



---

---

# EL FENOMENO DE LA CORROSION EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO

Angélica del Valle Moreno  
Tezozómoc Pérez López  
Miguel Martínez Madrid

Publicación Técnica No. 182  
Sanfandila, Qro, 2001

---

**SECRETARIA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES  
INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE**

**El fenómeno de la corrosión en  
estructuras de concreto  
reforzado**

Angélica del Valle Moreno  
Tezozómoc Pérez López  
Miguel Maerínez Madrid

**Publicación Técnica No. 182  
Sanfandila, Qro, 2001**

---

Este documento fue elaborado por Angélica del Valle Moreno, investigadora de la Coordinación de Equipamiento para el Transporte del Instituto Mexicano del Transporte y por Tezozómoc Pérez López, asesor de la Coordinación de equipamiento para el Transporte.

Se contó con el apoyo del Coordinador de Equipamiento para el Transporte, Dr. Miguel Martínez Madrid, para la revisión y publicación de este trabajo.



<b>Resumen</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>IX</b>
<b>Resumen ejecutivo</b> .....	<b>XII</b>
<b>1 Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Introducción a la electroquímica de la corrosión</b> .....	<b>5</b>
<b>Serie electromotriz.</b> .....	<b>10</b>
<b>Serie galvánica.</b> .....	<b>11</b>
<b>Diagramas de Pourbaix.</b> .....	<b>12</b>
<b>3 Concreto y acero de refuerzo</b> .....	<b>27</b>
<b>4 Mecanismos de corrosión en concreto</b> .....	<b>37</b>
<b>Carbonatación</b> .....	<b>38</b>
<b>Cloruros</b> .....	<b>40</b>
<b>5 Técnicas electroquímicas para estimar el estado de corrosión del refuerzo</b> .....	<b>47</b>
<b>Extrapolación de Tafel.</b> .....	<b>53</b>
<b>Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).</b> .....	<b>54</b>
<b>6 Conclusiones</b> .....	<b>63</b>
<b>7 Referencias bibliográficas</b> .....	<b>65</b>



El concreto reforzado con varillas de acero es uno de los materiales de construcción más ampliamente usados, sin embargo las estructuras que los emplean tienen el inconveniente de ser susceptibles a la corrosión. El problema del deterioro de las estructuras de concreto debido a procesos de corrosión es serio y de implicaciones económicas mayores. La habilidad para evaluar la corrosión de las varillas de refuerzo en estructuras y poder estimar la vida en servicio remanente es tema de estudios en el ámbito mundial.

No obstante los grandes avances tecnológicos mundiales, el problema de la corrosión sigue sin ser entendido completamente, debido principalmente a la complejidad del proceso. Para tratar de establecer las bases que rigen el fenómeno de la corrosión, se presentan temas elementales que permitirán al lector comprender las bases del fenómeno.





Reinforced concrete is one of the construction materials more thoroughly used; however its steel bars have the inconvenience of being potentially susceptible to be damaged by corrosion. The problem of the concrete structures degradation due to rebar corrosion processes is serious and of major economic implications. The ability to assess the corrosion severity of these bars for maintenance and inspection scheduling and the use of corrosion data for predicting their residual life span, are topics of study in some places of the world. Institute of Transportation of Mexico is currently studying this effect in all the 10,000 reinforced bridges of the federal highway network of the country.

To prevent corrosion, to interpret corrosion phenomena, or to predict the outcome of a corrosion situation for conditions other than those for which exact description can be found, the reader should be able to apply the knowledge of the corrosion fundamentals detailed in this work. Even with all the available generalized knowledge of the principles, corrosion is in most cases a very complex process in which the interactions among many different reactions, conditions, and synergistic effects must be carefully considered.

Concrete-bar is a system that changes form region to region (different type of aggregates), from environment to environment and from place to place. Even in the same place, same site, same concrete, the corrosion process will be different in a concrete bridge depending on its orientation (NW or SE) or depending on the water splashing. The aim of this work is then, to show the fundamentals of corrosion providing the reader with the technological tools to identify potential corrosion damage in reinforced concrete structures.





## **Resumen ejecutivo**

---

El concreto reforzado con varillas de acero es uno de los materiales de construcción más usado en todo el mundo, sin embargo presentan el inconveniente de ser susceptibles a fallar por corrosión. El problema de la degradación de las estructuras de concreto debido a procesos de corrosión es serio y de implicaciones económicas mayores. La habilidad para evaluar la corrosión de las varillas de refuerzo en estructuras y poder estimar la vida en servicio remanente es tema de estudios en muchas partes del mundo.

No obstante los grandes avances tecnológicos mundiales, el problema de la corrosión sigue sin ser entendido completamente, debido principalmente a la complejidad del proceso de corrosión en sí mismo. Para tratar de establecer las bases que rigen al fenómeno de la corrosión, se presentan temas fundamentales que permitirán al lector comprender el fenómeno de la corrosión.

Se describe el funcionamiento de la celda electroquímica como fundamento básico para la explicación del proceso de corrosión. Se hace mención de la presencia de un ánodo, un cátodo, un conductor eléctrico, un conductor iónico (electrolito) y una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo y sus características electroquímicas, como elementos indispensables de la celda electroquímica. Por ser un fenómeno de superficie, el conocimiento de la interfase electroquímica es determinante para la comprensión del desarrollo de la corrosión, por lo que es descrita de forma básica.

Los fundamentos de termodinámica se abordan con la presentación de la serie galvánica, la serie electromotriz, la ecuación de Nernst y los diagramas de Pourbaix. La comprensión de estos conceptos permite conocer el estado energético de un sistema electroquímico y la factibilidad del desarrollo del proceso de corrosión.

Para estimar la vida útil de una estructura de concreto reforzado, es necesario conocer la velocidad con la cual se corroe el acero embebido en el concreto. La cinética electroquímica trata los mecanismos presentes en la corrosión metálica y su evolución en el tiempo. Se describe la importancia de los procesos de polarización por activación y por concentración así como las técnicas empleadas para conocer la cinética de los procesos de corrosión.

Se enfatiza la importancia de la medición de parámetros termodinámicos y cinéticos en estructuras de concreto armado, puesto que son muy útiles para establecer diagnósticos acerca del proceso de corrosión en el refuerzo de acero y tomar medidas pertinentes para su protección y/o rehabilitación.



## 1 Introducción

---

El deterioro de las estructuras de concreto reforzado ha sido un tema de gran relevancia para la industria de la construcción en los últimos años. Se calcula un costo de 300,000 millones de dólares por fallas en la infraestructura en los Estados Unidos de América<sup>1</sup>. Así mismo, se estima que de esa cantidad, es posible evitar pérdidas por alrededor de 100,000 millones de dólares tomando medidas de prevención contra la corrosión.

La corrosión del refuerzo metálico embebido es reconocida como uno de los mayores problemas en estructuras de concreto convirtiéndose en un tema que requiere la atención de los ingenieros de mantenimiento de estructuras de concreto, tales como carreteras y puentes<sup>2</sup>. El fenómeno de oxidación del refuerzo metálico afecta significativamente las características funcionales del concreto armado tales como la adherencia, además de inducir la formación de agrietamientos y desprendimientos de trozos de concreto, lo que compromete la integridad estructural.

Desde la década de 1960 varios investigadores iniciaron el desarrollo de materiales y métodos para el control de la corrosión. El uso de materiales poliméricos como recubrimientos de la varilla de acero fue ampliamente difundido en los años 70, con la intención de formar una barrera que impidiera el contacto del acero con agentes agresivos y evitar la corrosión. Después de evaluaciones de laboratorio y campo de corto tiempo, las varillas cubiertas con polímeros epóxicos fueron adoptadas en 1981 por la Administración Federal de Carreteras de los Estados Unidos y algunas Direcciones Estatales de Transporte como el principal medio de control de la corrosión en puentes. Consecuentemente, las varillas con recubrimientos epóxicos fueron colocadas en cientos de estructuras a lo largo del territorio norteamericano. Inicialmente, este sistema mostró buenas propiedades anticorrosivas en las cubiertas de los puentes en que se aplicaban sales deshielantes y en la subestructura colocada en medio marino. Sin embargo, después de varios años este material de construcción acusó signos de corrosión y algunas limitaciones, por lo que su empleo se cuestionó severamente.

Otra opción que se ha ensayado es el uso de sustancias que reduzcan la velocidad de corrosión del acero de refuerzo, las cuales se adicionan durante el mezclado del concreto y se conocen como inhibidores, que ha dado buenos resultados a nivel laboratorio, pero su eficiencia no está comprobada en estructuras reales.

Ante las limitaciones encontradas, se recurrió a utilizar un método que ha demostrado gran efectividad en estructuras la protección catódica. El principio del funcionamiento es una pila galvánica en la que se hace pasar una corriente eléctrica a una pieza metálica para que se comporte como cátodo; al comportarse como cátodo, una estructura queda protegida contra la corrosión.

Existen dos métodos de aplicación de la protección catódica: por ánodos de sacrificio y por corriente impresa. En éste último método, la corriente es aplicada mediante rectificadores que introducen un flujo de corriente necesario para mantener el sistema en un estado termodinámico que impide que se desarrolle la corrosión. Con este método se tiene la ventaja de aplicar la corriente suficiente para la protección, pero se requiere de un mantenimiento constante.

La protección catódica por ánodo de sacrificio implica el utilizar un metal más activo electroquímicamente que el que se va a proteger, provocando que el ánodo se corra y se sacrifique, de ahí su nombre. Los ánodos galvánicos de zinc, magnesio y aluminio se probaron desde la década de lo ochentas, con resultados poco satisfactorios debido a su baja eficiencia. Sin embargo recientemente se ha iniciado el sistema de protección por ánodo galvánico mediante el rociado térmico de materiales activos y sus aleaciones. Whiting et. al.<sup>3</sup> Hart<sup>4</sup>, Funahashi et.al.<sup>5</sup> y Rincón<sup>6</sup> reportan estudios en los que se muestran los resultados de la protección catódica con zinc, aluminio y magnesio, así como algunas de sus aleaciones aplicadas por rociado térmico a probetas y estructuras de concreto. Encontraron que el aluminio y el zinc tienen mayor eficiencia y que la resistividad del concreto es fundamental para el funcionamiento de la protección. Bermúdez et. al.<sup>7</sup> realizaron pruebas con ánodos de aluminio aleado con zinc y estaño rociados térmicamente, encontrado una eficiencia muy elevada. Brousseau et.al.<sup>8,9</sup> y Holcomb et. al.<sup>10</sup> reportan resultados de zinc aplicado por rociado térmico, mencionando las ventajas en costo y eficiencia. Brousseau et. al.<sup>11</sup> utilizaron placas de zinc con un gel adhesivo conductor para mantener la conductividad que garantizara la continuidad eléctrica y con ello la protección del acero.

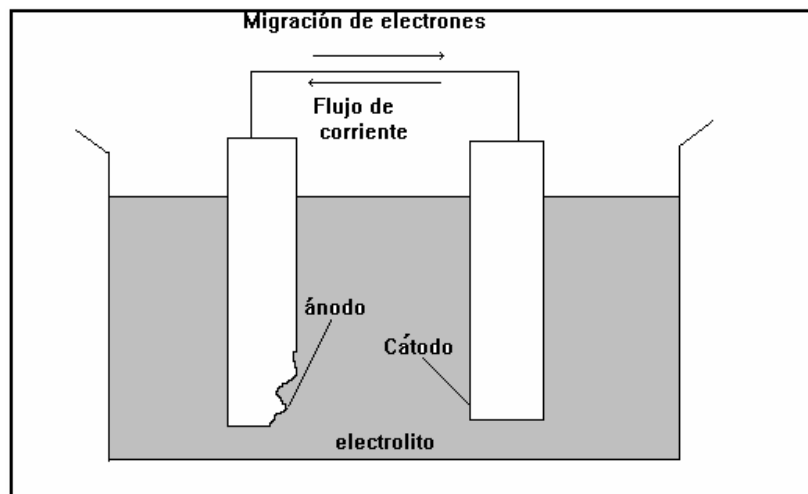
A pesar de haber buenas cualidades en el sistema de protección con rociado térmico, Brousseau et. al.<sup>11</sup>, Bullard et. al.<sup>12</sup> y Covino et. al.<sup>13</sup> han encontrado inconvenientes debido a la pérdida de adherencia en la interfase zinc-concreto, con la consecuente disminución en la eficiencia del flujo de corriente. El parámetro que más afecta a la adherencia es el cambio en la humedad del concreto inducida por los periodos de secado en condiciones reales. Sagüés et.al.<sup>14</sup> encontraron estos inconvenientes en puentes del estado de Florida. Cuando la humedad relativa del medio decrece, provoca que una fracción del agua contenida en los poros del concreto fluya hacia el exterior, secándose parcialmente. Esta pérdida de agua es la causante de que la adherencia del zinc al concreto se reduzca, a la vez de que la resistividad del concreto aumente dificultando el paso de corriente de protección.





## 2 Introducción a la electroquímica de la corrosión

La corrosión metálica en medio ambiente húmedo es un proceso de naturaleza electroquímica que involucra reacciones de oxidación y reducción, ocasionando el deterioro del material metálico y de sus propiedades. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica (Figura No. 1).



**Figura No. 1. Celda electroquímica**

Como puede apreciarse, en una celda electroquímica son indispensables los siguientes elementos:

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



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



En el cátodo se cierra el circuito eléctrico a través de un conductor externo.

**Electrolito:** Sustancia a través de la cual las cargas eléctricas son transportadas por un flujo de iones.

**Diferencia de potencial.** Desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.

**Conductor metálico.** Cable externo que conecta eléctricamente los electrodos (conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo).

Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación son utilizados en el cátodo para que suceda la reacción de reducción.

Durante el proceso de corrosión en estructuras de concreto, la zona anódica y la zona catódica están localizadas en la superficie del acero de refuerzo, mientras que el concreto actúa como el electrolito, completándose así los elementos que se requieren para formar la celda electroquímica. En algunos textos, la celda electroquímica también es llamada "pila de corrosión", "celda electrolítica" o "celda galvánica".

El estudio de la cinética las reacciones involucradas es útil para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer.

La frontera entre un metal y un electrolito recibe el nombre de interfase y es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción.

En la interfase, también llamada doble capa electroquímica se considera que existe una distribución de cargas en cada una de las fases (metal y electrolito) que limita, pero es eléctricamente neutra.

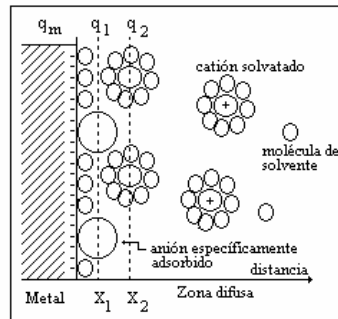
Vista la interfase como la porción de una celda galvánica, es la zona comprendida entre la superficie del electrodo metálico y la disolución electrolítica o electrolito. La diferencia de potencial en una interfase es la que existe entre los potenciales de la fase metálica y de la fase disolución.

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

La interfase entre un metal y su disolución podría ser visualizada como una línea con un exceso de cargas negativas en la superficie de metal por la acumulación de la carga de los electrones y un número igual de cargas pero positivas en la disolución cuando está en contacto con el metal. Y aunque cada fase tiene un exceso de cargas, la interfase es eléctricamente neutra.

La separación de cargas en la interfase metal/disolución resulta de un campo eléctrico en el espacio entre la capa cargada y la diferencia de potencial a través de los extremos y aunque la diferencia de potencial sea relativamente pequeña, la mínima distancia de separación de las capas cargadas produce un campo eléctrico intenso, que facilita el paso de los electrones en la interfase durante las reacciones de electrodo. Un pequeño cambio en el exceso de cargas en la interfase puede tener un significativo efecto en la diferencia de potencial y la velocidad del proceso de electrodo.

En la disolución se forman tres zonas iónicas, esto es para compensar el exceso de cargas en el electrodo metálico <sup>16</sup>( Figura No. 2).



