



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Efecto del NO_x como agente
de deterioro en concreto
reforzado**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

Efrén Romo Martínez

DIRECTOR DE TESIS

M. C. Jorge Luis Romero
Hernández



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2020

Dedicatoria

A Dios por darme una segunda oportunidad en la vida, por permitirme dar éste paso tan importante en mi vida, por darme unos padres únicos e inigualables.

A mis padres Antonio Romo Sánchez y Ana Martínez Sánchez por su apoyo incondicional y sus consejos durante mi formación profesional y de mi vida, por su amor y comprensión, por enseñarme a no darme por vencido y salir adelante, LOS AMO

A mis hermanas María del Carmen y Ana Cristina, y mi hermano Marco Antonio, por todos los momentos felices y estar conmigo en las buenas y en las malas, LOS QUIERO MUCHO.

A mis tíos Pedro Romo y Margarita Asunción, por su apoyo en todo momento y sus consejos.

A mis primos Sergio, Diana, Elizabeth y Pedro Damián, por su apoyo en momentos difíciles de mi vida.

A mi novia Lucero Jazmin, por su apoyo y amor incondicional.

A mis compañeros, Pablo Sebastián, Alfonso, Edgar, Alejandro y Luis, por los buenos y malos momentos en la Universidad.

ÍNDICE GENERAL

Introducción.....	1
Planteamiento del problema.....	2
Justificación.....	2
Objetivos del proyecto.....	3
 Capítulo 1.	
1. Definición del concreto.....	4
1.1 Alcalinidad del concreto.....	6
1.2 Pasividad del acero dentro del concreto.....	7
1.3 Ruptura de pasividad.....	9
1.4 El Acero de refuerzo.....	11
 Capítulo 2.	
2. Deterioro del concreto reforzado por corrosión.....	13
2.1 Corrosión por producto de carbonatación.....	14
2.2 Corrosión por cloruros.....	16
2.3 Corrosión por sulfatación.....	17
2.4 Corrosión por nitración.....	19
 Capítulo 3	
3. Simulación acelerada por corrosión atmosférica en concreto reforzado... 23	
3.1 Elaboración de las probetas.....	23
3.1.1 Preparación del acero de refuerzo.....	25
3.1.2 Preparación del concreto.....	26
3.1.3 Conservación de las probetas.....	27
3.2 Soluciones utilizadas en los ensayos de corrosión acelerada.....	28
3.2.1 Soluciones.....	28
3.2.2 Preparación de las soluciones y equipo de trabajo.....	28

3.3 Condiciones de Exposición.....	29
3.3.1 Probetas sometidas a corrosión por cloruros.....	31
3.3.2 Probetas sometidas a corrosión por nitración (ensayos acelerados).....	32
3.4 Criterios de evaluación.....	34
3.4.1 Medición de potencial de corrosión.....	35
3.4.2 Profundidad del N₂O en el concreto. Método de colorimetría.....	38
3.4.3 Método de apariencia.....	42

Capítulo 4

4. Resultados y evaluación de muestras.....	43
4.1 Corrosión por Ion Cloruro.....	44
4.1.1 Resultados por el método de técnica de apariencia.....	45
4.1.2 Resultados por método de colorimetría.....	47
4.2 Corrosión por Nitración.....	50
4.2.1 Resultados por el método de medición de potencial.....	51
4.2.2 Resultados por el método de colorimetría.....	58
4.2.3 Resultados por el método de técnica de apariencia.....	63

Capítulo 5

5. Conclusiones.....	70
Referencias.....	73

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por la formación profesional que me brindo.

A la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y apoyo para la realizar el presente trabajo, en especial a quienes forman parte del laboratorio de Corrosión.

Al M. en C. Francisco Sánchez Pérez, por brindarme su apoyo, confianza y compartir su conocimiento al realizar éste trabajo, por su gran amistad y consejos.

Al M en C. Jorge Luis Romero Hernández, por su apoyo para dar éste paso importante en mi vida.

A mis sinodales: Dr. Arturo Barba Pingarron, M. C. Jorge Luis Romero Hernández, Dr. José Javier Cervantes Cabello, Dr. Carlos Alberto González Rodríguez y M. C. Juan Armando Ortiz Valera.

Introducción

En la vida diaria se pueden apreciar un sinnúmero de construcciones hechas de concreto reforzado, casas, edificios, centros comerciales, puentes vehiculares, presas hidroeléctricas, por mencionar algunas; obras que se creían que tenían una duración prácticamente ilimitada, pero que, con el tiempo, las experiencias e investigaciones llevadas a cabo demuestran que existen diferentes agresiones de tipo físico, químico o mecánico que causan el deterioro de éstas.

Una de las principales fallas y de las más estudiadas en el concreto reforzado, es la corrosión en el acero de refuerzo embebido, que influye de manera negativa en la durabilidad, funcionalidad y seguridad de las estructuras.

La corrosión del acero de refuerzo es una de las mayores causas que propicia el mantenimiento, reparación y sustitución de estructuras de concreto reforzado en el mundo, la mayoría de las veces prematuro. Actualmente, se estima que los países industrializados destinan de entre 3.5 y 4.5% del PIB para intervenir estructuras con problemas de corrosión [25]. En México no se cuenta con estadísticas similares sobre la magnitud del problema. Sin embargo, de acuerdo con un reporte de daños de la Red Federal de Carreteras se informa que poco más de 6000 puentes presentan algún grado de deterioro probable por corrosión, ya sea por ataque de cloruros o por carbonatación del concreto, o una combinación de ambos.

