el mismo sentido, en la tabla 5.2, se hace una comparación de los valores obtenidos de las medidas de pH realizadas antes de aplicar el tratamiento de RAE y el que se obtuvo después de RECAR.

Tabla 5.2. Medidas de pH antes de RAE y después de RECAR.

Mezcla	niveles/zonas	Antes de RAE		Después de RECAR	
		A	B	A	B
M1	N1	8.83	9.07	10.42	10.67
	N2	8.41	8.20	10.18	10.15
	N3	8.29	8.14	10.08	10.11
M2	N1	8.89	9.20	10.51	10.41
	N2	8.74	8.63	10.32	10.25
	N3	8.59	8.11	10.10	10.00

Se observa cómo se logra mantener un valor de pH por encima de 10 en la re-exposición a un ambiente rico en CO_2 a cualquier nivel y mezcla, lo cual nos da un indicativo de que la técnica de RAE además de ser no destructiva, de un tiempo corto de aplicación, sustentable ya que no genera contaminantes como es el ruido,

puede crear un ambiente alcalino duradero, capaz de prolongar un nuevo problema por corrosión, o en su caso poder tener un control para una futura planeación de mantenimiento y/o reparación.

5.4 Análisis estadístico.

Se realizó un análisis estadístico, con la finalidad de calcular un rango de variación a los valores medidos en las pruebas realizadas.

El cálculo consistió en hacer una análisis de varianza de la muestra poblacional (σ_s), ya que este valor considera la totalidad de los datos obtenidos, así como la media (\bar{x}), en cada punto obtenido en los gráficos. Por tanto, se obtuvo el coeficiente de variación, como el cociente entre la desviación típica poblacional y la media, para comparar la dispersión de los datos.

CONCLUSIONES

Conclusiones

Basados en los resultados obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se logró reproducir un concreto convencional, es decir, sin ninguna característica especial. Al aplicar la RAE, se generan mecanismos de transporte en el concreto, no asociados directamente al campo eléctrico, como lo son el fenómeno de absorción por capilaridad, éste es debido a un efecto de tensión capilar, lo que provoca el ingreso de iones hacia el concreto. Se pudo observar un mayor avance en el posicionamiento de la solución alcalina, en la mezcla dos. Así también, esto es debido a que la mezcla uno es menos permeable que la mezcla dos, por la menor relación a/c, lo que hace que su matriz cementante sea más densa y menos porosa. Lo anterior puede constatarse en los valores de pH de la zona A (zona próxima al recubrimiento).
- La realcalinización electroquímica extiende la vida residual de una estructura de concreto reforzado carbonatado para distintos niveles de degradación del acero por corrosión. En este caso en un nivel tres (pérdida de masa de 2.41 g en la mezcla 1 y 1.98 g en la mezcla 2, sin grietas visibles), que fue el más crítico en cuanto a avance de degradación. La técnica ha sido efectiva de acuerdo a los criterios que rige NACE SPO 107-2007 en términos de eficacia. Sin embargo, en la norma no se menciona en qué nivel de degradación se encuentra el acero de refuerzo al momento de definir la aplicación de la RAE, por tanto, hay que tomar con cautela la interpretación de la misma.
- Durante la aplicación del tratamiento de RAE y a partir de medidas gravimétricas, prácticamente no hay cambio significativo en la cinética de corrosión del acero de refuerzo, independientemente del nivel de corrosión.