**Figura No. 2 Doble capa electroquímica**

1 Una capa de iones, que se encuentran adsorbidos en la superficie del electrodo metálico es el plano de la mayor aproximación, llamado plano interno de Helmholtz (IHP) ( $q_1$ ).

2 La siguiente capa, es donde se encuentran la mayoría de los cationes y algunos aniones. Este plano pasa por los centros de los iones solvatados más próximos a la superficie metálica y es llamado plano externo de Helmholtz (OHP) ( $q_2$ ).

3 La otra capa contiene cargas mixtas que se extienden dentro del cuerpo de la solución y se le denomina zona difusa ( $q_d$ ).

La suma de cargas  $q$  de estas tres capas de la solución debe ser igual, pero de signo opuesto a la carga del electrodo metálico  $q_m$ .

A la carga de la capa difusa se denomina  $q_d$ , mientras que la  $q^i$  es una densidad de carga adsorbida en la zona interna y colocada sobre la superficie metálica la cual es una densidad superficial expresada en  $\mu\text{coulomb}/\text{cm}^2$ .

El IHP, contiene principalmente moléculas de disolvente, o sea moléculas de agua, que pueden ser desplazadas por iones (del siguiente plano) que no han sido bien solvatados y penetran al IHP como iones adsorbidos, mientras que los iones que están perfectamente solvatados, permanecen en el OHP.

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

Las variables que pueden influir sobre la estructura de la interfase son:

*Concentración.* Un aumento de la concentración iónica en la disolución favorece la formación de una estructura rígida (o de Helmholtz); si la concentración iónica disminuye la estructura será de tipo difuso.

*Carga o potencial.* Si aumenta la  $q_m$  (carga del electrodo) o potencial, se originará con mayor facilidad una estructura de Helmholtz, debido a las interacciones entre la  $q_m$  y los iones de la disolución.

*Temperatura.* Un aumento de la temperatura favorece la agitación térmica y por lo tanto la estructura difusa.

Se consideran dos tipos básicos de interfases:

*La interfase polarizable idealmente,* es la que tiene un sistema que al aplicarle una corriente varía su potencial. No existe paso de cargas a través de ella, por lo cual no puede ser utilizado como sistema de referencia. Su resistencia de transferencia es muy grande y tiende a infinito, el caso ideal es  $R = \infty$ .

*La interfase no polarizable idealmente,* es el sistema que al hacerle pasar una corriente no afectará su potencial, existe paso de cargas a través de ella, está en equilibrio termodinámico y puede ser empleada como sistema de referencia, tiene una resistencia de transferencia muy pequeña, el caso ideal es  $R = 0$ . Este tipo de interfase es la que tienen los electrodos de referencia.

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

**Serie electromotriz.**

La serie electromotriz se realiza midiendo el potencial de los metales respecto al electrodo de referencia de hidrógeno. La serie electromotriz toma sólo en cuenta aquellos equilibrios electroquímicos que involucran a los metales y a sus cationes simples, o sea para reacciones que sólo dependen del potencial<sup>18</sup>.

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

**Tabla No. 1 Serie electromotriz**

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

Para obtener información termodinámica de corrosión más completa, además de la serie electromotriz se puede recurrir a la serie galvánica y a los diagramas de Pourbaix.

### **Serie Galvánica.**

La serie galvánica es una lista de metales y aleaciones ordenadas de acuerdo a su potencial de corrosión relativo en un medio ambiente dado. La serie galvánica está listada de acuerdo a la tendencia que tienen los metales a corroerse en un mismo electrolito, por lo que la secuencia de la lista difiere cuando se utilizan electrolitos diferentes.

De acuerdo a la International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC), los metales “Nobles” son los que tienen un potencial más positivo y por lo tanto sufren un mínimo de corrosión, mientras que los metales “activos” son los que tienen un potencial más negativo (en comparación con los metales nobles) y los que se corroen más fácilmente. Cabe destacar que la serie galvánica es útil cuando se desea elegir un metal o aleación para ser utilizado en un electrolito específico, puesto que se conoce su tendencia a corroerse.

La tabla No. 1 presenta una serie galvánica típica.

<b>Noble</b>	Acero inoxidable 18/8	<b>Pasivo</b>
	Ni	“
	Cu	“
	Bronce aluminio	“
	Ni	<b>Activo</b>
	Latón naval	“
	Sn	“
	Acero inoxidable 18/8	“
	Hierro colado	“
	Hierro forjado	“
	Acero al carbono	“
	Al	“
	Zn	“
<b>Base</b>	Mg	“

**Tabla No. 2 Serie galvánica**



El metal "Pasivo" es el que posee alguna forma de película protectora sobre su superficie, como es el caso de los aceros inoxidable, el aluminio, el titanio, el cobre y otros metales.

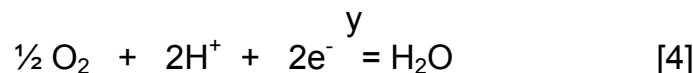
El metal "activo" es un metal desnudo, sin película protectora. El estado activo está asociado con un potencial más negativo que el correspondiente a un estado pasivo.

### **Diagramas de Pourbaix**

El estado de energía de un metal en una disolución electrolítica es fuertemente influenciado por el pH de la disolución y las características particulares del metal. Bajo estas consideraciones, Marcell Pourbaix desarrolló una forma sencilla de representar reacciones en un plano, tomando como coordenadas el pH y el potencial electroquímico y son denominados: Diagramas de Pourbaix o diagramas de estabilidad termodinámica. En estos diagramas, los parámetros potencial E y pH son mostrados en gráficas para los diversos equilibrios sobre coordenadas cartesianas normales con E como eje vertical u ordenada y el pH como eje horizontal o abscisa. El diagrama toma en cuenta los equilibrios electroquímicos y químicos de metales en agua. Debido a que existen varios equilibrios para cada metal considerado, solamente un metal puede ser representado claramente en un diagrama. Los datos de estos equilibrios contenidos en los diagramas pH - E se consideran de tal valor que éstos han sido preparados para la mayoría de los metales en un atlas<sup>19</sup>.

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

La reacción del agua se representa mediante dos semireacciones:



La actividad del agua es unitaria por ser el disolvente. Si las fugacidades del hidrógeno y el oxígeno toman el valor unitario, es factible calcular sus potenciales de electrodo mediante la ecuación de Nerst:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Red|} \quad [5]$$

donde

E = el potencial electroquímico de cada reacción, en Volts.

Para el Hidrógeno:

$$E = 0 + 0.0591 \ln |H^+| = - 0.0591 \text{ pH} \quad [6]$$

Para el oxígeno

$$E = 1.23 + 0.0591 \ln \frac{(O_2)^{1/2} (H^+)^2}{H_2O} = 1.23 - 0.0591 \text{ pH} \quad [7]$$

$E^{\circ}$  = Potencial electroquímico de cada reacción a 298 °K y una atmósfera de presión, en Volts

R = Constante de los gases, en  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = Temperatura en la escala absoluta en K.

n = Número de electrones intercambiados en una reacción.

F = Constante de Faraday, en  $\text{cal} \cdot \text{Volt}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

El diagrama de Potencial-pH del agua queda como se muestra en la Figura No. 3. Las diagonales paralelas limitan la región de pH y potencial entre los cuales el agua se mantiene como un compuesto estable.

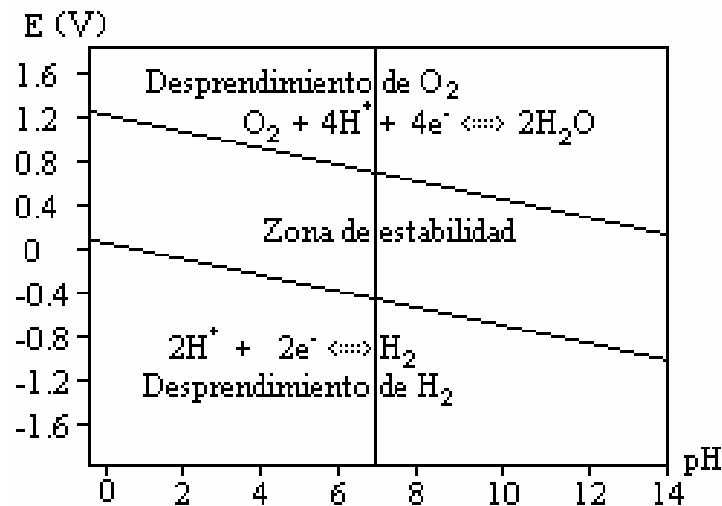
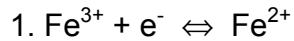


Figura 3. Diagrama de Pourbaix del agua

*El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado*

---

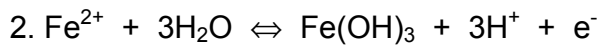
A continuación se ilustran los pasos para elaborar un diagrama de Pourbaix tomando como elemento al hierro. El potencial se determina mediante la ecuación de Nernst. Se considera en los cálculos una actividad de  $10^{-6}$  molar debido a que se estableció a este valor las interacciones con el metal son despreciables.



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|} \quad [8]$$

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

Esta reacción depende del potencial únicamente.



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Fe}(\text{OH})_3| |\text{H}^+|^3}{|\text{Fe}^{2+}| |\text{H}_2\text{O}|^3} \quad [9]$$

Las actividades de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y del  $\text{H}_2\text{O}$  se toman como unidad, por lo que:

$$E = 1.2 + 3 \frac{RT}{nF} \log |\text{H}^+| + \frac{RT}{nF} \log |\text{Fe}^{2+}| \quad [10]$$

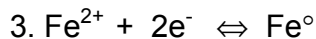
Tomando la actividad del ion  $Fe^{2+}$  como  $10^{-6}$  molar

$$E = 1.2 + 0.1773 \log |H^+| + .3546$$

como  $pH = -\log |H^+|$

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

Esta reacción depende del Potencial y del pH.

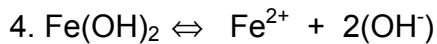


La ecuación de Nernst para esta reacción es:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Fe^{2+}|}{|Fe^{\circ}|} \quad [11]$$

Tomando la actividad del ion  $Fe^{2+}$  como  $10^{-6}$  molar

$$E = -0.44 + \frac{0.0591}{2} \log |Fe^{2+}|$$
$$E = -0.617 \text{ V}$$



Como se puede observar en esta reacción no hay transferencia de electrones, es puramente química, depende del pH. En este caso, es posible utilizar la constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ), que es el producto de las actividades al cual precipita un compuesto insoluble a partir de especies iónicas en disolución. Visto de otra forma, es el producto de las actividades en el cual un compuesto insoluble se disuelve en especies iónicas solubles.

$$K_{ps} = \frac{|Fe^{2+}| |OH^-|^2}{|Fe(OH)_2|} \quad [12]$$

Como el compuesto  $Fe(OH)_2$  es un sólido insoluble, su actividad es la unidad. La relación entre el  $Fe^{2+}$  y el  $OH^-$  es 1 a 2, por lo que:

$$K_{ps} = |Fe^{2+}| |OH^-|^2 = |OH^-|^3 = 2.0 \times 10^{-15}$$

Por lo que se tiene que

$$pH = 9.64$$

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

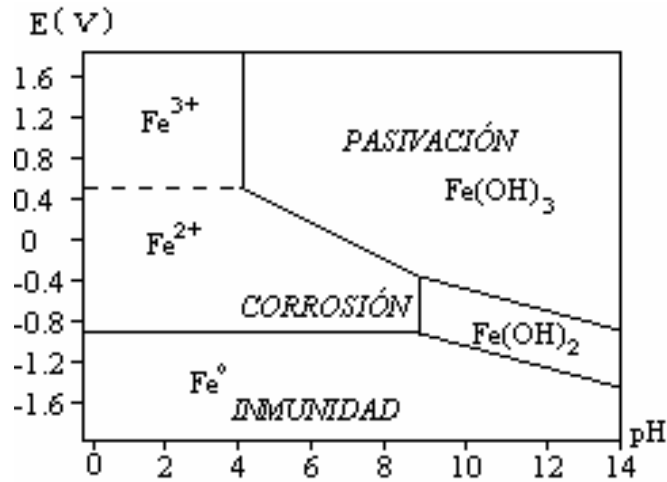


Figura No. 4 Diagrama de Pourbaix para el hierro

De acuerdo a la Figura No. 4, estos diagramas definen zonas en las que las especies químicas pueden estar como sólidos insolubles ( $Fe$ ,  $Fe(OH)_2$  y  $Fe(OH)_3$ ) y solubles, como iones ( $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ ). Las zonas se dividen en: zona de pasivación, de inmunidad y de corrosión.

**Zona de pasividad.** Los hidróxidos de hierro forman una capa protectora en la superficie del metal, que reduce su actividad química y por lo tanto su velocidad de corrosión, por ello se le denomina zona de pasividad.

**Zona de inmunidad.** En esta región del diagrama la especie termodinámicamente estable es el  $Fe^0$ , por lo tanto el metal es inmune y no sufre corrosión.

**Zona de corrosión.** Las especies estables del hierro se encuentran como iones, por lo tanto es una condición propicia para la disolución del metal.

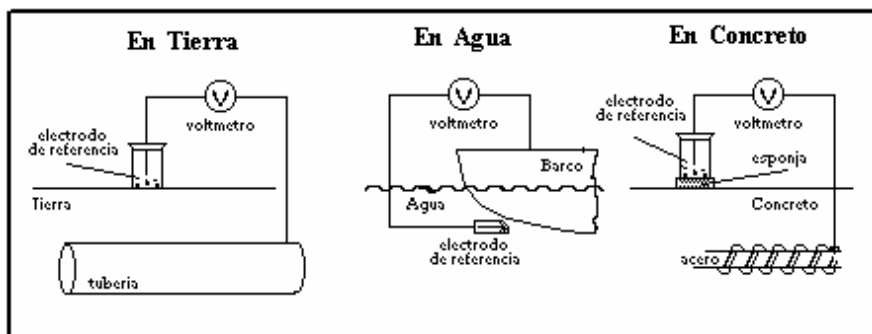
#### **Medición de Potencial.**

Como se ha podido observar, el potencial electroquímico es un parámetro muy importante desde el punto de vista termodinámico, ya que permite conocer qué metal se comporta como ánodo y cuál como cátodo. Aún en situaciones en donde un metal presenta diferencias de potencial debido a heterogeneidades superficiales, algunas veces es posible determinar qué zona se encuentra actuando como cátodo y cuál como ánodo.

Esto es debido a que las zonas que actúan catódicamente presentan un potencial más positivo de acuerdo a la serie electromotriz y las zonas que actúan anódicamente muestran un potencial más negativo. Consecuentemente, el potencial puede ser medido continuamente para detectar si el metal se corroe de acuerdo a la diferencia de potencial entre ambas zonas.

La medición del potencial es sensible a cambios que acontezcan en un proceso de corrosión. Un cambio brusco puede indicar el paso de un estado activo a condiciones de pasividad y viceversa. Así mismo, adquiere valores característicos para diferentes situaciones de temperatura, agitación, etc.

La Figura No. 5 ilustra la forma en que se mide un potencial en distintos medios.



**Figura No. 5 Medición de Potencial de corrosión de diferentes estructuras**

No obstante que la medición del potencial es un indicativo de la actividad electroquímica del refuerzo, no es posible saber con precisión la velocidad a la que se esta corroyendo, para ello es necesario estudiar la cinética del sistema concreto-metal.

**Cinética electroquímica.**

La cinética estudia la velocidad con que ocurre un proceso de corrosión, es decir qué cantidad de un metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado.