De acuerdo a investigaciones previas [10,12,17,19,20], la corrosión en el acero de refuerzo se reconoce porque se presenta de forma localizada (picaduras) y es generalmente característica en estructuras cercanas al mar. En cambio, por efecto de la carbonatación del concreto, la corrosión en el acero se manifiesta de forma uniforme, y puede ocurrir en estructuras ubicadas en cualquier lugar geográfico.

En los últimos años se ha comenzado a estudiar los fenómenos de sulfatación y de nitración, los cuales también son agentes de deterioro del concreto reforzado y se localizan por lo regular en zonas urbanas e industriales, dando lugar a que los agentes de deterioro sean más agresivos en estas zonas debido a su alta concentración en la atmósfera. Sin embargo, en literatura no se encuentra documentado como tal, el efecto de los citados fenómenos, es por ello que toma relevancia el presente estudio.

Actualmente, se reconoce el desarrollo y existencia de materiales y métodos para aumentar la durabilidad en las estructuras de concreto reforzado, como por ejemplo, mediante películas poliméricas o recubrimientos para la protección del concreto, así como ánodos de sacrificio o corriente impresa para la protección del acero de refuerzo. No obstante, se ha considerado que el alto costo de los materiales y las “complejas” tecnologías de intervención han inhibido en parte su implementación en las operaciones de protección.

El deterioro del acero de refuerzo por corrosión se debe a diferentes agentes que se encuentran en la atmósfera, teniendo principalmente a los gases contaminantes, de los cuales en este caso se estudiará el efecto del óxido de nitrógeno (NO_x), que provienen de fuentes como; las fábricas, productos de la combustión en vehículos, calderas industriales, siderúrgicas, por mencionar algunos, y de fuentes naturales que incluyen los relámpagos, vulcanismo, incendios forestales, actividad de bacterias en el suelo, levaduras, entre otros.

En el presente trabajo se busca identificar y evaluar el efecto del NO_x (óxido de nitrógeno) en el deterioro del acero utilizado en concreto reforzado. Utilizando probetas con diferentes relaciones agua/cemento y sometiéndolas a pruebas de ensayos acelerados, simulando una atmósfera industrial para comparar los resultados obtenidos con los del deterioro en concreto reforzado debido a otros agentes agresivos (ion cloruro y sulfatación) estudiados previamente.

Planteamiento del problema

Los efectos de los NO_x en el concreto reforzado no han sido estudiados en su totalidad y por consecuencia no se tiene registro sobre su comportamiento. A causa de lo anterior, se pretende conseguir datos por medio de ensayos acelerados, determinar la incidencia de los NO_x sobre el concreto reforzado, como medio de deterioro por corrosión, planteando metodologías para su evaluación, y medir la profundidad del deterioro calculando la constante "k" de nitración.

Justificación

El deterioro del concreto reforzado por efecto de NO_x , no se ha estudiado en su totalidad, con lo que se pretende identificar el grado de incidencia, con lo cual se desea encontrar el efecto

para retardar este fenómeno, y poder aumentar la vida útil de las estructuras de concreto reforzado.

Objetivos del proyecto

- Determinar el grado de deterioro en el concreto reforzado por NO_x mediante ensayos acelerados.
- Determinar el factor “k”^{*} de acuerdo con el deterioro causado por NO_x y comparar éste con el sufrido respecto al ion Cl^- y al SO_2 , en función de la constante “k”.

* Es una constante de valores muy diferentes en función de la calidad del concreto y la humedad ambiental

CAPÍTULO 1

1. Definición del concreto

El concreto es una mezcla de cemento, agua, agregados grueso y fino (grava y arena) aditivos y aire (figura 1.1). En estado fresco, es una mezcla fluida que se puede moldear aún después de algunas horas de haber sido elaborada, durante este periodo las propiedades más importantes del concreto son la alta capacidad para trabajarse y la cohesividad[†] [1]. Después se presenta el fraguado inicial del concreto a partir del cual comienza a endurecer, ganando resistencia conforme avanza el tiempo. Este proceso químico por el cual el cemento adquiere dureza pétreo, a diferencia de la cal grasa, es hidráulico porque se produce por su reacción con el agua. El fraguado se produce en dos etapas:

- Fraguado: proceso que dura de minutos a 15 horas, en que la masa plástica adquiere rigidez.
- Endurecimiento: proceso en que la masa rígida aumenta su dureza y resistencia mecánica que demanda de 28 días a varios años.



Figura 1.1. Componentes principales del concreto

[†] Significa qué tan bien el concreto se mantiene unido en estado fresco.