-
-
- El pH inicial del concreto al momento de aplicar la RAE, está relacionado con el nivel de corrosión, este a su vez con la pérdida de masa. Por lo que considerado esto, al tener mayor pérdida de masa inicial del acero, menor es el pH alcanzado en el concreto al finalizar la RAE.
 - Es evidente que un valor menor de pH se relaciona con un nivel de corrosión mayor, y este con un incremento de pérdida de masa. Sin embargo, el incremento va disminuyendo conforme el grado de corrosión aumenta al aplicar la RAE. En efecto, para el nivel tres de corrosión se resalta la influencia de la técnica, la cual de alguna manera inhibe los óxidos ya generados para que estos disminuyan su cinética de degradación del acero.
 - Del cálculo del valor estimado de pérdida de masa sin la aplicación de la técnica de RAE, se concluye que el valor de esta pérdida se eleva considerablemente, para un mismo período de tiempo.
 - Para un período de un mes de despolarización y exponiéndolos nuevamente a un ambiente rico en CO₂, los valores electroquímicos (E_{corr}, i_{corr} y resistividad) presentaron una tendencia hacia poca o moderada posibilidad de corrosión, en todos los niveles. Lo anterior coincide con los valores de pH encontrados al mismo tiempo de re exposición, los cuales se mantuvieron estables en valores de entre 10.10 y 10.60. Esto permitiría soportar las condiciones para promover la estabilidad de la capa pasiva del acero, y ampliar la vida residual de la estructura tratada.
 - La condición óptima para realizar una intervención a una estructura de concreto reforzado que presente deterioro por corrosión, debido a la carbonatación, sería en una condición de carbonatación total y con poca o nula degradación del acero. En ese momento al aplicar la RAE, con tales condiciones, se encontró una mayor resistencia a la recarbonatación. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones las intervenciones de reparación

son llevadas a cabo cuando el caso es avanzado en términos de deterioro, es así como para un nivel dos (pérdida de masa de 0.951 g en la mezcla 1 y 0.931 g en la mezcla dos) y nivel tres (pérdida de masa de 2.41 g en la mezcla 1 y 1.98 g en la mezcla dos, sin grietas visibles) presentado en esta investigación, es factible la reparación de la estructura, es decir, la acción de mantenerla en buen funcionamiento, ya que, después de aplicar la RAE, se presenta un comportamiento electroquímico de moderado a bajo riesgo de corrosión, y resistencia a ser recarbonatados.

Con esto se reafirma la realcalinización como un método preventivo, además que se puede utilizar como un método no destructivo, sustentable y de reparación de estructuras de concreto reforzado.

- El enfoque de sustentabilidad de la RAE hace hincapié en la importancia de crear, mantener y difundir una cultura de inspección y mantenimiento rutinario de las estructuras (cada vez más aceptada y aplicada en la ingeniería civil), en la que un diagnóstico completo se debe desarrollar con el fin de tener un control y planificar la intervención de la aplicación de la RAE, aceptando la frase de que "la mejor intervención para una recuperación de la estructura, es la que no es necesaria realizar".

RECOMENDACIONES

Recomendaciones.

- ❖ Inducir la corrosión por otro proceso que no implique la corriente eléctrica, como podrían ser ciclos de humedecimiento y secado, aplicar la RAE y evaluar la repercusión que esto implicaría en el tratamiento y postratamiento.
- ❖ Combinar los dos tipos de RAE que existen (activa y pasiva) a espesores de recubrimiento mayores, a un grado mayor de corrosión.
- ❖ Utilizar la técnica de ruido electroquímico ya que con ella es posible realizar medidas sin perturbar la superficie por imposición de corrientes o potenciales, es un equipamiento de bajo costo y los tiempos de análisis son menores respecto a otras técnicas electroquímicas.
- ❖ Aplicar la RAE a un elemento estructural, entiéndase una columna o una viga con el fin de evaluar y comparar las variables y los resultados obtenidos con este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referencias bibliográficas.