En electroquímica, al flujo de electrones generado en las reacciones de disolución (oxidación), que es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, se le llama densidad de corriente de intercambio  $i_0$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), siendo ésta una característica de un metal en equilibrio. Para ilustrar esto más claramente, se ejemplifica con una placa de cobre sumergida en una solución que contiene iones cobre (Figura No. 6). La solución no contiene oxígeno disuelto. Bajo estas condiciones la pieza de cobre no se corroerá. Esto se debe a que el cobre es más noble que la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Aparte del hidrógeno iónico no existe otro reactivo más catódico en ese medio, por lo tanto el cobre establece un equilibrio del tipo:

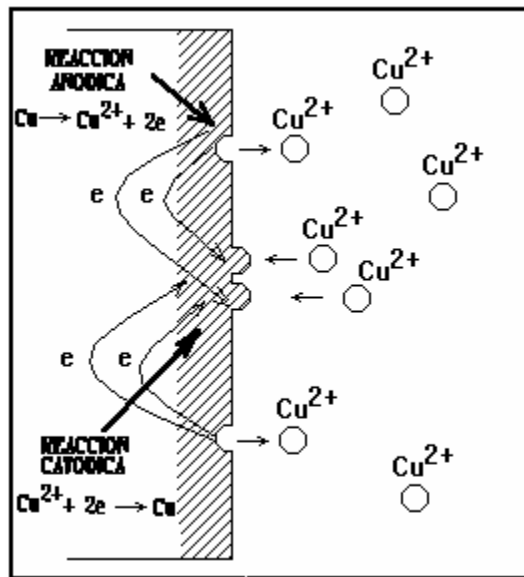
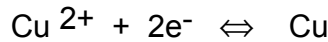


Figura No. 6 Equilibrio de las reacciones anódica y catódica

Aún cuando el cobre se encuentra en equilibrio (no existe corrosión) es importante hacer notar que el sistema no permanece estático, sino dinámico, existen reacciones de oxidación donde el cobre se disuelve y reacciones de reducción donde los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se depositan como metal.

Estas reacciones ocurren en forma continua y simultánea siendo iguales en la magnitud de la carga transferida, aunque de sentido contrario. La velocidad con que se disuelve el cobre de la pieza es igual a la velocidad con que el cobre en disolución se deposita. En resumen, en el equilibrio, no existe flujo neto de electrones.

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

$$i_0 = i_a = i_c \quad [13]$$

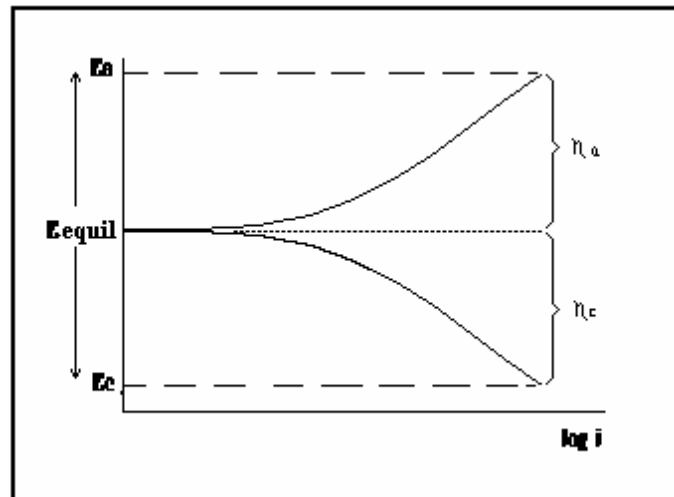
Cualquier desviación que exista de la condición de equilibrio, desplazará el potencial de electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas produciéndose un flujo neto de electrones.

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

El cobre tenderá a disolverse actuando como ánodo pasando a la solución como iones  $\text{Cu}^{2+}$  y habrá por lo tanto, un flujo de electrones generados que viajarán hacia el platino que actuará como cátodo a través de las conexiones eléctricas.



El flujo de electrones ha propiciado que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. Esto es lo que se conoce con el término de polarización ; es decir, el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de electrones. Ver Figura No. 7.



**Figura No. 7 Respuesta de polarización de un sistema**

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

$$E = E_{eq} + \eta \quad (\eta > 0) \quad [14]$$

donde E es el potencial medido, E<sub>eq</sub> es el potencial en el equilibrio y η es el sobrepotencial. Por lo tanto, el sobrepotencial (η) es la medida de la desviación de las condiciones de equilibrio.

En particular el sobrepotencial anódico η<sub>a</sub> es igual a:

$$\eta_a = E_a - E_{eq} \quad [15]$$

y el sobrepotencial catódico es:

$$\eta_c = E_c - E_{eq} \quad [16]$$

En la interfase cobre-disolución aparece un incremento en la velocidad de oxidación del cobre. Las reacciones de reducción en esa interfase aún

existen, aunque ahora comparativamente más pequeñas que las de oxidación. Las condiciones iniciales de equilibrio han desaparecido para dar entrada a nuevas situaciones de no equilibrio.

En el electrodo de cobre, la magnitud de la corriente indicará el grado en que la velocidad de oxidación excede a la de reducción. Es decir, dará una indicación de la corriente neta del proceso.

A principios de siglo, Tafel encontró de manera empírica que el flujo neto de corriente varía logarítmicamente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio ( $\eta$ ) a través de la relación:

$$\eta = a + b \log i_{\text{neta}} \quad [17]$$

Que es una ecuación análoga a la de una recta, donde  $\eta$  es el sobrepotencial,  $i_{\text{neta}}$  es el flujo de corriente en la interfase,  $a$  y  $b$  son constantes características de cada interfase electroquímica, de mucha importancia en el análisis cinético de los procesos de corrosión.

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

$$i = i_0 ( e^{(1-\beta)\eta F/RT} - e^{-\beta \eta F/RT} ) \quad [18]$$

donde:

$i$  = corriente neta

$i_0$  = corriente de intercambio

$\eta$  = sobrepotencial

$\beta$  = coeficiente de simetría

$F$  = constante de Faraday

$R$  = constante de los gases

$T$  = Temperatura

El coeficiente de simetría está relacionado con la contribución parcial del trabajo eléctrico a la energía libre estándar de activación para una reacción

en la cual el ión va desde la solución hasta el electrodo. Este coeficiente  $\beta$ , toma valores entre 0 y 1, y a menudo se le considera con un valor de  $0.5^{20}$ .

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

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

$$\eta_a = -2.303 RT (\log i_o/(1-\beta)F) + 2.303 RT (\log i_a/(1-\beta)F) \quad [19]$$

$$\eta_c = -2.303 RT (\log i_o/\beta F) + 2.303 RT (\log i_c/\beta F) \quad [20]$$

Estas ecuaciones en forma general son:

$$\eta = a \pm b \log (i_{neta}) \quad [21]$$

$i_{neta}$  = densidad de corriente del sistema

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

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

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

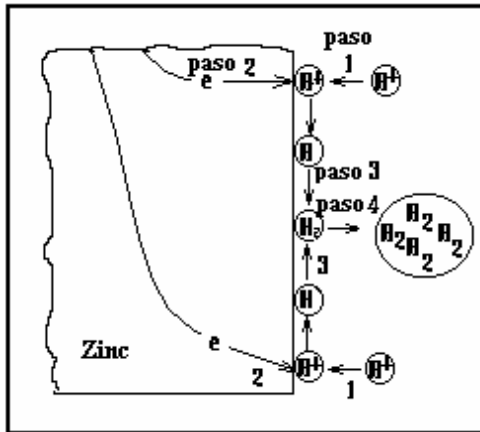
La Polarización por activación es un proceso electroquímico que es controlado por la secuencia de reacciones en la interfase metal-electrolito. Esto es fácilmente ilustrado con la reacción del zinc en disolución ácida en donde la formación de hidrógeno es el proceso de reducción. La Figura No. 8 muestra los pasos posibles en la reducción del  $H_2$  en la superficie del zinc. Estos pasos también podrían ser aplicados a la reducción de alguna otra especie sobre la superficie del metal. El hidrógeno debe ser primero absorbido o atraído antes de que la reacción pueda proceder ( paso 1). Después, debe ocurrir la transferencia del electrón (paso 2), resultando la reducción del hidrógeno. Posteriormente dos átomos de hidrógeno tienen que combinarse (paso 3) y por último formar una burbuja de gas hidrógeno (paso 4). La velocidad de reducción del ión hidrógeno será controlada por el paso más lento.

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

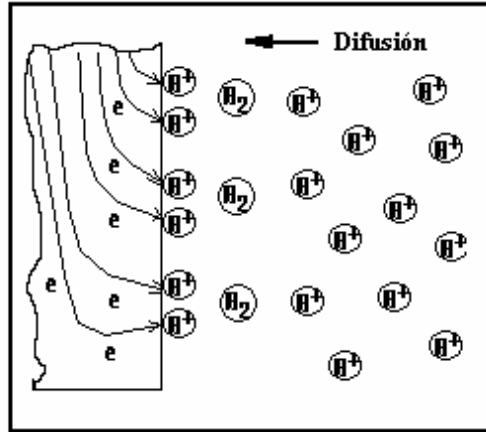
Las desviaciones a la conducta de Tafel surgen cuando la velocidad de la reacción pasa a ser controlada por una etapa más lenta que la transferencia de carga en la secuencia del proceso. Esta etapa en los procesos de corrosión lleva por nombre polarización por concentración que se refiere a reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión en el electrolito. Esto se muestra en la Figura No. 9. Aquí el número de iones hidrógeno en la disolución es muy pequeño y la velocidad de reducción es controlada por la difusión de los iones hidrógeno a la superficie del metal.

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

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



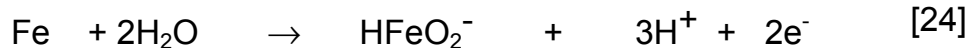
**Figura No. 8 Polarización por activación**



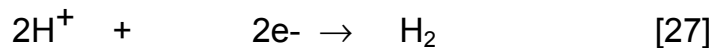
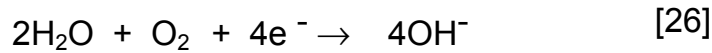
**Figura No. 9 Polarización por concentración**

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

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



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



Para un concreto de buena calidad, en el que el pH es normalmente del orden de 12.5 a 13.5, las reacciones [3] [14] son las de mayor interés. En ausencia de otros factores, los óxidos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formarán una capa protectora sobre la superficie. Si el pH es reducido, por ejemplo por carbonatación, entonces este óxido no será una especie estable termodinámicamente y por lo tanto se perderá el carácter protector del medio alcalino. Alternativamente, puede existir ataque por picaduras provocado por los iones cloruro.

Para que la corrosión proceda, debe ser completado el circuito eléctrico entre las áreas anódicas y catódicas del acero, con un flujo de iones y electrones entre estas áreas (corriente de corrosión). La magnitud de la corriente de corrosión es una medida directa de la velocidad de corrosión del acero. Similar a un circuito eléctrico, la corriente de corrosión puede ser limitada por la resistencia del circuito. En este caso, un factor importante es la resistencia eléctrica del concreto<sup>38-44</sup>.

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

Es posible estimar si las reacciones [13 y 16] son termodinámicamente posibles a un pH y potencial dados. A un pH cercano a 13 (común en concretos), el hierro está en equilibrio con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a un potencial de -1125 mV (contra el electrodo de Calomel). A potenciales más negativos, el hierro estará en la fase estable y por lo tanto la corrosión no puede ocurrir. A valores de potenciales dentro de la zona de pasivación el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son la fase estable y la corrosión puede ocurrir, con flujos de corriente muy pequeños.

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

El mantenimiento de la pasividad requiere de elevados niveles de alcalinidad en contacto con la superficie del acero y la ausencia de iones agresivos. Cuando se alcanzan cantidades suficientes de iones agresivos, se conduce al rompimiento de la pasividad y a la propagación de la corrosión. Ambos efectos son más severos si sobre la superficie del acero existe una capa de herrumbre previa a su colocación en el concreto, ya que ésta disminuye el contacto físico entre la superficie del metal y la solución alcalina decreciendo así el poder pasivante. La forma de corrosión que inicie depende de las circunstancias específicas y puede ser de dos tipos: por picadura, cuando se inicia con iones cloruro, o generalizada en los casos de carbonatación del concreto.

### **3 Concreto y acero de refuerzo**

A la rápida difusión del uso del concreto armado ha contribuido en gran medida el complemento de propiedades de dos materiales: acero y concreto que reunidos en un material mixto, le dotan de la destacada resistencia a la tracción del primero y la buena resistencia a la compresión del segundo.

El concreto, llamado también hormigón, es una mezcla de dos componentes: pasta y agregados. La pasta de concreto se compone de cemento, agua, aditivos y aire atrapado y/o incluido. Los agregados son conocidos como finos (arena) y gruesos (grava).

El acero de refuerzo, es una aleación fierro/carbono, que generalmente tiene un acabado superficial en relieve llamado corrugado.

El cemento puede describirse como un material con propiedades tanto adhesivas como cohesivas, las cuales le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto<sup>21</sup>.

Existen diferentes tipos de cemento Portland en el mercado, los cuales están clasificados de acuerdo a la norma C 150 de la ASTM (American Society for Testing and Materials)<sup>22</sup>, como se muestra a continuación:

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

**Tabla No. 3 Tipos de cemento Portland**



La norma Mexicana clasifica a los cementos de acuerdo a tres aspectos:

1. Tipo de cemento.
2. Clase Resistente.
3. Características Especiales.

Clasificación por el tipo:

CPO	Cemento Portlan Ordinario
CPP	Cemento Portlans Puzolánico
CPEG	Cemento Portland con Escoria Granulada de Alto Horno
CPC	Cemento Portland Compuesto
CPS	Cemento Portland con Húmo de Sílice
CEG	Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno.

Clasificación por Clase Resistente:

Resistencia normal.

Es la resistencia a la compresión a los 28 días. La clase resistente de un cemento de acuerdo con la resistencia normal se indica por la designación del tipo de cemento, seguida por los valores 20, 30 ó 40.

Resistencia Rápida.

Es la resistencia a la compresión a los 3 días. Para especificar que un tipo de cemento debe cumplir con una resistencia rápida se le agrega la letra R después de la clase. Sólo se definen valores de resistencia rápida para las clases 30 R y 40 R.

Clase Resistente	Resistencia a la Compresión N/mm <sup>2</sup>		
	3 días	28 días	
	Mínimo	Mínimo	Máximo
20	-	20	40
30	-	30	50
30R	20	30	50
40	-	40	-
40R	30	40	-

Clasificación por Características Especiales:

Nomenclatura	Descripción
RS	Resistente a los sulfatos
BRA	Baja Reactividad Álcali-Agregado
BCH	Bajo Calor de Hidratación
B	Blanco

El cemento se fabrica a partir:

- \* Sulfato de calcio di-hidratado (yeso)
- \* Oxido de calcio (cal libre)
- \* Magnesia (periclasa)
- \* Alcalis
- \* Clinker

El clinker es el producto de la fusión a 1,500°C de la mezcla de caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y arcilla ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + sílica). Todos estos compuestos reaccionan dando como resultado nuevas especies químicas que son los principales componentes del cemento (Tabla No. 4):

Componente	Fórmula	Forma Abreviada
Silicato dicálcico (belita)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Silicato tricálcico (alita)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferrialuminato tetracálcico ó Aluminoferrito tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

**Tabla No. 4 Componentes del cemento**

Los agregados le proporcionan al concreto mayor estabilidad volumétrica y más durabilidad. Son de gran importancia en el concreto, ya que la calidad de estos se ve reflejada en la resistencia del concreto, además sus propiedades afectan en gran medida tanto la durabilidad como el comportamiento estructural del concreto.

Originalmente se consideraban materiales inertes, que se utilizaban por razones económicas, sin embargo ahora se piensa que estos son un material de construcción unido a un todo cohesivo por medio de la pasta de cemento. De hecho, los agregados no son realmente inertes y sus propiedades físicas, térmicas y químicas influyen en el desempeño del concreto.

La alternativa más común en la fabricación de concreto de buena calidad, es obtener agregados que entren, cuando más, en dos rangos de tamaño. La división principal se hace entre el llamado agregado fino (arena), cuyo tamaño es menor de 5 mm, y el agregado grueso (grava) que comprende material mayor a 5 mm.