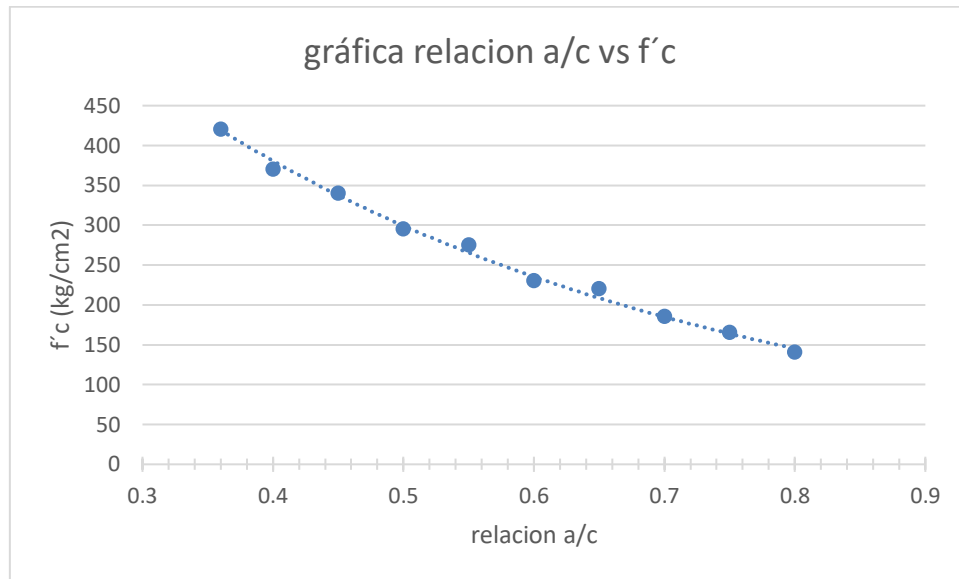
Después de la etapa de fraguado, el concreto debe ser curado para que pueda desarrollar las propiedades para las cuales fue diseñada la mezcla. El propósito del curado es el mantenimiento de un adecuado contenido de humedad y temperatura en el concreto a edades tempranas. Sin un adecuado suministro de humedad, los materiales cementantes en el concreto no pueden reaccionar para formar un producto de calidad. El secado puede eliminar el agua necesaria para esta reacción química denominada “hidratación” y por lo cual el concreto no alcanzará sus propiedades potenciales^[2]. El curado también hace al concreto más impermeable al agua, lo que evita que la humedad y las sustancias químicas disueltas en agua entren en el concreto, en consecuencia, incrementa la durabilidad y la vida en servicio. El curado comienza inmediatamente después del vaciado (colado) y el acabado, de manera que el concreto pueda desarrollar la resistencia y la durabilidad deseada.

La temperatura es un factor importante en un curado apropiado, basándose en la velocidad de hidratación y, por lo tanto, el desarrollo de resistencias es mayor a más altas temperaturas. Para el concreto expuesto, la humedad relativa y las condiciones del viento son también importantes; ellas contribuyen al ritmo de pérdida de humedad en el concreto y pueden dar como resultado agrietamiento, una pobre calidad y durabilidad superficial.

La relación agua/cemento (a/c) constituye un parámetro importante de la composición del concreto. Dicha relación es el cociente entre las cantidades de agua y de cemento existentes en el concreto fresco. La relación a/c tiene influencia sobre la resistencia, la durabilidad y la retracción del concreto.

En la relación a/c, la proporción del agua resulta de gran importancia, ya que la relación a/c está altamente ligada a una gran cantidad de propiedades del concreto final. Por ejemplo, conforme más agua se adicione a la mezcla, ésta aumenta su fluidez y, por lo tanto, su capacidad de ser trabajado y plasticidad, lo cual presenta grandes beneficios para la mano de obra; no obstante, también comienza a disminuir la resistencia debido al mayor volumen de espacios creados por el agua libre^[3]. De esta forma, se puede afirmar que la resistencia del concreto depende altamente de la relación a/c, como se observa en la gráfica 1.

Grafica 1. Influencia de la relación a/c en la resistencia del concreto ^[3]

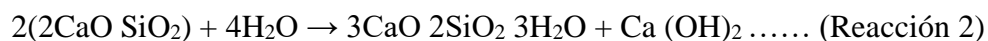
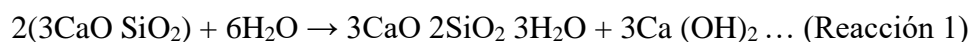


Desde la perspectiva de su comportamiento mecánico, el concreto ofrece una gran resistencia a las fuerzas de compresión, pero una resistencia moderada a la flexión. Para mejorar la resistencia a la flexión, el concreto generalmente se combina con un material más resistente y dúctil como lo es el acero de bajo porcentaje de carbono, que combinados se conocen comúnmente como concreto reforzado, concreto armado u hormigón armado.

1.1 Alcalinidad del concreto.

La actuación en conjunto del concreto con el acero de refuerzo se basa en que el concreto provee al refuerzo (varilla) una doble protección: por un lado, la barrera física que aporta el recubrimiento y por otro la protección química proporcionada por la alcalinidad del cemento ^[4].

La alcalinidad del concreto está ligado a los componentes principales del cemento Portland, que son: el óxido de calcio (CaO), la sílice (SiO₂), la alúmina (Al₂O₃) y el óxido de hierro (Fe₂O₃). Estos componentes al mezclarse con el agua forman reacciones que se conocen como “reacciones de hidratación”, de las cuales las más importantes son ^[6]:



Durante las reacciones de hidratación del cemento, antes mencionadas, se liberan grandes cantidades de hidróxido de calcio, que unido a la presencia de otras sales alcalinas solubles (álcalis), sodio y potasio, permite que el concreto presente un alto nivel de alcalinidad con valores de pH entre 12 y 14 ^[5].