- 1) ASTM C-876-9I. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforced Steel in Concrete.
- 2) ACI 116R-90 (1990) Cement and Concrete Terminology, Reported by ACI Committee 116.
- 3) ACI Committee 211. (1991) Selecting Proportions for Normal, Heavyweight and Mass Concrete.- American Society Institute.- EUA.- 1991.
- 4) Alonso, C. and Andrade C., (1994) —Life time of rebars in carbonated concrete, in Progress in Understanding and Prevention of Corrosion. M. Costa, A. D. Mercer (Eds.), Institute of Materials, London.
- 5) Alonso, C., Andrade, C., Gonzalez, J. A., (1988) —Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types, Cement and Concrete Research.
- 6) Andrade C. and Alonso C. (1993) Life time of rebars in carbonated concrete, in Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion (J. M. Costa and Mercer (Eds)), Vol. 1. Institute of Materials.
- 7) Andrade, C., Castellote, M., Sarría, J. and Alonso. C. (1999) Evolution of pore solution chemistry, electroosmosis and rebar corrosion rate induced by realcalisation, Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol. 32, july. pp. 427 – 436.
- 8) Andrade, C., González, J.A., (1978) —Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, Werkstoffe und Korrosion 29, pp:515-519.
- 9) Andradre C, R. D. Andrea, (2011) La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y de su durabilidad. Revista ALCONPAT. P.93-101.
- 10) Araújo, F.W.C. and Pazini Figueireido E.J. (2005) Realkalisation of the carbonated concrete using alkaline solutions, ACI Special Publication 229-2, V.2 pp. 19-32.

- 11) Bakker R. F. M. (1988) Initiation period, in Corrosion of Steel in Concrete (De P. Schiessl (Ed.)), RILEM Report of the Technical Committee 60-CSC. Chapman & Hall, pp. 22–54.
- 12) Banfill, P. F. G. (1999) Electrochemical realcalization, chloride removal and alkali - silica reaction in concrete, Annual Progress Report: 1998 - 1999, COST 521 Workshop, Annecy.
- 13) Banfill, P. F. G., (1997) Re-Alkalization of Carbonated Concrete – Effect on concrete Properties. Construction and Building Materials, nº 11, p. 255 – 258, Elsevier.
- 14) Banfill, P.F.G., (1994) Features of the mechanism of realkalisation and desalination treatments for reinforced concrete, Proceedings of the International Conference on Corrosion and Protection of Steel in Concrete, 24–28 July, Sheffield Press.
- 15) Berke, NS., Dallaire, MP., Hicks, MC., Hoopes, RJ., (1993) —Corrosion of steel in cracked concrete. Corros Eng; 49(11).
- 16) Bertolini L., Elsener B., Pedferri, P., Polder, P. (2004) —Corrosion of Steel in Concrete. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. p.80.
- 17) Björk F. and Eriksson C.A. (2002) Measurement of alkalinity in concrete by a simple procedure, to investigate transport of alkaline material from the concrete slab to a selflevelling screed, Construction and Building Materials 16, 535-542.
- 18) Broomfield, J. (1997) Corrosion of steel in concrete: Understanding, Investigation and Repair, 1st Ed., E&FN Spon.
- 19) Broomfield, J.P. (2000) Carbonation and its effects in reinforced concrete, Materials Performance, ProQuest Science Journal; p. 64-65.
- 20) Broomfield, J.P. (2004), Electrochemical Realkalisation of Steel Reinforced Concrete- A State of Art Report, Technical Notes Nº 9. Corrosion Prevention Association (CPA).

- 21) Broomfield, J.P., Langford, P.E., Ewins, A.J. In: Berke, NS., Chaker, V., Whiting, D., editors. (1990) Corrosion rates of steel in concrete. ASTM STP 1065, Philadelphia, USA, p. 157.
- 22) Caré, S. y Raharinaivo, A. (2007) Influence of impressed current on the initiation of damage in reinforced mortar due to corrosion of embedded steel. *Cement and concrete research* 37.
- 23) Carvajal, A. M., Acuña, A., Acuña, F., Herrera, A. y Vera R., (2005) Estudio sobre un Método de Recuperación de Hormigones Carbonatados: Proceso de Realcalinización, *Revista de la Construcción* Vol. 4 N° 1, Chile.
- 24) Castellote, M., Llorente, I., Andrade, C. (2003) Influence of the external solution in the electroosmotic flux induced by realkalisation, in: *Mater. Construcc.*, vol. 53, no 271–272.
- 25) Castellote, M., Llorente, I., Andrade, C. (2006) Influence of the composition of the binder and the carbonation on the zeta potential values of hardened cementitious materials, *cement and concrete research* 36.
- 26) Chang J.J., Yeh W and Chang J.C. (2001) The Evaluation of bond degradation between rebar and concrete due to the impressed cathodic current using interface parameters. *J Chin Inst Eng* 2001; 24(2):131–9.
- 27) Cobo E, (2001) Comprobación de la eficacia de la realcalinización y de la extracción electroquímica de cloruros como métodos de rehabilitación de las estructuras corroídas de hormigón armado, Tesis doctoral.
- 28) DURAR (1997) Manual de Inspección Evaluación y Diagnóstico de Corrosión de Estructuras de Hormigón Armado. CYTED.
- 29) Elsener, B., Zimmerman, L., Burchler, D., Bohni, H. (1997) —Repair of Reinforced Concrete Structures by Electrochemical Techniques—Field Experience, in *Corrosion of Reinforcement in Concrete—Monitoring, Prevention and Rehabilitation Papers From Eurocorr '97*, European Federation Corrosion (EFC) Publication No. 25, eds. J. Mietz, B. Elsener, R. Polder (London, UK: IoM Communications).