Los cementos que se utilizan en la fabricación del concreto tienen la propiedad de fraguar y endurecer con el agua, en virtud de que experimentan una reacción química con ella. La cantidad de agua necesaria para que se lleve a cabo completamente esta reacción química es alrededor de un 40% del peso del cemento. Un 23% de esta agua se combina químicamente para dar productos de hidratación y el resto se absorbe en la superficie del gel que se forma en los poros<sup>23</sup>.

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

El agua que no reaccionó tiene características alcalinas debido a que en ella se disuelven los iones productos de las reacciones del cemento como son  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ .

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

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

La importancia de la relación agua cemento radica en que una pasta de cemento con poco contenido de agua estará más compacta, por lo que tendrá menos cantidad de poros interconectados (que son permeables a líquidos y gases) en donde se aloje la humedad, esto impedirá la difusión de iones que puedan iniciar el proceso de corrosión; lo contrario sucede en una pasta con mayor contenido de agua y por lo tanto mayor porosidad y mayor permeabilidad. Esto es de una importancia crítica para el proceso de corrosión del acero de refuerzo, ya que tanto los elementos soporte (como el oxígeno) como los agentes iniciadores (ión cloruro) del ataque corrosivo, pueden difundir hacia el acero a través de la masa de concreto. La velocidad de difusión del oxígeno y de los iones cloruro en el concreto es menor cuando se reduce la relación agua/cemento y por lo tanto la porosidad<sup>24</sup>.

Es acero de refuerzo o armadura el componente metálico embebido en la masa de concreto que le proporciona resistencia a la tracción. Cuando el concreto se prepara correctamente, debido a su elevado pH (12.5 a 13.5 aproximadamente) mantiene a las armaduras en estado pasivo, garantizando una protección química que prolonga su vida útil. Por otro lado, el concreto supone un impedimento físico a la penetración por difusión de oxígeno, humedad, cloruros, anhídrido carbónico y otras sustancias agresivas hasta la superficie del acero. Cuando estas condiciones no se satisfacen, el concreto se hace más permeable a agentes agresivos que ocasionan problemas de corrosión y causan su pronto deterioro.

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

Los productos de hidratación del cemento poseen baja solubilidad en agua, como lo demuestra la estabilidad de la pasta del cemento endurecida en contacto con el agua (Tabla No. 5).

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

Las reacciones que se llevan a cabo son:

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

**Tabla No. 5 Productos de hidratación del cemento<sup>23</sup>**

Como se observa, la hidratación de los silicatos cálcicos del cemento forma moléculas voluminosas que consumen agua y liberan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , mientras que los aluminatos consumen el hidróxido en su reacción de hidratación. Es debido a la generación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y la presencia de álcalis como  $\text{NaOH}$  y  $\text{KOH}$  que la composición de los poros en el concreto alcanza valores de alcalinidad entre 12.5 y 13.5.

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

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

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

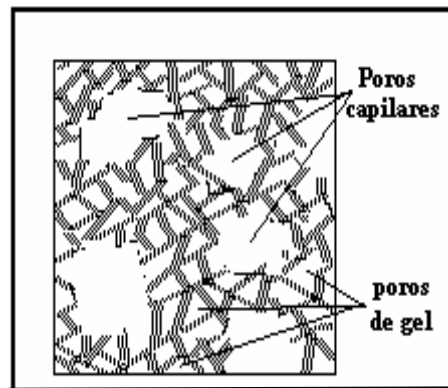
El tiempo de fraguado se ve afectado por la temperatura, ya que si la temperatura aumenta, el tiempo de fraguado disminuye al catalizarse las reacciones de hidratación por aumento de la temperatura.

El proceso de curado se realiza con el fin de prevenir la evaporación del agua en el concreto, manteniendo la humedad (100%) para que se lleve a cabo satisfactoriamente la hidratación de los materiales cementantes y el endurecimiento apropiado del concreto. El propósito es mantener el concreto saturado, con el fin de que los productos de hidratación del cemento llenen los espacios de la pasta fresca (de concreto) que al principio estaban llenos de agua.

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

Durante el proceso de hidratación (curado), se induce la formación de una capa pasiva protectora en la superficie del acero, provocada por la presencia de especies alcalinas, como son KOH, NaOH y  $Ca(OH)_2$ .

La pasta de cemento fresco es una red de partículas de cemento en agua, pero una vez que la pasta ha fraguado, su volumen permanece constante. En cualquier etapa de hidratación la pasta endurecida consta de hidratos de varios compuestos, denominados colectivamente como gel de cristales de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , algunos componentes menores, cemento no hidratado y residuos de los espacios rellenos de agua en la pasta fresca. Estos huecos se denominan poros capilares, pero dentro del gel mismo existen huecos intersticiales llamados poros de gel. Por lo tanto, en una pasta deshidratada hay dos clases distintas de poros (Figura No. 10).



**Figura No. 10 Estructura del gel de cemento**

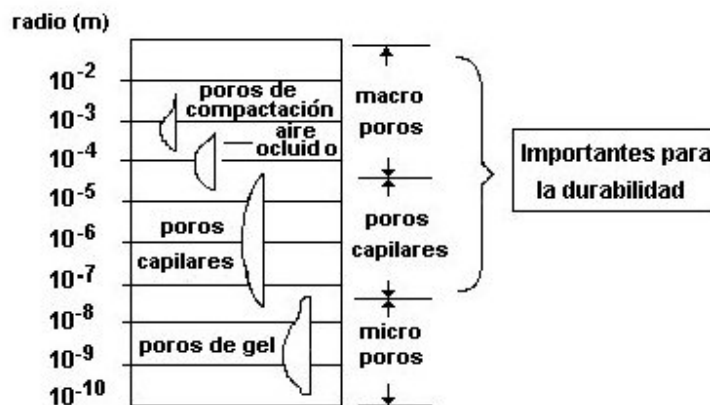
Los poros capilares representan la parte de volumen bruto que no ha sido llenado por los productos de hidratación. El volumen del sistema capilar se reduce a medida que avanza la hidratación. Por lo tanto la porosidad capilar de la pasta depende tanto de la relación agua/cemento de la mezcla como del grado de hidratación<sup>21</sup>.

La forma de los poros capilares es variable, pero forman un sistema interconectado con distribución aleatoria a través de la pasta de cemento. Estos poros miden alrededor de  $1.3 \mu\text{m}$ . Los poros interconectados constituyen la causa principal de la permeabilidad de la pasta de cemento endurecido. Sin embargo, la hidratación aumenta el contenido sólido de la pasta y en pastas reposadas y densas los capilares pueden bloquearse por el gel y segmentarse de modo que se transforman en poros capilares interconectados solamente por los poros de gel. La ausencia de capilares continuos se debe a la adecuada combinación de la relación agua/cemento y a un periodo suficientemente largo de curado por humedad<sup>21</sup>.

El gel es poroso, pero sus poros son espacios intersticiales interconectados en las partículas de gel. Estos poros miden aproximadamente entre 15 y 20 Å. Los poros de gel ocupan alrededor de un 28% del volumen total del gel, son independientes de la relación agua/cemento y del avance de hidratación. Por lo tanto, al aumentar el volumen total del gel con el avance de la hidratación, el volumen total de los poros del gel también aumenta<sup>21</sup>.

También se presentan en el concreto poros que son producidos durante su elaboración ; éstos son de mayor tamaño y se deben al aire atrapado y a una mala compactación durante la colocación del concreto fresco.

La Figura No. 11 muestra de los poros que se pueden hallar presentes en el concreto.



**Figura No. 11 Representación de los poros**

Los poros de mayor tamaño son los que influyen en la durabilidad del concreto, porque a su través acceden agentes agresivos que pueden iniciar un ataque al elemento metálico embebido y causar corrosión.





## **4 Mecanismos de corrosión en concreto**

La integridad de una estructura de concreto armado depende tanto de la calidad de sus componentes como de su dosificación, para lograr las mejores propiedades que garanticen un periodo de vida útil prolongado. La barrera de protección que le proporciona el concreto a la varilla de acero es reforzada por el valor de pH alcalino que se alcanza después de las reacciones de hidratación del cemento, que pasivan al elemento metálico y lo protegen químicamente. Sin embargo, la interacción con el medio ambiente provoca que la protección se vea disminuida. Los principales agentes agresivos son los cloruros en regiones marinas y la carbonatación en zonas rurales e industriales. La combinación de los agentes agresivos tiene un efecto sinérgico, acelerando el proceso de degradación de las estructuras de concreto armado.

Cuando los agentes agresivos no están presentes desde la elaboración del concreto, éstos penetran a través de él cuando la estructura es puesta en servicio. Al llegar a la superficie del metal, provocan que la corrosión se desencadene. Una vez que la corrosión se ha desencadenado, ésta se manifestará bajo tres vertientes<sup>25</sup>:

- 1) Sobre el acero, con una disminución de su diámetro inicial y por lo tanto de su capacidad mecánica.
- 2) Sobre el concreto, debido a que al generarse acumulación de óxidos expansivos en la interfase acero-concreto, provoca fisuras y desprendimientos.
- 3) Sobre la adherencia acero/concreto.

Desde el punto de vista de la corrosión del acero en el concreto, Tutti<sup>26</sup> definió un modelo muy sencillo que representa el tiempo que tarda una estructura de concreto proporcionando servicios para los cuales ha sido diseñada. Este modelo se divide en dos periodos.

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

*Periodo de propagación:* Comprende la acumulación progresiva del deterioro, hasta que alcanza un nivel inaceptable.

Estos periodos se ilustran en la Figura No. 12.

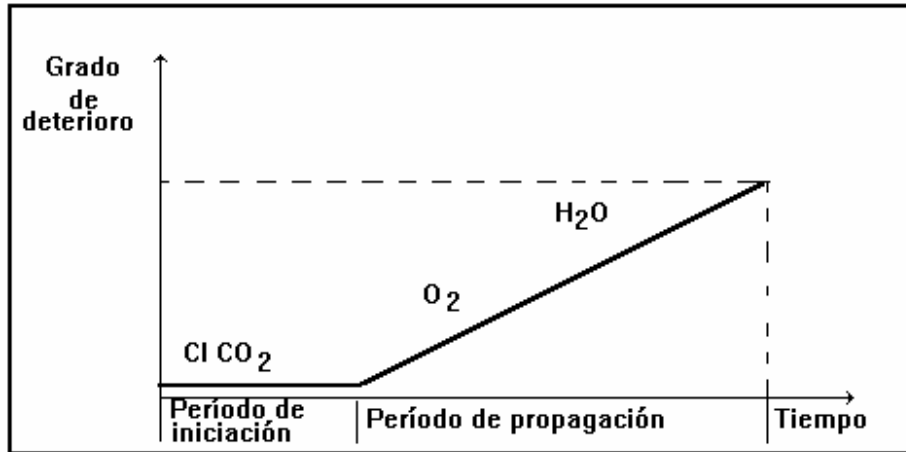


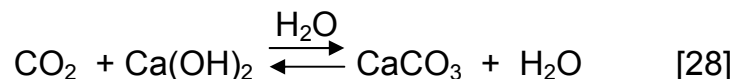
Figura No. 12 Tiempo de vida útil de una Estructura<sup>26</sup>

Durante el periodo de iniciación los agentes agresivos llegan a la superficie del metal e inician el proceso de corrosión. Los agentes mas comunes son los iones cloruro y la neutralización de la pasta de concreto conocida como carbonatación.

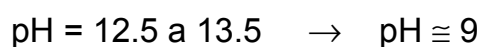
### Carbonatación

El pH del concreto puede cambiar por el ingreso de diversas sustancias desde el medio ambiente. Estas sustancias son principalmente el CO<sub>2</sub> que se encuentra de manera natural en el aire y el SO<sub>3</sub> que se produce de la combustión de combustibles fósiles. De estos, el CO<sub>2</sub> en el aire es de mayor importancia, de ahí el nombre de carbonatación.

Inicialmente el CO<sub>2</sub> no es capaz de penetrar profundamente dentro del concreto, debido a que reacciona con el caliche del concreto superficial (Figura No. 13) de acuerdo con la siguiente reacción:



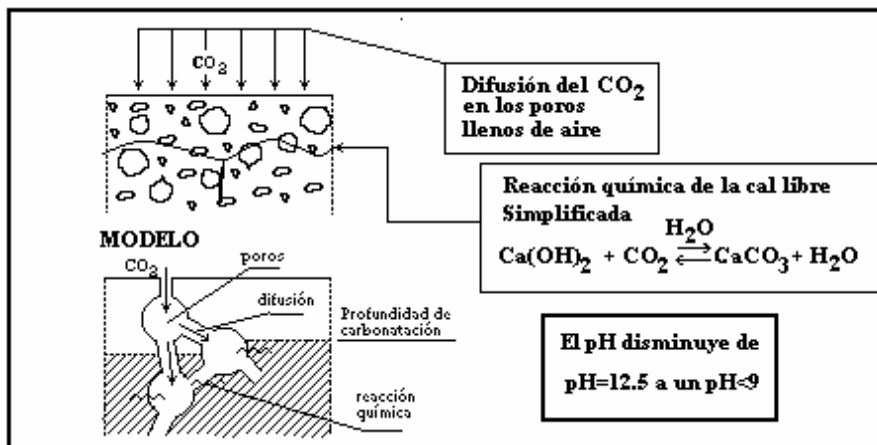
dando como resultado un cambio en el pH:



Aunque la porción de mezcla externa del concreto se carbonata rápidamente, el CO<sub>2</sub> continúa su ingreso a mayor profundidad y cuando el pH alrededor del acero de refuerzo es cercano a 9, la capa de óxido protector pierde su estabilidad termodinámica, (ver Figura No. 4) dando paso a la corrosión del acero.

A la profundidad que el CO<sub>2</sub> ha penetrado y por lo tanto que ha modificado el pH, generalmente se le llama "frente de carbonatación".

En la práctica es útil conocer a qué velocidad progresa el "frente de carbonatación" para estimar si ha alcanzado la interfase acero-concreto y poder aproximar el estado superficial que guarda la varilla metálica. La penetración del CO<sub>2</sub> está determinada por la forma de la estructura de los poros y por el volumen de ellos que está ocupando por la disolución poro del concreto, ya que la velocidad de difusión del CO<sub>2</sub> en agua es 10<sup>4</sup> veces más lenta que la velocidad de difusión del O<sub>2</sub> en el aire.



**Figura No. 13 Proceso de carbonatación**

Si el poro está seco, como se muestra en la Figura No. 14, el CO<sub>2</sub> difunde fácilmente, pero la carbonatación no puede ocurrir debido a la falta de agua. Este caso sólo se presenta en concreto que está sobresecado, como ocurre en climas muy secos.

Si los poros están llenos de agua (Figura No. 15) hay apenas alguna carbonatación debido a la poca difusión del CO<sub>2</sub> en agua, que es el caso de estructuras sumergidas.

Si los poros están parcialmente llenos de agua (Figura No. 16), la carbonatación puede proceder hasta un espesor donde los poros del concreto están secos.

Los parámetros que determinan la velocidad de carbonatación, son: la composición y cantidad del cemento, la compactación, condiciones de curado y condiciones ambientales de exposición del concreto<sup>28-37</sup>.

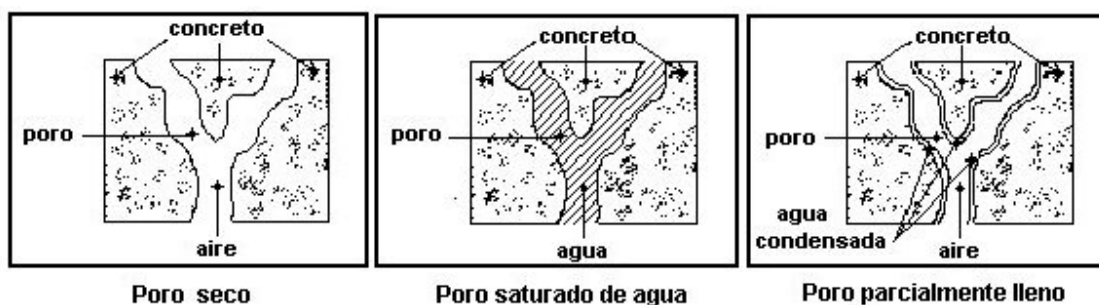


Figura No. 14 Poros seco

Figura No.15 Poros saturado de agua

Figura No. 16 Poros parcialmente lleno de agua

La carbonatación se presenta comúnmente en medios rurales y con mayor incidencia en zonas urbanas, en las que se alcanzan grandes concentraciones de óxidos sulfurosos (SOx) y nitrosos (NOx), que son combinados con el agua de la humedad ambiental formando los respectivos ácidos sulfurosos y nitrosos. En zonas de alta contaminación ambiental y altas precipitaciones pluviales, el pH llega a tomar valores cercanos a 4, lo que se conoce como lluvia ácida, que afecta las estructuras de concreto de la misma forma que la carbonatación.