Bajo estas condiciones, los primeros productos de corrosión electrolítica del acero de refuerzo son formados por una capa de óxido férrico Fe_2O_3 , la cual actúa como una delgada película aislante. Esta capa de óxido con espesores que varían entre 3 y 8 nm ^[6], sobre la superficie del acero, impide que éste continúe corroyéndose. A este fenómeno se le conoce como pasividad.

1.2 Pasividad del acero dentro del concreto

Se dice que un metal está pasivado cuando permanece prácticamente inalterado, por largos periodos de tiempo, en medios en los que debería reaccionar, si se tiene en cuenta su tendencia termodinámica. En su expresión más simple, la pasivación, corresponde al proceso de formación de una película de óxido protector en la superficie del acero, que lo vuelve inmune a los agentes agresivos ^[19]

El acero embebido en un hormigón de buena calidad permanece pasivo durante prolongados periodos de servicio ^[7].

Desde un punto de vista estricto, la corrosión del acero de refuerzo embebido en el concreto nunca se detiene porque es un fenómeno termodinámicamente inevitable, ya que el estado de existencia más estable para un metal es su forma combinada, o dicho desde un punto de vista termodinámico, es el estado de más baja energía, ya sea en forma de óxidos, sulfuros, cloruros, sulfatos o carbonatos ^[8]. Lo que le sucede al acero en este caso es que sufre una disminución en su velocidad de corrosión debido a la formación de una capa de óxidos de carácter protector (capa pasiva) que se desarrolla en algunos metales y aleaciones como el acero cuando están en un medio alcalino como el concreto.

Los altos valores de pH sitúan al acero en la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix (figura 1.2), en la que se forma en la superficie del acero una capa protectora de óxido Fe_2O_3 de espesor muy pequeño.

El diagrama de Pourbaix es un diagrama de equilibrio potencial contra pH en el que el eje de las abscisas representa los valores de pH de la solución y el eje de ordenadas los valores de potencial del electrodo. Por lo tanto, un diagrama de Pourbaix establece las condiciones de pH y de potencial en las que el metal se corroe, se pasiva o permanece inmune.

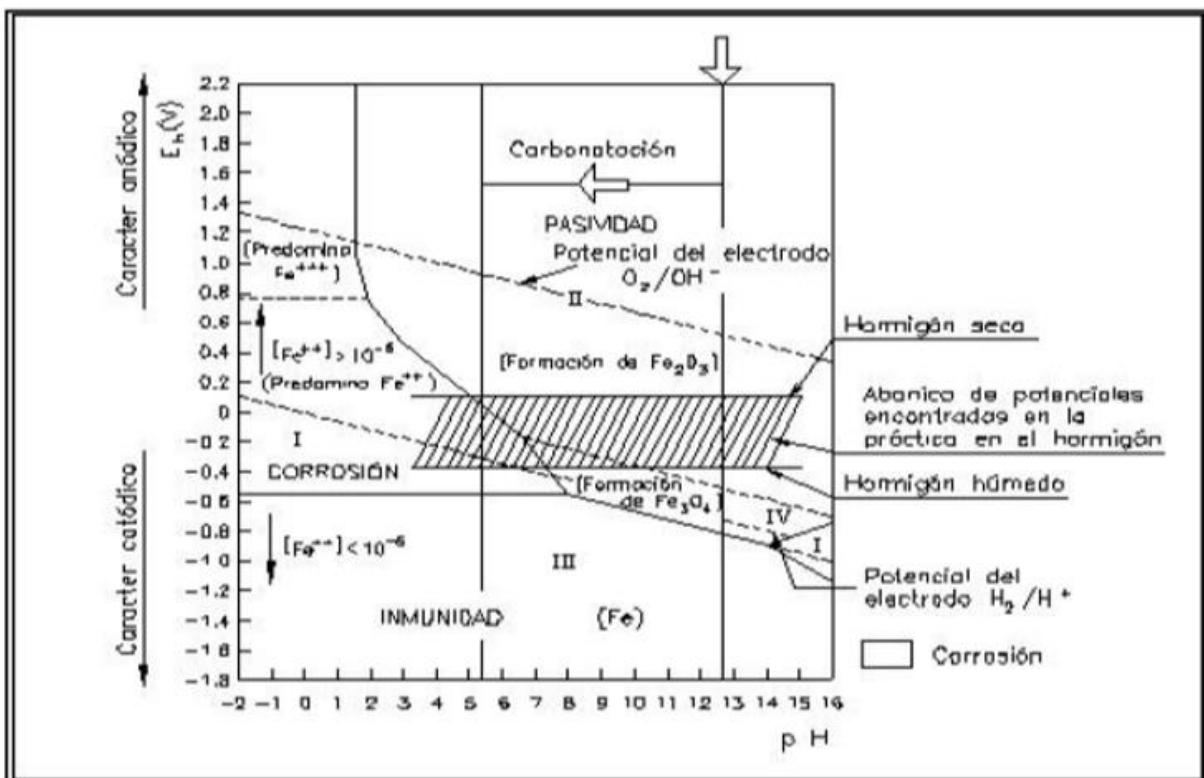
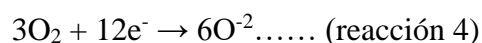


Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en concreto.^[26]

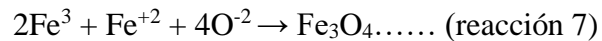
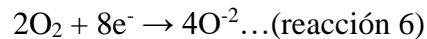
En el estado pasivo, supone que el metal se cubre de una capa de óxidos, que actúa de barrera impidiendo la posterior oxidación, mientras que en el estado de inmunidad el metal no se corroe al no darse las condiciones termodinámicas para ello.