- 30) Fajardo, G., Escadeillas G. and Arliguie, G. (2006) Electrochemical chloride extraction (ECE) from steel reinforced concrete specimens contaminated from artificial seawater, *Corrosion Science* 48, p. 110-125.
- 31) Feliu, S. J., Gonzalez, A. S., Feliu, Jr. and Andrade C., (1989) *Brit. Corros. J.* 24, p.195.
- 32) Garcés Terradillos, Climent M, Zornosa E., (2008) *Corrosión de Armaduras en estructuras de Hormigón Armado.*
- 33) Glass, G. K., Page, C. L., Short, N. R. (1991) —Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars, *Corrosion Science*, 1991, 32, 1283–1294.
- 34) González F., Fajardo G., Arliguie G., Juárez C., Escaideillas G., *Electrochemical Realkalisation of Carbonated Concrete: an Alternative Approach to Prevention of Reinforced Steel Corrosion; International Journal of Electrochemical Science; 6; issue 11; December (2011); Article Accepted; ISN 1452-3981.*
- 35) González, J.A., Cobo, A., González, M.N. and Otero, E. (2000) On the Effectiveness of realkalisation as a rehabilitation method for corroded reinforced concrete structures. *Materials and Corrosion* 51, 97-103.
- 36) Green, W.K., Lyon, S.B., Scantlebury, J.D. (1993) Electrochemical changes in chloride-contaminated reinforced concrete following cathodic polarization, *Corros. Sci.* 35 (5-8) 1627-1631.
- 37) Helene, P. and Monteiro, J. (1994). Can local repairs be durable solutions for steel corrosion in concrete structures, *Annals of international Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete, Vol. 2.*
- 38) Hird P. (2001) *Process for the Electrochemical Treatment of Concrete.* United States Patent N° US 6258236 B1.
- 39) Ihekweba NM, Hope BB. (1996) Mechanical properties of anodic and cathodic regions of ECE treated concrete. *Cem Concr Res; 26(5):771 –80.*

-
- 40) Ihekweba, N.M., Hope, B.B., Hansson C.M. (1996) Carbonation and Electrochemical Chloride Extraction from Concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol.26, No. 7, pp 1095 – 1107.
- 41) Irassar, E. (2001) —Durabilidad del Hormigón Estructural. Edit. por la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. Argentina.
- 42) Lopez, W. and Gonzalez, J.A., (1993) *Cement and Concrete Research*. Vol 2, No 23, p. 368-376.
- 43) MacDonald, D. (1991) —Evaluation of electrochemical impedance technology for detecting corrosion of rebar in reinforced concrete, National Research Council, Washington, DC-1991, SHRP- ID/UFR – 91-524 Vol.1.
- 44) Manrique Márquez, (2011) Evaluación de la realcalinización de estructuras de concreto carbonatado: descripción del comportamiento postratamiento. Universidad Autónoma de Nuevo León- Facultad de Ingeniería Civil. Tesis Maestría.
- 45) Mendoza Rangel J.M (2009) Vida de servicio de estructuras de concreto reforzado influenciadas por el cambio climático global en ambiente tropical marino. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Tesis Doctoral. p. 12-20 y 48-49.
- 46) Mietz, J. (1998) —Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures—A State of the Art Report, EFC Publication No. 24, (London, UK: EFC).
- 47) Millard, S., Harrison, J. and Edwards, A., (1989) *Nondestructive Testing* 31, p.616.
- 48) Miller, J. B. (1988) Method for electrochemical treatment of porous building materials, particularly for driving and realcalisation, EPO patent no. 0401 519, June.
- 49) Miranda, J.M., González, J.A., Cobo, A., Otero E. (2006) Several questions about electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures. *Corrosion Science* 48, 2172-2188.