### **Cloruros**

La corrosión inducida por cloruro se presenta en nuestro país en estructuras expuestas al medio marino. Los iones cloruro están presentes en el agua de mar, pero es posible que también los desplace el viento de la brisa marina a la zona costera y los deposite en estructuras de concreto cercanas a la línea de mar. Otra fuente de cloruros es en el agua de amasado, lo cual aumenta el alto riesgo de corrosión.

De acuerdo al modelo de vida útil, también es necesario que los iones cloruro avancen desde el exterior hasta llegar al nivel de la varilla. Una vez que llegan al acero, se acumulan hasta alcanzar una concentración crítica, la cual tiene la capacidad de romper la estabilidad de la película pasiva y dar inicio al proceso de corrosión.

Los iones cloruro pueden estar presentes en el concreto de tres maneras: enlazados, adsorbidos y disueltos en el agua que se conserva en los poros, lo que constituye la disolución poro. La Figura No. 17 ilustra los tres casos, e indica los equilibrios que se establecen para los cloruros en el concreto.

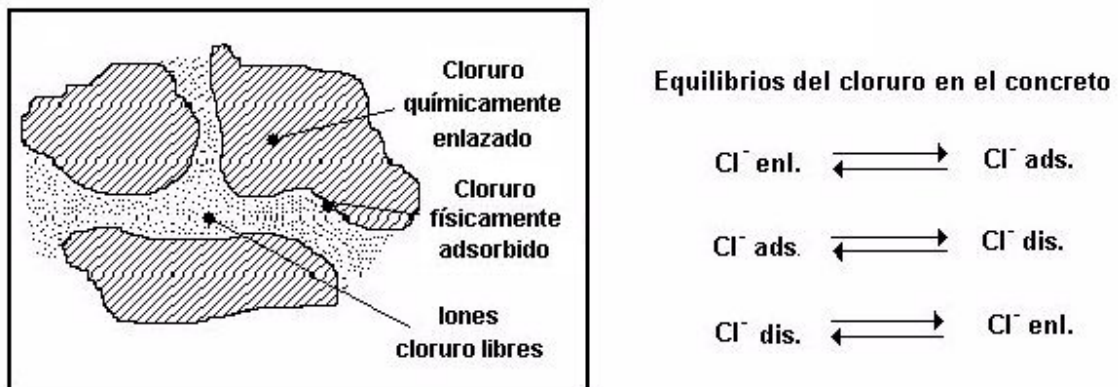


Figura No. 17 Equilibrios del ion cloruro en el concreto

Los iones cloruro que son dañinos para el acero de refuerzo son los que se hallan disueltos o libres, pero debido a los equilibrios que se presentan es posible que los que están adsorbidos se incorporen a la disolución y se tornen peligrosos.

Cuando se utiliza agua de amasado con cloruros, cierta cantidad reacciona con los compuestos hidratados del concreto para formar las sales de Friedel, otra cantidad se adsorbe en la superficie de las paredes de los poros y sólo una parte queda disuelta. Esta distribución depende del tipo y la cantidad de cemento con que se dosifique al concreto.

En el caso de una fuente externa de iones cloruro, el acceso es a través de los poros del concreto. Al avanzar al interior una cantidad reacciona, otra se adsorbe y otra fracción queda disuelta. El medio de exposición es determinante para el ingreso de los iones cloruro. En una estructura sumergida en agua de mar, el mecanismo lo determina la diferencia de concentración entre el exterior y el interior del concreto, es decir, se favorece un proceso difusivo. En obras que se hallan a la intemperie, durante el día, por efecto de la humedad relativa del ambiente, se evapora una cierta cantidad de agua contenida en los poros, quedando parcialmente llenos. Si la brisa marina deposita sal sobre su área superficial, el ingreso del ion es por succión capilar, o sea cuando que la humedad relativa permite la formación de una película superficial de agua (punto de rocío) que es succionada por los poros capilares para llenarse nuevamente. En la succión, la sal que se depositó durante el día es arrastrada por el agua condensada y penetra al interior del concreto. Una combinación de las dos formas de ingreso de cloruro se observa en la zona de variación de marea, en la que los poros eliminan agua durante marea baja y se saturan en marea alta.

En el caso de los cloruros que pudieran ser adicionados durante el amasado del hormigón, los códigos de fabricación y de cálculo de estructuras de hormigón de todos los países limitan su contenido en proporciones variables, tal como se muestra en la Tabla No. 6.

PAIS	NORMA	LIMITE MAS DE C1 <sup>-</sup>	REFERIDO A
USA	AC1 318	≤ a 0.15% en ambiente de C1	cemento
USA	AC1 318	≤ a 0.3% en ambiente normal	cemento
USA	AC1 318	≤ a .1% en ambiente seco	cemento
INGLATERRA	CP-110	≤ a 0.35% al menos en un 95%	cemento
AUSTRALIA	AS 3600	≤ al 0.22%	cemento
NORUEGA	NS 3474	≤ al 0.6%	cemento
ESPAÑA	EH 91	≤ al 0.40%	cemento
EUROPA	EUROCODIGO 2	≤ al 0.22%	cemento
JAPON	JSCE-SP 2	≤ al 0.6 Kg/m <sup>3</sup> %	hormigón
BRASIL	NBR 6118	≤ al 0.05%	agua

**Tabla No. 6 Valor crítico de cloruros en hormigones reforzados<sup>24</sup>**

Las divergencias en las cantidades máximas de cloruros admitidas por los distintos códigos aparecen debido a la inexistencia de un límite único de aplicación general. Ello se produce tanto por las diferencias de características de los cementos (su contenido en álcalis y velocidad de hidratación), como por los distintos tipos de acero utilizados (composición química, rugosidad superficial y estado de conservación), así como por las distintas materias potencialmente suministradoras de los cloruros.

En relación a este límite máximo de cloruros es importante mencionar que parte de ellos se puede combinar con las fases alumínicas y ferríticas de los cementos, por lo que los más peligrosos son los que quedan sin combinar o "libres". La proporción cloruros entre libres y cloruros combinados no es constante, ya que está influida por la finura del cemento, su contenido en yeso, la temperatura durante el fraguado y la humedad de los poros del hormigón.

En cuanto a los cloruros que penetran desde el exterior es necesario diferenciar el caso de ambientes marinos de aquellos donde se hace uso de las sales de deshielo, ya que sus proporciones relativas en el exterior del hormigón pueden ser muy diferentes. Así, mientras el agua o ambiente marino contiene una cierta proporción constante de cloruros, en el caso de las sales de deshielo, su proporción exterior será proporcional a la cantidad de sales que se emplean al año debido a la frecuencia y duración de las heladas.

Tres son los aspectos relevantes a tener en cuenta en el caso de los cloruros que penetran desde el exterior:

- El tiempo que tardan en llegar hasta la armadura.
- La proporción que induce la despasivación.
- La velocidad de corrosión que provocan una vez desencadenada la corrosión.

En cuanto al tiempo que tardan los cloruros en llegar a la armadura en una estructura ya construida, lo importante es averiguar a qué profundidad han penetrado en el momento de hacer la inspección, ya que el recubrimiento de hormigón debe ser superior a la profundidad que sean capaces de alcanzar estos iones en el tiempo previsto de vida útil de la estructura.



La velocidad de avance de los cloruros es, en general, una función de la raíz cuadrada del tiempo:

Ya que, en general, tanto los procesos de difusión pura, como los de absorción capilar, siguen una ley potencial.

$$X_{c1} = K_{c1} \sqrt{t} \quad [29]$$

$X_{c1}$  = profundidad alcanzada por una cierta proporción de cloruros.

$t$  = tiempo.

$K_{c1}$  = constante dependiente del hormigón y del medio.

El cálculo riguroso de  $X$  es complejo debido a la multitud de parámetros que influyen (porosidad del hormigón, tipo de cemento, nivel de contaminación exterior, contenido en humedad del hormigón, etc). Una de las expresiones matemáticas que más se emplea para efectuar la predicción de la velocidad de penetración, o para ser ajustada a los perfiles de concentración de cloruros encontrados en las estructuras reales (Figura No.18), es la solución a la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [30]$$

Que se conoce como la "ecuación de la función de error":

$$C_x = C_s (1 - erf) \frac{X_{c1}}{2 \sqrt{D_{ap} t}} \quad [31]$$

$C_x$  = concentración a la distancia  
 $C_s$  = concentración superficial  
 $X_{c1}$  = profundidad alcanzada  
 $D_{ap}$  = coeficiente aparente de difusión  
 $t$  = tiempo

Esta ecuación, aunque se utiliza muy ampliamente, es igualmente reconocida como de limitado uso con fines de predicción, dado el comportamiento no rigurosamente “de Fick” que presenta la penetración de cloruros en el hormigón.

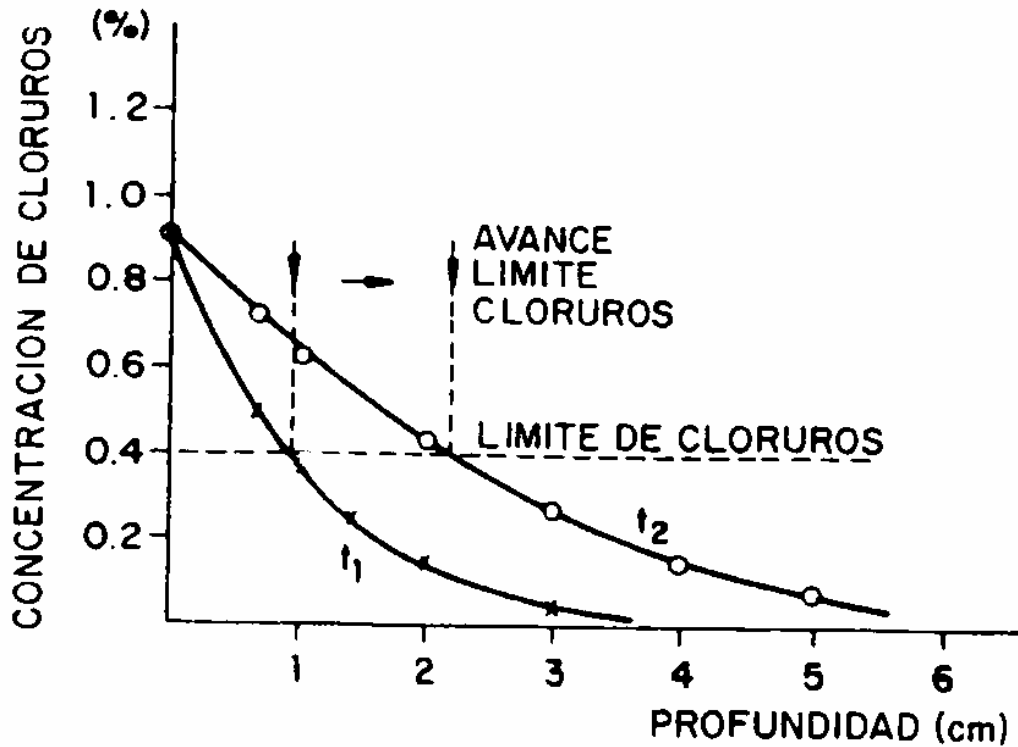
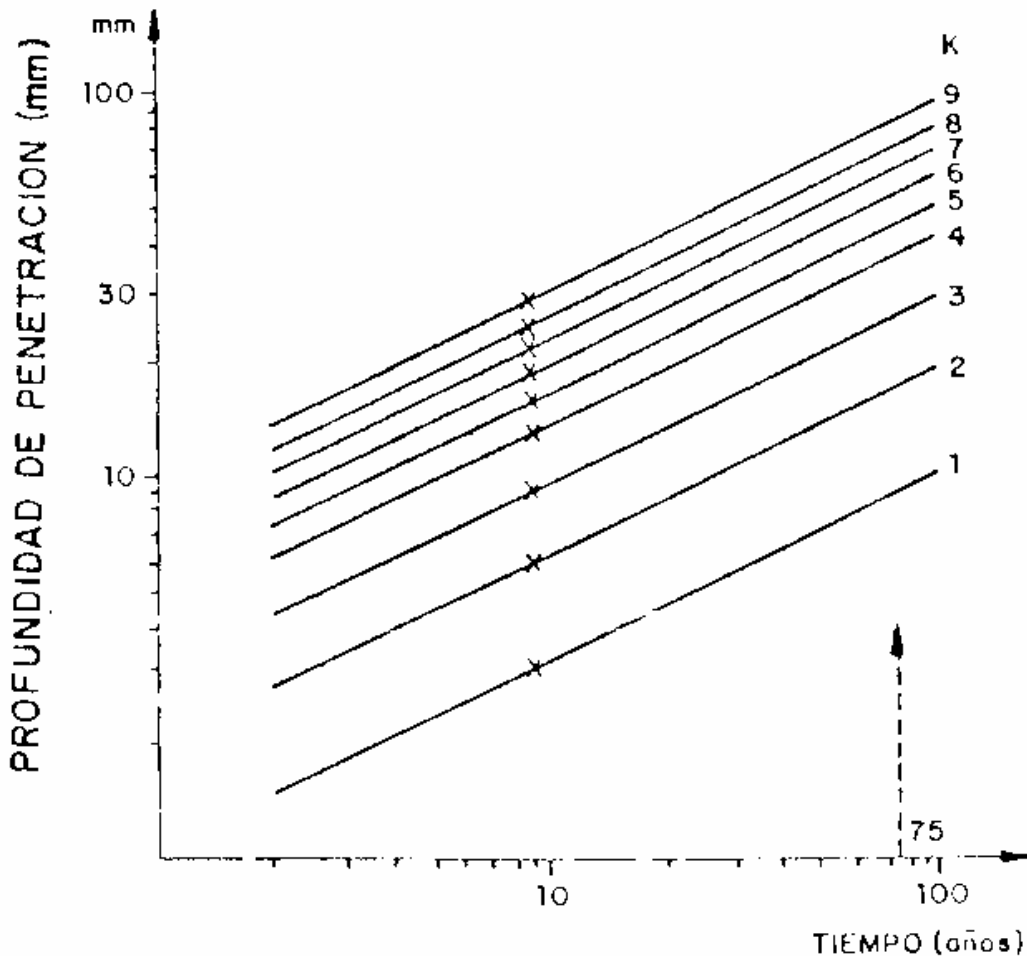


Figura No. 18 Perfil de Concentración de Cloruros en el Hormigón

Con fines prácticos – incluyendo el caso de las sales de deshielo – parece mucho más apropiado el uso de la simple ley de la raíz cuadrada (ecuación 29) ya que engloba de forma aproximada todos los mecanismos posibles.

Así, se puede deducir en la Figura No. 19 que es necesario una constante  $K_{C1}$  entre 3 y 4 mm/año<sup>0.5</sup>, si se quiere asegurar que los cloruros no lleguen a más de 3-4 cm de profundidad en un periodo máximo de 75 años.