Las reacciones de formación de la capa protectora de óxido son^[9]:



Sin embargo, la capa pasiva no está formada solo de Fe_2O_3 , sino que es una mezcla de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 entremezclados con hidratos del cemento, aunque el Fe_3O_4 no es un óxido pasivo, ya que su porosidad es muy elevada comparada con la del Fe_2O_3 .

La formación del Fe_3O_4 es como sigue ^[26]:



Como se puede ver, la capa pasiva es una fase oxidada.

1.3 Ruptura de Pasividad.

El daño por corrosión a las estructuras de concreto reforzado se da por la ruptura de la capa pasiva provocada por la presencia de agentes agresivos (cloruros, sulfatos, dióxido de carbono) en la superficie de éstas, provocando condiciones propicias para el inicio de la corrosión del acero de refuerzo.

La corrosión tiene un periodo de iniciación en el que se produce la desprotección del acero (despasivación) y un periodo de propagación en el que se produce la corrosión del acero hasta que alcanza un nivel inaceptable, de acuerdo con el modelo que definió Tutti (1982), el cual se observa en la figura 1.3, en el 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:

- 1) 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.
- 2) Periodo de propagación: Comprende la acumulación progresiva del deterioro, hasta que alcanza un nivel inaceptable.

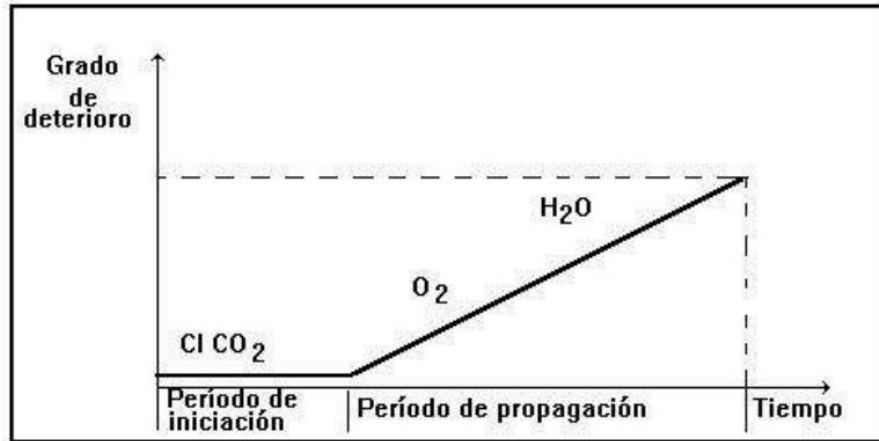


Figura 1.3. Tiempo de vida útil de estructura de concreto reforzado^[20].

La corrosión progresiva del acero de refuerzo no solo es un daño en sí mismo del metal, sino que se traduce también en un deterioro irreversible del concreto donde la manifestación principal es el agrietamiento y desprendimiento del material. En la figura 1.4 se ilustran las etapas de la generación del agrietamiento del concreto.

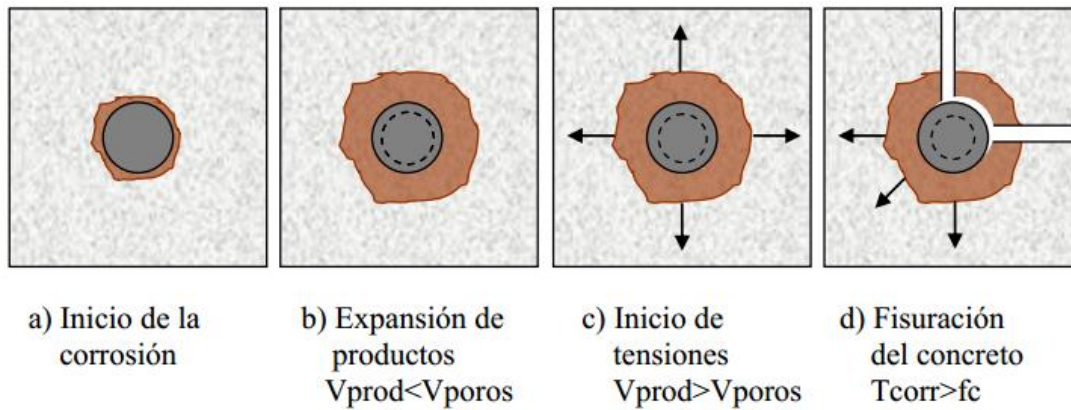


Figura 1.4. Proceso de fisuración del concreto.^[25]

El proceso de corrosión del acero de refuerzo es el resultado de la formación de una celda electroquímica (figura 1.5) constituida por cuatro elementos fundamentales: ánodo, cátodo, conductor metálico y electrolito.