- 50) Moreno P, (2005) Comportamiento Electroquímico del Acero Embebido en Concreto, Instituto Politécnico Nacional, México, Tesis Maestría.
- 51) NACE SP0107 (2007), Standard Practice: Electrochemical Realkalization and Chloride Extraction for Reinforced Concrete, Nace International.
- 52) Nace Standar RP0290-90.
- 53) Odden, L. (1994) The Repassivating Effect of Electro-chemical Realkalisation and Chloride Extraction. In: International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete. Anais. University of Sheffield, p. 1473-1488.
- 54) Page, C. L. and Yu, S. W. (1993) The effect of chloride removal on alkali – silica reaction, SCI Conference "Electrochemical Repair of Reinforced Concrete", London, 16 September.
- 55) Page, C. L., (1992) —Nature and properties of concrete in relation to reinforcement corrosion, in Corrosion of Steel in Concrete, Aachen, 17–19 February.
- 56) Panossian, Z. (1993) —Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos estruturas metálicas. 1ª ed. São Paulo Brasil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v.1.
- 57) Papadakis, V.G., Vayenas, C.G., Fardis, M.N. (1991) —Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. ACI Mater. J. 88 (5) 363–373.
- 58) Parrot, L.J. and Killoh, D.C. (1989) —Carbonation in a 36 year old in-situ concrete. Cement and Concrete Research. 19, pp. 629-656.
- 59) Parrott, L. J. (1987) A review of carbonation in reinforced concrete. C & CA, Wexham Springs, pp., 68.
- 60) Pellegrini C, Barrios Durstewitz, (2010) Contra electrodo de mortero conductor con aplicación en técnicas electroquímicas para reparación del concreto. Sociedad Mexicana de Electroquímica. 3er Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society.

-
- 61) Polder RB, Test method for on-site measured of resistivity of concrete RILEM TC 154 technical recommendation. Constr Build Mater 2001.
- 62) Pollet, V. and Dieryck, V. (2000) Re - alkalization: specification for the treatment application and acceptance criteria, Annual Progress Report, 1999 - 2000, COST 521, Workshop, Belfast 2000, p. 271.
- 63) Pourbaix M, Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, trans. From French by J.A. Franklin, p. 409 -410.
- 64) RILEM CPC-18 (1984) —Measurement of hardened concrete carbonation depth, Materials and structures N° 102.
- 65) Sanjuán, M. A., Andrade, C., and Cheyrezy M. (2003). Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions. Advances in Cement Research, 15, No. 4, October, 171–180.
- 66) Schiessl, P. (1988) —Corrosion of steel in concrete. Report of the Technical, Committee 60-CSC RILEM. New York: Chapman and Hall.
- 67) Tutti, K. (1982) —Corrosion of steel in concrete, Rapport de recherches No.4 du Swedish Cement and Concrete Research Institute of Stockholm.
- 68) WANG Xinxiang, YU Qijun, DENG Chunlin, WEI Jiangxiong, WEN Ziyun, (2007). Change of Electrochemical Property of Reinforced Concrete after Electrochemical Chloride Extraction. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. Dec.
- 69) Wessel, J. (1997) Concrete Repair and Material Authenticity: Electrochemical Preservation Techniques. APT Bulletin, Vol. 28, No. 4, Mending the Modern.
- 70) Yeih, W., Chang, J. (2005) A study on the efficiency of electrochemical realkalisation of carbonated concrete. Construction and Building Materials 19, pp: 516–524.