**Figura No. 19 Representación doble logarítmica de la ley de la raíz cuadrada del tiempo: el valor de K se manifiesta en líneas paralelas de pendiente 0.5.**

En cuanto al límite para la despasivación, puede ser lógicamente diferente en el concreto endurecido que en el fresco, aunque los códigos no abordan este problema y se considera el mismo límite para las dos circunstancias. Sin embargo, se ha detectado que muchos concretos soportan cantidades muy superiores a este límite sin que las armaduras muestren signo alguno de corrosión. Ello es debido a la influencia de factores como el potencial eléctrico de la armadura (que refleja el contenido en oxígeno entre otras circunstancias) y el pH de la solución de los poros (relación  $Cl^-/OH^-$ ).

Todo ello lleva a la tendencia futura de delimitar una proporción de cloruros que supongan un riesgo estadístico de corrosión de la armadura, en lugar de fijar un valor único para este límite.

## 5 Técnicas electroquímicas para estimar el estado de corrosión del refuerzo

---

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

La estimación del estado de corrosión de la armadura metálica ha sido estudiada colocando muestras en diferentes condiciones de temperatura, concentración salina, intemperismo, etc., conocidas mediante el análisis del estado superficial de las varillas. Estos ensayos requieren periodos prolongados y es indispensable remover la cubierta de concreto de la varilla, siendo una prueba destructiva.

El uso de técnicas electroquímicas se ha presentado como una opción para el estudio del acero de refuerzo embebido en concreto mediante señales eléctricas y el análisis de la respuesta del sistema. La rapidez de medición y sensibilidad son algunas ventajas de las técnicas electroquímicas, además de ser pruebas no destructivas. Las más utilizadas son: medición de potencial ( $E_{corr}$ ), resistencia de polarización ( $R_p$ ), voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Cada una de ellas aporta información acerca de las condiciones de la interfase acero-concreto y con ello del grado de corrosión que se presente en la armadura.

En la norma ASTM C 876-91<sup>45</sup> se marcan intervalos de valores de  $E_{corr}$  que indican la probabilidad de corrosión de la armadura. Diversos autores han encontrado divergencias con el criterio que sigue la norma, mencionando que no es precisa para todas las condiciones de exposición.

La técnica de EIS ha mostrado excelentes resultados en el estudio de la interfase metal-concreto<sup>46-55</sup> siendo útil la información que se obtiene para evaluar el comportamiento del sistema y proponer mecanismos de reacción<sup>56,57</sup>.

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

*El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado*

---

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

Las técnicas electroquímicas, consisten en la aplicación de señales de potencial y el registro de su respuesta en corriente, o bien la aplicación de señales de corriente y el registro de la respuesta en potencial. De las dos maneras, se polariza la interfase, y su respuesta es característica de cada sistema bajo estudio.

A continuación se presenta un resumen de las técnicas electroquímicas empleadas más comúnmente.

La resistencia a la polarización cíclica es la técnica electroquímica más simple y de mayor facilidad de manejo. Aunque la medida de un potencial electroquímico no aporta información cuantitativa sobre la velocidad de corrosión, ofrece indicaciones cuantitativas que pueden complementarse con otros ensayos. El procedimiento para la evaluación de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto está contenido en la Norma ASTM-C-876-91<sup>45</sup>, la cual establece criterios que relacionan al potencial de corrosión y su condición de corrosión, mostrados en la Tabla No. 7.

E <sub>cor</sub> vs ECS (mV)	Probabilidad de corrosión
> -120	10 % que se presente
-120 a -270 mV	zona incierta
<-270 mV	90% que se presente

**Tabla No. 7 Norma ASTM.C-876-91. Criterio de probabilidad de corrosión**

La técnica de Rp se realiza conectando una terminal de un voltímetro, de alta impedancia interna, al acero embebido en concreto y la otra terminal, a un electrodo de referencia. De esta forma se mide un potencial de media celda, como se ilustra en la Figura No. 20.

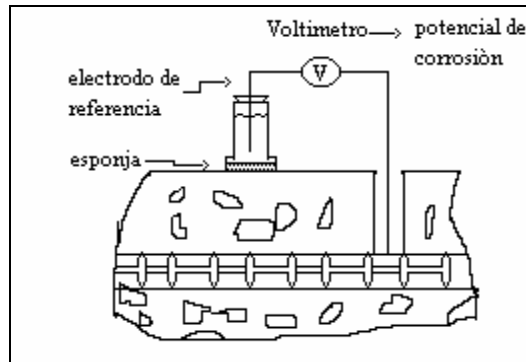


Figura No. 20 Medición de Potencial

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

Stratful<sup>58</sup> probó esta técnica sobre puentes en los Estados Unidos y determinó las correlaciones, mostradas en la Tabla No. 8.

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

Tabla No. 8 Criterio de Stratful para potenciales de corrosión como porcentaje de probabilidad de corrosión

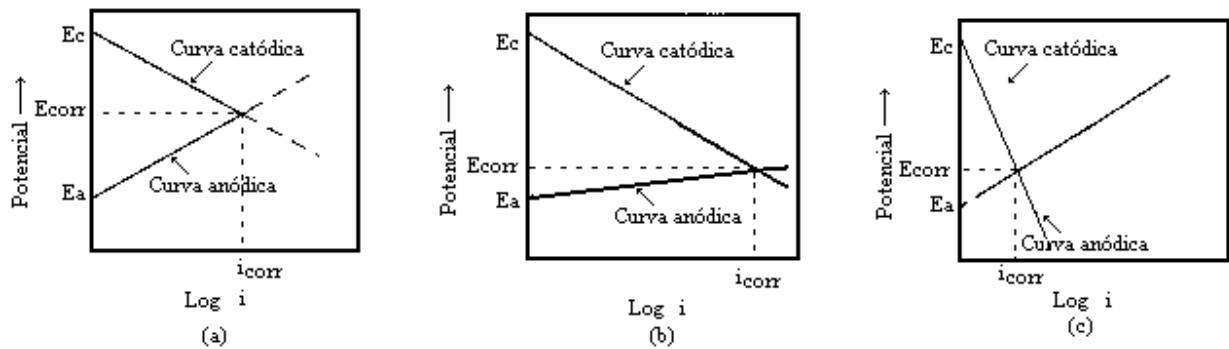
En consecuencia, representó los estados activos y pasivos como sigue:

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

**Tabla No. 9 Potenciales de corrosión como criterio de la condición de la varilla**

Vasie, en 1978<sup>59</sup>, investigó la unidad de potencial de electrodo como un indicador de corrosión. Él observó que el potencial de acero en concreto es influenciado por el contenido de humedad y que éste, con un alto contenido de cloruros, puede ser agresivo o pasivo dependiendo de la cantidad de humedad. Page y Treadaway<sup>60</sup> mencionan que en el caso donde el potencial de corrosión decrece con el tiempo se debe a que puede o no haber ocurrido despasivación, ya que este decremento de potencial puede ser asociado con el rompimiento de la capa pasiva o de la restricción progresiva de suministro de oxígeno a la superficie del acero. Wheat y Eliezer<sup>61</sup> reportan que debido a la variación inherente en permeabilidad de un espécimen de concreto reforzado a otro, no puede ser asumido que éstos, al ser expuestos a una solución salina por un largo periodo tenderán, con el tiempo, a potenciales más negativos. Rengaswami et al.<sup>62</sup> mencionan que la medición de potenciales es limitada al contenido de humedad en el concreto, indicando que en condiciones de inmersión los potenciales no son totalmente confiables. En un estudio de 5 años con pruebas de laboratorio y de campo, Dhir et al.<sup>63</sup> encontraron una buena correlación entre los valores de potencial de corrosión y la velocidad de corrosión.

El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) es el estado estacionario en el cual se igualan las velocidades de reacción de oxidación (anódica) y de reducción (catódica). Un diagrama de Evans se ilustra en la Figura 21, mostrando que en el cruce de las líneas anódica y catódica se obtiene el  $E_{corr}$  y la corriente de intercambio o de corrosión ( $I_{corr}$ ).



**Figura No. 21 Diagramas de Evans**

Si se toma un sistema como el de la Figura No. 21, en (a) se encuentra en su condición de estado estacionario. En (b), el valor de  $E_{corr}$  ha disminuido, debido a una depolarización catódica; como consecuencia, su  $i_{corr}$  se ve incrementada significativamente. Para (c), El  $E_{corr}$  alcanza el mismo valor que en (b), pero su  $i_{corr}$  decrece y con ello la velocidad de corrosión, debido a una modificación en su línea anódica.

En la Figura No. 21, se aprecia que un cambio de  $E_{corr}$  no es suficiente para determinar si la velocidad de corrosión aumenta o disminuye, ya que el  $E_{corr}$  es un parámetro termodinámico que resulta útil para predecir la estabilidad de especies, pero tiene la gran limitación en cuanto a la cinética de los procesos de corrosión.

En el caso de los  $E_{corr}$  medidos a varillas de acero embebidas en concreto, aunque se tienen reportados intervalos de valores que aproximan al estado superficial del acero (ASTM), es recomendable tomarlos con reserva, porque pueden conducir a juicios equivocados<sup>91</sup>. Aparte de la medición de  $E_{corr}$ , debe contarse con la profundidad de carbonatación, concentración de cloruros y condiciones de servicio, para elaborar un diagnóstico más confiable. En la Figura No. 20 se observa que el  $E_{corr}$  es puntual, por lo que debe registrarse con precisión el sitio de medición. La lectura que se toma es particular y no se excluye que en las inmediaciones el valor del potencial cambie bruscamente.

En la resistencia a la polarización se aplican sobrepotenciales de  $\pm 10$  a  $30$  mV, esta técnica es ampliamente utilizada por su rapidez y la ventaja de que prácticamente no perturba al sistema por estar muy cercano al  $E_{corr}$  (Figura No. 22).



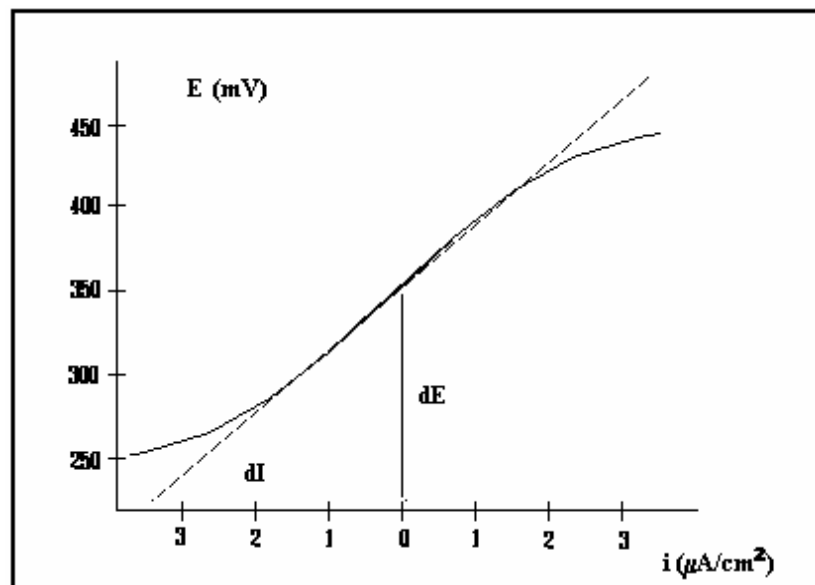
La pendiente de la curva es la medida directa de la resistencia que ofrece la interfase metal solución al paso de la corriente. Con el valor obtenido se calcula la corriente de corrosión mediante la relación:

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

- $I_{cor}$  = Corriente de corrosión en el sistema.  
 $B$  = Relación de las pendientes de Tafel anódica y catódica  
 $R_p$  = Resistencia de polarización.

Para el caso de varillas de refuerzo en concreto se toma  $B = 0.026$  V para la condición pasiva y  $B = 0.052$  V para varillas activas<sup>64-67</sup>.  $R_p$  es la pendiente de la línea que se obtiene al polarizar el sistema con sobre potenciales de 10 a 25 mV.

Con la ecuación de Faraday y la  $I_{corr}$  calculada se obtiene la cantidad de material que se pierde por causa de corrosión.



**Figura No. 22 Gráfica de Resistencia de Polarización**

En estudios de corrosión sobre la varilla embebida en concreto, Hope et al.<sup>68</sup> discutieron sobre los ensayos con corriente alterna y directa utilizando  $R_p$ . Encontraron varias ventajas de la Espectroscopía de Impedancia Eléctrica (EIS), pero resaltaron la rapidez y sencillez de la  $R_p$ .

McKenzie<sup>69</sup> en su revisión acerca de técnicas para calcular la velocidad de corrosión de la varilla inmersa en concreto, recomienda la  $R_p$ , comentando su limitación en casos de alta resistividad en la masa del concreto. Eden et al.<sup>70</sup> mencionaron la conveniencia de utilizar  $R_p$  para mediciones de campo con un “aro de guardia” que confina la señal eléctrica permitiendo ajustar el área de la varilla en condiciones reales. Esta es una gran aportación dado que se llevan a cabo estimaciones en obra.

Rodríguez-Marinoba et al.<sup>71</sup> probaron disoluciones simuladas y diversas técnicas mostrando la versatilidad del  $R_p$ . Gowers et al.<sup>65</sup> realizaron mapeos de  $R_p$  en obras obteniendo resultados limitados, debido a la resistencia óhmica del concreto.

Beavers et al.<sup>72</sup> y Sagüés<sup>73</sup> hicieron revisiones acerca de técnicas electroquímicas y concluyeron que  $R_p$  es la más fácil de llevar a condiciones de servicio.

Avila et al.<sup>74</sup> en su investigación mostraron el efecto de la condición superficial al inicio de los experimentos sobre la velocidad de corrosión de la varilla, utilizando  $R_p$  y medición de potenciales.

Baronio y colaboradores<sup>75,76</sup>, sometieron probetas en condiciones de niebla salina, secado, inmersión permanente y nuevamente secado. El seguimiento con potenciales y  $R_p$  mostró comportamientos que permitieron caracterizar concretos normales y ligeros. En un estudio similar, González<sup>77</sup> ensayó al  $\text{NO}_2^-$  como inhibidor midiendo su eficiencia con mediciones de  $E_{\text{corr}}$  y  $R_p$ .

Con base en estudios profundos de electroquímica y electrónica, se han construido equipos para la medición de  $R_p$  en campo. Destaca el GECORR, desarrollado en España por el grupo de la Dra. Carmen Andrade. Este dispositivo ha sido probado con resultados convincentes, concordantes con las condiciones reales de varillas estudiadas<sup>78-81</sup>.

### ***Extrapolación de Tafel.***

Es una polarización de alto campo, en la que se aplican sobrepotenciales de 250 a 300 mV tanto en sentido catódico, como anódico. La Figura No 23 muestra una curva de polarización, con la extrapolación al potencial de corrosión.

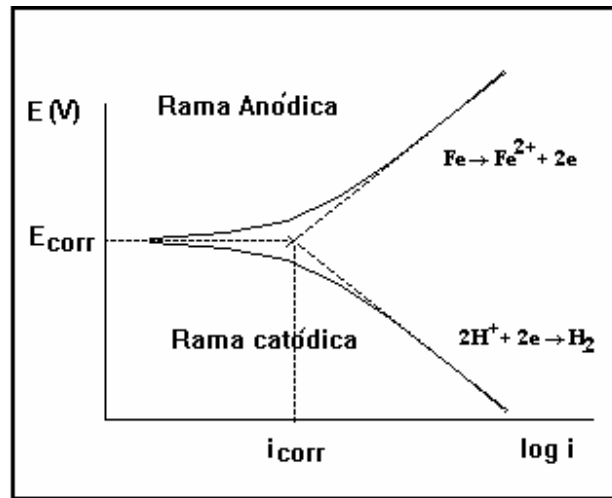


Figura No. 23 Curva de extrapolación de Tafel

Con esta técnica se obtiene la  $i_{corr}$  por la extrapolación de las regiones catódica y anódica en el potencial de corrosión. Además, es posible calcular las pendientes de Tafel, que son parámetros cinéticos útiles en el cálculo de la  $i_{corr}$  con  $R_p$ .