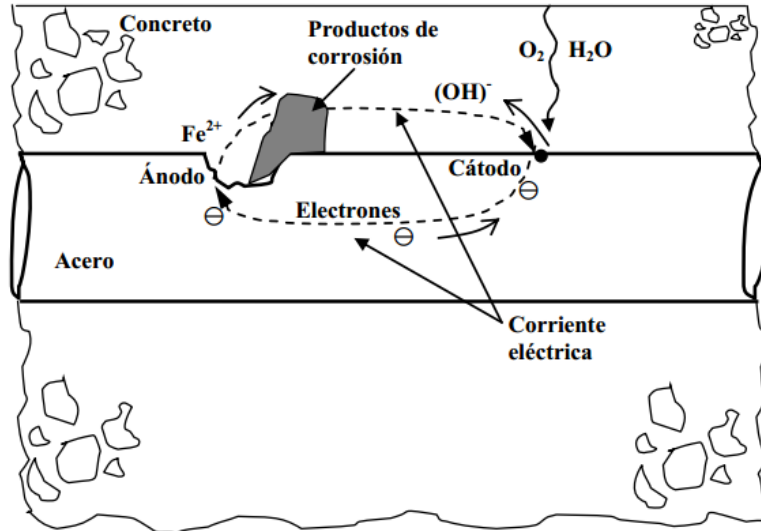


Figura 1.5. Esquema de la celda electroquímica de corrosión en el concreto reforzado.^[25]

Las ecuaciones químicas que describen el proceso corrosivo son:

- I. Región anódica: $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^{-}$
- II. Región catódica: $2e^{-} + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2(OH)^{-}$
- III. Región del electrolito (Cerca del ánodo): $4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$

Una vez que la película pasiva se destruye ya sea local o uniformemente se puede aplicar el termino de activo o despasivado al acero de refuerzo. Es decir, se da la transición del estado pasivo al estado activo o de corrosión activa, considerando que la pasividad también es un estado de corrosión, pero con actividad disminuida

1.4 El acero de refuerzo

El concreto reforzado es un material de construcción ideado para que la combinación de acero y concreto trabajen como una unidad estructural, con lo que se aprovechan de la mejor manera posible las propiedades de cada uno de estos materiales.

El acero y el concreto trabajan juntos exitosamente porque:

- Al endurecerse el concreto se contrae y aprisiona firmemente al acero de refuerzo, cuando en esta unidad estructural se aplican cargas los dos materiales actuarán como si fuera uno solo. Esta fuerza de sujeción se conoce como “adherencia”.

- El concreto protege al acero de refuerzo contra la corrosión. El concreto es un buen aislante que protege al acero de la pérdida de resistencia.

El acero usado en la industria de la construcción es el llamado acero estructural o de refuerzo y existe hoy en día una amplia gama de aceros estructurales en donde las características mecánicas controladas cuidadosamente son: resistencia a la tensión, ductilidad, tenacidad y soldabilidad ^[10].

El acero para reforzar concreto se utiliza en distintas formas, siendo la más común la barra o varilla corrugada que se fabrica de acero laminado en caliente. Los diámetros usuales de las barras producidas en México varían de ¼ de pulgada a 1 ½ de pulgada ^[11] y su presentación más común es en tramos de 12 metros de largo. La norma mexicana NMX-C-407-ONNCCE es la relativa a las varillas.

CAPÍTULO 2

2 Deterioro del concreto reforzado por corrosión.

Uno de los principales problemas en el concreto reforzado es la corrosión del acero de refuerzo embebido en él. La interacción entre el hormigón y el medio ambiente es el principal factor de deterioro de estas estructuras. El desconocimiento del comportamiento de la estructura frente al grado de agresividad del medio donde está ubicada y de los mecanismos de ataque de los agentes agresivos fueron las principales causas de que no se tomaran las medidas adecuadas de protección ^[4].

Actualmente la preocupación por la durabilidad de las estructuras es mayor y los estudios que se realizan al respecto se han incrementado en gran número, ahora los análisis o estudios contemplan otros elementos como suelos, calidad de materiales, factores ambientales y pruebas de laboratorio. El principal agente agresivo para el hormigón es el agua, ya que es el vehículo de transporte de todos los agentes agresivos al interior del hormigón. Estos agentes pueden ser clasificados (Tabla 2) en tres categorías: químicos, físicos y biológicos.

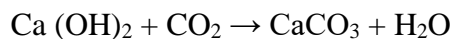
Tabla 2. Clasificación de las categorías de los agentes agresivos ^[4].

Químicos	Deslavado/Lixiviación Ácidos Sulfatos Agua de mar Reacción Árido-Álcali Sales Amoniacales y Magnésicas
Físicos	Fisuración Hielo-Deshielo Recristalización de sales Erosión Cambios de temperatura
Biológicos	Bacterias

2.1 Corrosión por producto de carbonatación.

La carbonatación del concreto es un fenómeno que se presenta cuando el bióxido de carbono (CO₂) contenido en el aire entra en contacto con un constituyente del cemento hidratado.

La carbonatación puede explicarse de la siguiente manera: cuando el CO₂ presente en la atmósfera penetra en el concreto a través de los poros, se combina con la humedad contenida en éstos y convierte el hidróxido de calcio con alto pH (fuertemente alcalino) a carbonato de calcio, que tiene un pH más neutral, el cual se representa como ^[12]:



El resultado de este tipo de reacciones tiene dos consecuencias:

- La conversión del hidróxido de calcio a carbonato de calcio, como ya se mencionó anteriormente, disminuye la alcalinidad del concreto de manera gradual, desde un pH promedio de 12.5 a un valor cercano a 8.3 en las zonas completamente carbonatadas ^[10]. Esta afectación a la estructura de concreto avanza desde la superficie expuesta al medio hacia el interior de la estructura.
- La extracción de agua del hidróxido propicia una disminución del volumen del concreto, que se conoce como contracción por carbonatación, la cual afecta negativamente las propiedades de resistencia mecánica de toda la estructura.