El principal inconveniente de la extrapolación de Tafel es que desplaza a la interfase de sus condiciones naturales, con la posibilidad de que no sea restablecido el estado estacionario inicial, o que tarde mucho tiempo. Tiene además como limitación que no es aplicable a sistemas pasivos, en los cuales la rama anódica describe una tendencia a mantener o reducir la salida de corriente a medida que se incrementa el potencial, haciendo imposible la extrapolación. Es poco aplicada para estudios de corrosión en concreto.

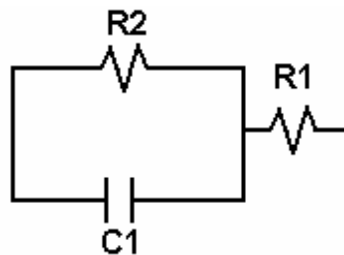
### ***Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).***

Es una técnica en corriente alterna, con la ventaja de cubrir varios órdenes de magnitud en frecuencia (desde MHz hasta  $\mu$ Hz). Al variar la frecuencia de una señal senoidal de potencial, la corriente circula por la interfase. Haciendo la analogía del circuito eléctrico, el flujo de corriente pasa a través de los diferentes elementos del circuito, que tienen una respuesta en impedancia (Z) y ángulo de fase ( $\theta$ ) característicos.

La técnica de impedancia es una herramienta poderosa que ha mostrado ser útil en sistemas donde otras técnicas han tenido limitaciones. El uso de la impedancia en corriente alterna ya se conocía y aplicaba en el área de ingeniería eléctrica. Se comenzó a utilizar para el estudio y caracterización de materiales, en la década de los '70, y alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes.

En el principio su uso estuvo muy limitado debido a lo tedioso que era la recolección y tratamiento de la información, que se llevaba a cabo de manera manual y se trazaban las gráficas en papel polar. Este problema fue superado con el avance de los sistemas computarizados que facilitan la captura y organización de los datos obtenidos.

Un circuito eléctrico equivalente es una aproximación a elementos eléctricos de los componentes de la interfase, como se muestra en la Figura No. 24. La R1 representa la resistencia del electrolito ( $R_e$ ); R2 es la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) y C1 es la doble capa compacta en los límites de las fases. La corriente circulará por los elementos que presenten menor resistencia, y por lo tanto, originen una menor caída de potencial. Si la corriente circula por R2, se dice que es un sistema resistivo y por lo tanto la interfase estará activa, es decir, su resistencia a la transferencia de carga será pequeña, permitiendo el paso de corriente. Cuando R2 adquiere valores elevados, la corriente circulará por el capacitor, dando origen a la llamada corriente capacitiva, en la cual se tiene acumulación de carga en ambos lados del capacitor, pero no existe una transferencia de carga en la interfase. En este caso, se habla de una interfase pasiva, en consecuencia, de baja velocidad de corrosión.



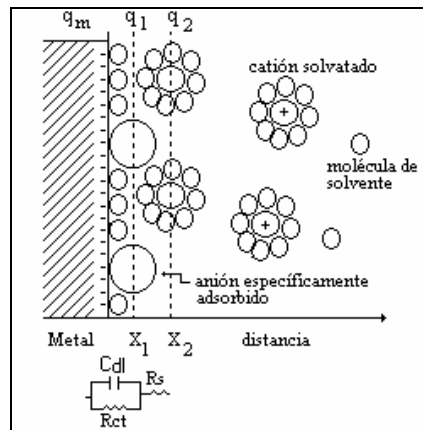
**Figura No. 24 Circuito eléctrico equivalente de la interfase electrificada**

Se conoce como polarización de una interfase al cambio de potencial que experimenta inducido por un paso de corriente. De aquí que se les denomine curvas de polarización a los gráficos obtenidos de algunos ensayos electroquímicos.

En el caso de concreto, la resistividad ( $R_1$ ) es considerable, en ocasiones del orden de  $k\Omega \cdot \text{cm}$ , por lo que puede interferir en la respuesta de la interfase acero-concreto y proporcionar una lectura incorrecta. Es por esto que la medición de  $R_p$  debe hacerse con compensación óhmica, que estime la resistividad del concreto ( $R_1$ ) y permita un cálculo de la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) más certero.

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

En el caso, más simple, la zona compacta tiene similitud con un capacitor ( $C_{dl}$ ); el electrolito (zona difusa) a una resistencia al paso de corriente y a la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) la resistencia característica de un metal (Figura No. 25).



**Figura No. 25 Similitud de la interfase electrificada y un circuito eléctrico equivalente**

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

Siguiendo la ley de Ohm:

$$R = V/I \quad [32]$$

En corriente alterna

$$Z = V(\omega)/I(\omega) \quad [33]$$

$Z$  es la impedancia del circuito,  $V(\omega)$  es el potencial como función de la frecuencia y la  $I(\omega)$  es la corriente como función de la frecuencia

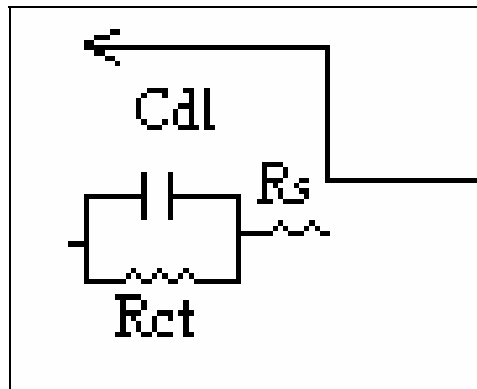
Cuando se aplica una señal de voltaje en corriente alterna, se obtiene una respuesta en corriente de acuerdo a las ecuaciones:

$$V = V_{\max} \sin \omega t \quad [34]$$

$$I = I_{\max} \sin (\omega t + \theta) \quad [35]$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de fase y es muy útil para aproximar las características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias.

Cuando se aplica un voltaje, la señal circula a través de la resistencia del electrolito ( $R_s$ ) y del capacitor  $C_{dl}$ , y se registra la  $R_{tc}$ . El ángulo de fase toma valores cercanos a cero e indica que la  $Z$  (impedancia) medida corresponde a una resistencia; al disminuir la frecuencia, el capacitor tarda más en permitir el flujo de corriente y tendrá una caída de potencial. Si esa caída de potencial es menor que la  $R_{tc}$  (resistencia a la transferencia de carga), la corriente circulará por el capacitor iniciándose un decremento el ángulo de la fase. Al continuar disminuyendo la frecuencia, la pérdida de potencial será mayor en el capacitor y llegará el momento en que compita con la  $R_{tc}$ ; a estos valores de frecuencia, el ángulo de fase alcanza un máximo y toma valores menos negativos. (Figura 26)



**Figura No. 26 Circuito de una interfase electrificada**

Con estos principios y análisis de respuesta a una señal de corriente alterna, investigadores de diversas partes del mundo han elaborado modelos para explicar el fenómeno de corrosión en diferentes sistemas, como en recubrimientos orgánicos (pinturas)<sup>82,83</sup> y corrosión en concreto<sup>46-57</sup>.

John et al.<sup>47</sup> realizaron estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica en muestras de concreto reforzado en agua de mar y agua destilada. Con esta experimentación de mostraron las ventajas y potencialidades de la técnica con respecto al uso de corriente directa. Proposieron un circuito equivalente que asigna elementos eléctricos como resistencias y capacitores a elementos físicos del concreto como lo son las interfases óxido-concreto y acero-concreto e indicaron la diferencia en los diagramas para casos en que se tenga la varilla activa o pasiva mediante la interpretación de los diagramas de Nyquist.

Hope et al.<sup>84</sup> en sus estudios encontraron resultados similares y mencionaron la aproximación a un mecanismo de difusión en bajas frecuencias, en que aparece una región lineal en el diagrama de Nyquist, que forma un ángulo de 45°.

Wenger et al.<sup>48</sup>, Sagoe-Crentsil et al.<sup>50</sup>, Avila et al.<sup>74</sup>, Andrade et al.<sup>52</sup>, Matsuoka et al.<sup>49</sup> usaron muestras de mortero para sus estudios, como una aproximación a piezas de concreto, probando además geometrías cilíndricas y prismáticas. Los intervalos de frecuencias utilizados van desde 0.1 mHz hasta 10 kHz<sup>48</sup>, encontrándose que de 10 kHz a 10 mHz son las frecuencias en las cuales es posible caracterizar a la interfase acero-concreto<sup>50,72,84</sup>.

El circuito propuesto por John et al.<sup>47</sup> (Figura No. 27) ha sido modificado por diferentes investigadores que proponen un mayor ajuste a la información experimental, aunque se continúa considerando los elementos básicos lineales: resistencias y capacitores acomodados de distinta forma.

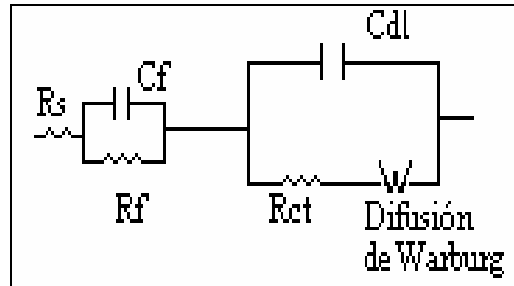


Figura No. 27 Modelo propuesto por John et al<sup>47</sup>

Wenger et al.<sup>48</sup>, Figura No. 28, proponen otra constante de tiempo ( $R_oC_o$ ), como respuesta de una reacción intermedia o absorción superficial de alguna especie, esto no es observado en sistemas pasivos.

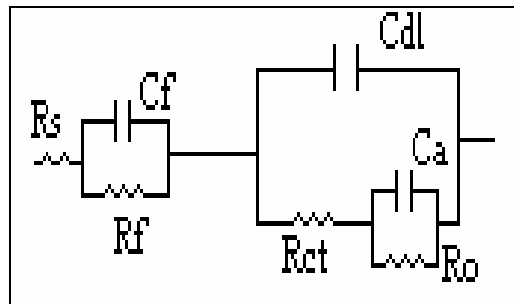


Figura No. 28 Modelo de Wenger et al<sup>48</sup>

Newton y Sykes<sup>85</sup> proponen un circuito con una relajación en alta frecuencia en el concreto ( $R_cC_c$ ), y mencionan que no es necesario el término de difusión durante la pasividad (Figura No. 29).



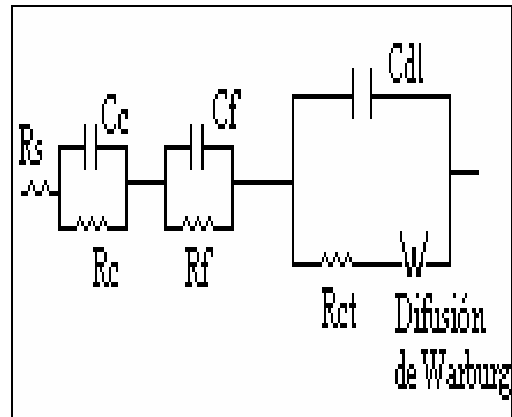


Figura No. 29 Modelo de Newton y Sykes

Sagoe-Crentsil et al.<sup>50</sup> y John et al.<sup>47</sup> (Figura No. 30) hacen patente que a elevadas frecuencias la matriz de concreto presenta una constante de tiempo y la incorporan a su modelo; lo nombran: resistencia y capacitancia de la matriz de concreto.

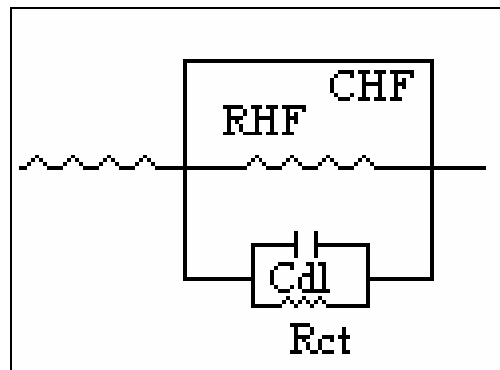


Figura No. 30 Modelo de Sagoe-Crentsil et al.<sup>50</sup>

Feliú et al.<sup>86</sup>, Figura No. 31, utilizan una combinación en paralelo diferente, incorporando efectos dieléctricos en alta frecuencia en la masa de concreto.

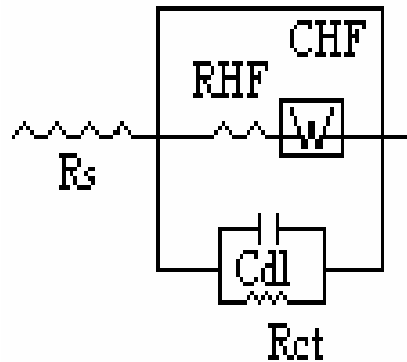


Figura No. 31 Modelo de Feliú et al<sup>86</sup>

Los modelos eléctricos propuestos, se ajustan mediante cálculos matemáticos, buscando aproximar los elementos eléctricos asignados por el modelo a los diferentes elementos del concreto. En este contexto se han desarrollado metodologías para el análisis de circuitos equivalentes. Un paquete comercial que procesa información experimental y ajusta valores para la  $R_{tc}$  fue elaborado por Boukamp (EQIVCRT)<sup>87</sup>,. Este paquete se combinó con el método Monte Carlo y evaluó los valores de los componentes de un circuito equivalente de resultados experimentales. Un paquete más reciente es el Zview<sup>88</sup>, que realiza ajustes y simulaciones de circuitos eléctricos y es muy sencillo de utilizar.

También han surgido controversias con respecto al uso de paquetes de computación opcionales. Vilche<sup>89</sup> mencionó que cada centro debe desarrollar su propio método de cálculo como condición de formación académica e investigación. Hace notar la posibilidad de graves errores en la interpretación de circuitos equivalentes.

McDonald<sup>90</sup> resalta la importancia de tocar aspectos electroquímicos y mecanísticos y lo contraproducente que puede llegar a ser simular sin estudiar previamente un proceso de corrosión.



## **6 Conclusiones**

---

El deterioro por corrosión de las estructuras de concreto armado es de gran magnitud debido a su impacto económico, por lo cual es importante conocer las causas de su origen y desarrollo para controlarlo a fin de prolongar la vida útil de las obras civiles.

Las técnicas electroquímicas aportan información valiosa para estimar el grado de avance de la corrosión en la varilla embebida en concreto, con lo que es posible realizar diagnósticos confiables que permitan tomar medidas adecuadas para la protección y mantenimiento pertinentes de estructuras de concreto armado.

La influencia del medio ambiente en el deterioro del concreto es fundamental, siendo característica para medios marino, urbano y rural. Es por esta razón que el concreto debe ser diseñado con los requerimientos específicos de servicio para cada estructura de acuerdo al sitio en que sea construida.

Es conveniente introducir como rutina de inspección el seguimiento del proceso de corrosión de las varillas embebidas en concreto por técnicas electroquímicas en obras civiles y promover su normatividad.



## **7 Referencias Bibliográficas**

---

- 1 E. F. Gundaker, "Corrosion monitoring and protection for infrastructure projects", 2<sup>nd</sup> Latin American Region Corrosion Congress, NACE, 1996.
- 2 R. J. Kessler, R. G. Powers and I. R. Lasa, "Cathodic Protection Using Zinc Sheet Anodes and an Ion Conductive Gel Adhesive", NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 234.
- 3 D. A. Whiting, M. A. Nagi and J. P. Broomfield, "Laboratory Evaluation of Sacrificial Anode Materials for Cathodic Protection of Reinforced Concrete Bridges", Corrosion, V. 52, No. 6, 1996, pp. 472-479.
- 4 W. H. Hart, "Analytical Evaluation of Sacrificial Anode Cathodic Protection systems for Steel in Concrete", NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 252.
- 5 M. Funahashi, S. F. Daily, W. T. Young, "Performance of Newly Developed Sprayed Anode Cathodic Protection System", NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 254.
- 6 O. Rincón, M. A. Sánchez y D. Contreras, "A study of Practical Cases of Steel Corrosion in Reinforced Concrete. Causes and Solutions", Materials Performance, No. 8, 1991, pp. 42-45.
- 7 C. M. Bermúdez, L. O. Aguirre, C. Vásquez y H. Castillo, "Protección Catódica del Concreto en ambientes Salinos Utilizando Ánodo de Sacrificio de Aluminio", 2<sup>nd</sup> Latin American Region Corrosion Congress, 1996, No. LA 96006.
- 8 R. Brousseau, B. Baldock, G. Pye and Ping Gu, "Sacrificial Cathodic Protection of a Concrete Overpass Using Metallized Zinc", Materials Performance, V. 35, No. 9, 1996, pp.18-21.
- 9 R. Brousseau, B. Baldock, G. Pye and Ping Gu, "Sacrificial Cathodic Protection of a Concrete Overpass Using Metallized Zinc : Latst Update", NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 239, 1997.
- 10 R. G. Holcomb, C. B. Cryer, "Cost of Impressed Current Cathodic Protection for Coastal Oregon Bridges", Materials Performance, V. 37, No. 9, 1998, pp. 22-26.