Este tipo de corrosión se caracteriza por ser de tipo generalizado, es decir, como si el metal estuviese expuesto al medio ambiente y sin ninguna protección, esta varilla al estar en un medio húmedo y en presencia de oxígeno, genera productos de corrosión y óxidos, disminuyendo la sección transversal de la varilla y generando esfuerzos internos en la estructura lo que acontece a un agrietamiento o desprendimiento del concreto (Figura 2.1).



Figura 2.1. En la imagen se señala la herrumbre formada en las barras de acero reforzado en la columna de concreto armado

La carbonatación es un proceso relativamente lento, que puede agravarse por la presencia de grietas en el recubrimiento de concreto o cuando éste tiene un espesor delgado. También se acelera cuando la reserva de álcalis es baja. Esto es muy común que ocurra en concretos con bajos contenidos de cemento o fabricados con puzolanas. Un proceso de carbonatación normal en un concreto de buena calidad resulta ser muy lento, aproximadamente 1.0 mm al año.

La velocidad de carbonatación del concreto tiende a disminuir con el tiempo debido a que los carbonatos precipitados en la zona superficial dificultan la difusión del CO_2 a mayor profundidad. Un modelo empleado para medir un valor medio de su velocidad de progreso viene dado por la expresión matemática^[7]:

$$d = k\sqrt{t}$$

Donde:

d : Es la profundidad de la capa carbonatada en mm

k : Es la constante de carbonatación en $\text{mm/año}^{0.5}$, con valores muy diferentes en función de la calidad del concreto y la humedad ambiental ^[7].

t : Es el tiempo en años (edad del concreto).

2.2 Corrosión por cloruros.

Los cloruros o iones cloruro, son sales inorgánicas que pueden encontrarse en los componentes del concreto y en las aguas y suelos que tienen contacto con las estructuras construidas.

Los iones cloruro llegan al concreto porque se añaden con sus componentes durante el amasado, o porque penetran desde el exterior a través de la red de poros. Esta situación es la que se da en ambientes marinos o cuando se utilizan sales para el deshielo de carreteras o puentes en climas fríos.

El ion cloruro penetra al concreto a través de la red de poros. Estos iones se disuelven en el agua que contienen los poros y avanza al interior deteriorando el acero.

Pueden penetrar al concreto mediante varios mecanismos, siendo los más importantes la difusión (que es un mecanismo relativamente lento) y la fuerza capilar (mecanismo propio de ambientes marinos).

Una vez que los cloruros entran en contacto con la varilla de acero, destruyen la capa pasiva de ésta última iniciando el proceso de corrosión localizada (figura 2.2), la herrumbre que se va formando como resultado del proceso de corrosión en el acero, por una parte, disminuye la sección original de la varilla y por otra hace perder la adherencia inicial y deseada entre el acero y el concreto. La transformación del acero en óxido viene acompañada de un incremento de volumen que puede llegar a ser hasta del 600% del tamaño original del metal, lo que se considera la principal causa de la expansión y fisuración del concreto reforzado ^[5].

Los iones cloruro dentro del concreto pueden encontrarse en dos estados, cloruro libre y cloruro enlazado. El primero permanece disuelto en el agua que contiene los poros, éste se desplaza por el interior del concreto mediante difusión u otro mecanismo. El cloruro enlazado es el que permanece unido a las fases sólidas del concreto, quedando inmovilizado sin posibilidades de moverse hacia el interior.

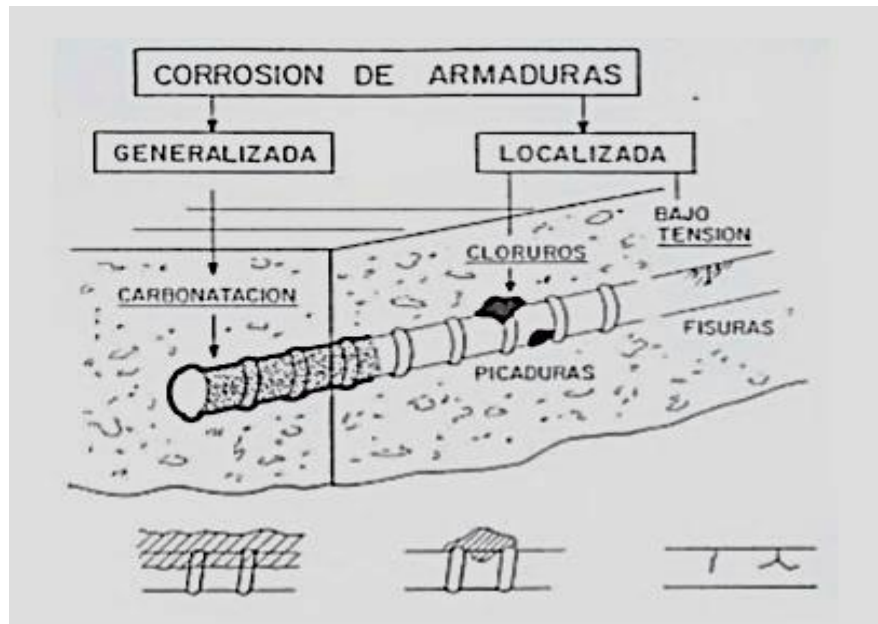


Figura 2.2. Tipos de corrosión en el concreto reforzado ^[21]

El ion cloruro (Cl^-) es altamente peligroso ya que, al disolverse en agua es capaz de despasivar el acero de refuerzo e iniciar su corrosión, localizándose en determinados puntos del acero, lo anterior al entrar en contacto con estructuras de concreto armado bajo condiciones de una atmósfera marina.