- 11 R. Brousseau, M. Arnott and B. Baldock, "Improving the Adhesion of Zinc Coatings Used to Metallize Concrete", *Materials Performance*, V. 33, No. 1 1994, pp.40-42.
- 12 S. J. Bullard, B. S. Covino Jr. and G. E. McGill, "Bond Strength of Thermal-Sprayed Zinc on concrete During Early Electrochemical Aging", *NACE Corrosion Congress '97*, Paper No. 232, 1997.
- 13 B. S. Covino, Jr, S. J. Bullard, G. R. Holcomb, S. D. Cramer, G. E. Mc Gill and C. B. Cryer, "Bond Strength of Electrochemically Aged Arc-Sprayed Zinc Coatings on Concrete", *Corrosion*, V. 53, No. 5, 1997, pp. 399-411.
- 14 Sagüés and R. G. Powers, "Sprayed-Zinc Sacrificial Anode for Reinforced Concrete in Marine Service", *NACE Corrosion Congress '95*, Paper 515.
- 15 S. Covino, G. R. Holcomb, S. J. Bullard, J. H. Russell, S. D. Cramer, J. E. Bennett and H. M. Laylor, "Electrochemical Aging of Humectant : Treated Thermal-Sprayed Zinc Anodes for Cathodic Protection", *NACE Corrosion Congress '99*, Paper 548.
- 17 Aldaz, Antonio. *Electroquímica*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Encuadernación Elva, S.A., Madrid, España, 1987.
- 18 *Metals Handbook*, Niht Edition, Vol 13, 1993.
- 19 Summers, D., *Manual de Química*, Grupo Editorial Iberoamericano, México, 1983.
- 20 Pourbaix, M. "Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25°C" Edit. Gauthiers-Villars, Paris 1963.
- 21 *Corrosion Basic, An Introduction*, National Association of Corrosion Engineers (NACE), USA, 1984, p.p 23, 40, 41.
- 22 IMCYC, "Properties of Concrete", Third Edition, 1992.
- 23 ASTM C 150.

- 24 Bogue R.H., Lerch W. "Hydration of Portland cement compounds" Industrial and engineering chemistry V. 26, N°8, 1933.
- 25 Cytel, "Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado". Brasil, 1997.
- 26 Lea, F. M. "The chemistry of cement and concrete". Chemical Publishing Company, 3a. Edición, New York, 1971.
- 27 Tuutti, K. "Corrosion of steel in concrete". Report 4.82, The Swedish Cement and Concrete Association, Stockholm, 1982.
- 28 Kobayashi, K. And Uno, Y. "Influence of alkali on carbonation of concrete. Part I. Preliminary tests with mortar specimens". Cement and Concrete Research. Vol. 19, 1989, pp. 821-826.
- 29 Fattuhi, N. "Concrete carbonation as influenced by curing regime". Cement and Concrete Research. V. 18, pp. 426-430, 1988.
- 30 Ho, D. and Lewis, R. "Carbonation of concrete and its prediction". Cement and Concrete Research. V. 17, pp. 489-504, 1987.
- 31 Suzuki, K, Nishikawa, T. and Ito, S. "Formation and carbonation of C-S-H in water". Cement and Concrete Research. V. 15, pp. 213-224, 1985.
- 32 Blenkinsop, R., Currell, B., Midgley, H and Parsonage, J. "The carbonation of high alumina cement, Part I". Cement and Concrete Research. V. 15, pp. 276-284, 1985.
- 33 Blenkinsop, R., Currell, B., Midgley, H and Parsonage, J. "The carbonation of high alumina cement, Part II". Cement and Concrete Research. V. 15, pp. 385-390, 1985.
- 34 Alcocer, I. "Carbonatación en estructuras de concreto". Tesis, UNAM, 1994.
- 35 34.- Rodríguez, A. "Carbonatación en concreto armado: efecto del medio de curado y exposición en diferentes ambientes en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo". Tesis, UNAM, 1995.



- 36 Rodríguez, O. "Degradación de estructuras de concreto en edificios de Ciudad Universitaria". Tesis, UNAM, 1996.
- 37 Alonso, M., Andrade, C. and González, J. A. "Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types". Cement and Concrete Research, V. 8, pp. 687-698, 1988.
- 38 González, J.A., Andrade, C. and Escudero, M. L. "Corrosión de las armaduras por carbonatación del hormigón". Rev. Iber. Corros. y Prot., Vol. XV, No. 4, 1984.
- 39 Hernández-Duque G., Carpio, J., Martínez L., Pérez, T. "Severe Corrosion of a Gulf of Mexico Bridge". Materials Performance, V. 32, No. 12, 1994.
- 40 Castro P. "Difusión y corrosión por iones cloruro en concreto reforzado" Tesis doctoral, UNAM, 1995.
- 41 Alonso, M., Andrade, C. and González, J. A. "Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types". Cement and Concrete Research, V. 8, pp. 687-698, 1988.
- 42 Molina, A., Andrade, C., Alonso, M., González, J.A. "Factores controlantes de la velocidad de corrosión de las armaduras embebidas en morteros de cemento". Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia, Vol 8, No. 2, 1985.
- 43 Buenfeld, N. R. and Newman, J. B., Cement and concrete Research, Vol. 16, pp. 511-524, 1986.
- 44 McKenzie, S. G. "Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete". Corrosion Prevention and Control, pp. 11-17, 1987.
- 45 Hansson, I. L. and Hansson, C. M. "Electrical resistivity measurements of Portland cement based materials". Cement and Concrete Research. Vol. 13, pp. 675-683, 1983.
- 46 ASTM-C-876-91. "Standard Test Method for Half Cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete", Philadelphia, U.S.A., 1992.

- 47 Hladki, K., Callow, L. M. and Dawson, J. L. "Corrosion rates from impedance measurements : an introduction". British Corrosion Journal, Vol. 15, No. 1, pp. 20-25, 1980.
- 48 John, D., Searson, P. C. and Dawson, J. L. "Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions". British Corrosion Journal, Vol. 16, No. 2, pp. 102-106, 1981.
- 49 Wenger, F., Galland, J. and Lemoine, L. "Application of electrochemical impedance measurements to the monitoring of corrosion of reinforced concrete structures in marine environment". EUROCOR '87, Karlsruhe, Germany, 1987.
- 50 Matsuoka, K., Kihira, H. and Murata, T. "Monitoring of corrosion of reinforcing bar in concrete". Proceedings of the Corrosion/87. Symposium on corrosion of metals in concrete. NACE UNIT committee T-3K.
- 51 Sagoe-Crentsil, K. K., Glasser. F. P. and Irvine J. T. " Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy" . British Corrosion Journal Vol. 27, No. 2, pp. 113-118, 1992.
- 52 Hachini, L., Fiaud, C., Triki, E. and Raharinaivo, A. "Characterisation of steel/concrete inter-phase by electrochemical impedance spectroscopy " British Corrosion Journal, 29, (2), pp. 122-127,1994.
- 53 Andrade, C., Soler, L., Alonso, C., Nóvoa, X. and Keddani, M. "The importance of geometrical considerations in the measurements of steel corrosion in concrete by means of AC impedance". Corrosion Science, Vol. 37, No. 12, pp. 2013-2023, 1995.
- 54 Jafar, M, I, Dawson, J, L, And John, G, D, Electrochemical impedance and harmonic analysis measurements on steel in concrete" Electrochemical impedance : Analisis and Interpretation, ASTM STP 1188, J, R, Scully, D, C, Silverman and M, W. Kending, Eds, American Society for testing and materials, Philadelphia, pp, 384-403, 1993.
- 55 Hachini, L. D., Triki, E., Grandet, J. and Raharinaivo, A. "Comparing the steel-concrete inter-phase state and its electrochemical impedance", Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 2, pp. 253-266, 1996.

- 56 Keddani, M., Nòvoa, X. R., Soler, L., Andrade, C. and Takenouti, H. "An equivalent electrical circuit of macrocell activity in facing electrodes embedded in cement mortar", *Corrosion Science*, Vol 36, No. 7, pp. 1155-1166, 1994.
- 57 Andrade, C., Soler, L. and Nòvoa, X. R. "Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete", *Materials Science Forum*, Vols. 192-194, Trans Tech Publications, Switzerland, pp. 843-856, 1995.
- 58 Andrade, C., Merino, P. Nòvoa, X. R., Pérez, M. C. And Soler, L. "Passivation of reinforcing steel in concrete", *Materials Science Forum*, Vols. 192-194, Trans Tech Publications, Switzerland, pp. 891-898, 1995.
- 59 Stratful, R. F. *American Highway Research. Record*, No. 433, 12, 1993.
- 60 Vassie, P. R. *Transport and Road Research Laboratory*, Report 953, 1978.
- 61 Page, C. I. and Treadaway, K. W. "Aspects of electrochemistry of steel in concrete" *Nature*, Vol. 297, No. 13, pp. 109-118, 1982.
- 62 Wheat H. G. and Eliezer, Z. "Some Electrochemical Aspects of Corrosion of Steel in Concrete". *Corrosion NACE*, Vol. 41, No. 11, pp. 640-645, 1985.
- 63 Rengaswamy, N. S., Balasubramanian, T. M., Saraswati, N. and Saraswathi, R. "Monitoring of reinforcement corrosion by potential measurements". *Ferrocement Corrosion, Proceedings of the International Correspondance Symposium*, Bangkok, Thailandia, pp. 31-52, 1987.
- 64 Dhir, R. K., Jones, M. R. and McCarthy, M. J. "Quantifying chloride-induced corrosion from half-cell potential". *Cement and Concrete Research*. Vol. 23, pp. 1443-1454, 1993.
- 65 González, J. A., Ramírez, E., Bautista, A and Feliú, S. "The behavior of pre-rusted steel in concrete". *Cement and Concrete Research*, Vol 26, No. 3, pp. 501-511, 1996.
- 66 Gowers, K. R. and Millard, S. G. "On-site linear polarization resistance mapping of reinforced concrete structures". *Corrosion Science*, Vol. 35, Nos. 5-8, pp. 1593-1600, 1993.

- 67 Mangat, P. S. and Molloy, B. T. "Factors influencing chloride corrosion of reinforcement in concrete". *Materials and Structures*, Vol 25, pp. 404-411, 1992.
- 68 Andrade, C., Maribona, I. R., Feliú, S. Jr. González, J. A. and Feliú, S. "The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements.". *Corrosion Science*, Vol. 33 No. 2, pp. 237-249, 1992.
- 69 Hope, B. B., Page, J. A. and Ip, A. K. "Corrosion of steel in concrete". *Cement and Concrete Research*, V16, pp 771-781, 1986.
- 70 McKenzie, S. G. "Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete". *Corrosion Prevention and Control*, pp. 11-17, 1987.
- 71 Eden, D. A., John, D. G., Dawson, J. L. and Langford, P. E. "Corrosion measurements on reinforcing steel and monitoring of concrete structures". *Corrosion* 87, Paper, No. 136, 1987.
- 72 Rodríguez-Maribona, I., Carpio, J. J. and Raharinaivo, A. "Electrochemical behavior of concrete reinforcing steel under cathodic polarization : comparison of some test procedures". *Materials Structure / Matériaux et Constructions* ,Vol. 24 pp. 100-105, 1991.
- 73 Beavers, J. A., Thompson, N. G. and Silverman, D. C. "Corrosion engineering applications of electrochemical techniques : Laboratory testing". *Corrosion* 93, NACE, Paper No. 348.
- 74 Sagüés, A. "Corrosion measurement techniques for steel in concrete". *Corrosion* 93, NACE, Paper No. 353.
- 75 Avila-Mendoza, J., Cano, U. and Flores, J.M, "Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete", *Corrosion* Vol. 50, No. 11, 1994.

- 76 Baronio, G., Berra, M., Bertolini, L. and Pastore, T. "Steel corrosion monitoring in normal and total-lightweigh cocconcretes exposed to chloride and sulphate solutions. Part I : Potential measurements" Cement and Concrete Research V. 26, N°5, pp. 683-689, 1996.
- 77 Baronio, G., Berra, M., Bertolini, L. and Pastore, T. "Steel corrosion monitoring in normal and total-lightweigh cocconcretes exposed to chloride and sulphate solutions. Part II : Polarization Resistance Measurements". Cement and Concrete Research V. 26, n°5, pp. 691-696, 1996.
- 78 González, J. A. Cement and Concrete Research, V. 26, No. 3, pp. 501-511, 1996.
- 79 Feliú, S, González, J. A., Feliú, S. Jr. And Andrade, C. "Confinement of the electrical signal for in situ measurements of poalrization resistance in reinforced concrete". ACI Materials Journal, pp. 457-460, 1990.
- 80 Ortega, L., García, M. and Rodríguez, J. "Aplicabilidad de la medida de la velocidad de corrosión de las armaduras en la auscultación de forjados construidos con cemento aluminoso". Informes de la Construcción, Vol. 44, No. 422, 1992.
- 81 Feliú, S., González, J. A., and Andrade, C. "Errors in the site measurements of rebar corrosion rate due to a lack of confinement". Symposium, on the Rehabilitation of Concrete Bridges Exposed to Aggressive Environment , Minnesota USA, 1993.
- 82 Broomfield, J. P., Rodríguez, J., Ortega, L. M, García, A. "Corrosion rate and life prediction for reinforced concrete structures". Structural faults and Repairs Symposium, Edinburgh, Scotland, 1993.
- 83 Walter, G. W.. "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals". Corrosion Science, Vol. 26, no. 9, pp. 681-703, 1986.
- 84 Mansfeld, F., Shih, H., Greene, H. and Tsai, C. "Analysis of EIS data for common corrosion processes". ASTM STP 1188. Pp. 37-53, 1993.
- 85 Hope, B., Page, J. A. and Ip, A. "Corrosion rates of steel in concrete". Cement and Concrete Research, Vol. 16, pp. 771-781, 1986.

- 86 Newton C.J. and Sikes, J.M., Corrosion Science, Vol. 28, p.p. 1051, 1988.
- 87 Feliú, S., González, J. A., and Andrade, C. Corrosion Science, Vol. pp. 961-970, 1986.
- 88 Boukamp, B. A., "Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS), Second Edition, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1989.
- 89 Johnson, D., "ZVIEW", Scribner Associates Inc., 1996.
- 90 Vilche, J. Comunicación personal "Curso de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica" UAMI, México, 1992.
- 91 McDonald, D. "Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy", Corrosion, Vol. 46, No. 3, pp. 229,-242, 1990.
- 92 Pérez, L. T. "Estudio de la cinética de corrosión del refuerzo de acero embebido en concreto en diferentes condiciones de exposición en medio marino", Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM, 2000.



**CIUDAD DE MEXICO**

Av. Patriotismo 683  
Col. Mixcoac  
03730, México, D. F.  
Tel (55) 56 15 35 75  
55 98 52 18  
Fax (55) 55 98 64 57

**SANFANDILA**

Km. 12+000, Carretera  
Querétaro-Galindo  
76700, Sanfandila, Qro.  
Tel (442) 2 16 97 77  
2 16 96 46  
Fax (442) 2 16 96 71

Internet: <http://www.imt.mx>  
[publicaciones@imt.mx](mailto:publicaciones@imt.mx)