Los efectos del ion cloruro Cl^- los son ^[11]

- ✓ Incrementan la conductividad de la mezcla, lo cual permite el movimiento de los iones hidroxilo (OH^-) entre el cátodo y el ánodo.
- ✓ Formación de ácido clorhídrico, lo cual produce el deterioro en la película de pasivación. Esto se presenta en el caso de que el grado de concentración de cloruros sea muy elevado.

2.3 Corrosión por sulfatación

Los sulfatos han sido identificados como compuestos que generan deterioro directamente al concreto. Las principales fuentes de sulfatos que pueden atacar al concreto son: los suelos que contienen yeso mineral (sulfato cálcico), las aguas que contienen residuos industriales y,

principalmente, el agua de mar que contiene una concentración de aproximadamente 0.004 de sulfato de sodio.

Cuando el concreto ha endurecido los iones sulfatos que ingresan del ambiente externo reaccionan con los aluminatos cálcicos hidratados del Clinker[‡] del cemento Portland formando la sal de Candlot o Etringita (figura 2.3), que es muy poco soluble en agua y provoca un gran aumento de volumen del orden del 250%, lo cual produce grandes tensiones que desencadenan fisuras y desprendimientos superficiales del material ^[13].

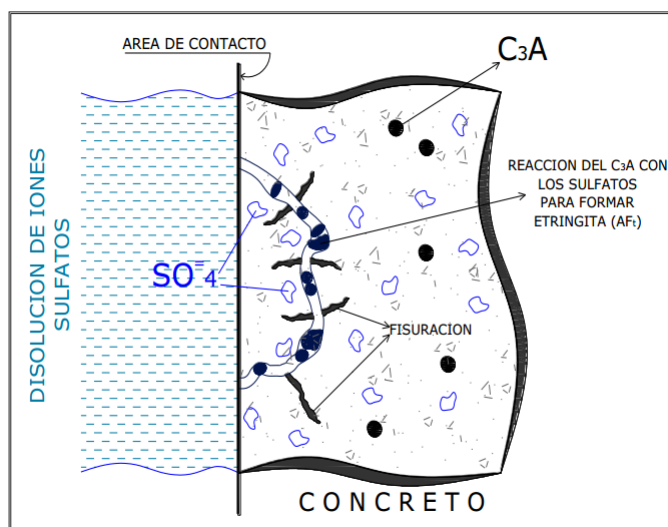


Figura 2.3. Acción de los Sulfatos en el concreto endurecido ^[13]

En el concreto se pueden distinguir tres tipos de etringita:

- Primaria, que no produce daños
- Secundaria, la cual se produce por una recristalización de etringita primaria.
- Diferida (DEF), que produce daños por expansión conocidos como degradación por formación de etringita.

Un gran número de procesos destructivos debidos a la formación de sales se puede relacionar con la agresividad de los sulfatos.

[‡] Principal componente del cemento portland que se forma tras calcinar caliza y arcilla a una temperatura entre 1350 y 1450 °C.

El ion sulfato (SO_4^{-2}) causante de la degradación del concreto puede ser de origen natural, biológico o industrial. Entre los sulfatos de origen natural, se encuentran los provenientes de suelos orgánicos y de sus respectivas aguas freáticas. Otra fuente natural de sulfatos y sales es el agua de mar.

Los sulfatos de origen biológico provienen de aguas residuales que experimentan descomposición de carácter aeróbico y se transforman en sustancias orgánicas y microorganismos que contienen azufre y proteínas.

Los sulfatos industriales son originados por la combustión de carbón o gasolina con una cierta cantidad de azufre, liberará dióxido de azufre que en presencia de oxígeno y humedad forman el ácido sulfúrico.

Las aguas de lluvia, en particular las lluvias ácidas pueden contener sulfatos en forma de ácido sulfúrico, el cual ataca la superficie del concreto endurecido, así como el concreto plástico^[11].

2.4 Corrosión por nitración

En el medio ambiente existen agentes de deterioro para el concreto reforzado, que pueden provenir de fuentes naturales o artificiales. A consecuencia de estos agentes y la interacción del concreto reforzado con el medio ambiente que lo rodea, forma uno de los principales factores de deterioro de las estructuras, cabe mencionar que la intensidad y naturaleza de la agresividad ambiental viene determinado por los factores de contaminación y los meteorológicos, que a menudo actúan simultáneamente, potenciándose sus efectos^[7].

El deterioro del concreto reforzado a consecuencia de NO_x es un fenómeno que se está comenzando a estudiar y del cual no se tienen muchos registros de estudios sobre este tipo de deterioro. El efecto de los NO_x sobre los materiales calcáreos (por ejemplo, el cemento) está menos documentado. Sin embargo, el estudio de Martínez-Ramírez ha mostrado que las atmósferas de SO_2 son más agresivas para los morteros de cal que los ambientes de NO_x ^[14].

Los óxidos de Nitrógeno (NO_x) son una familia muy interesante e importante de compuestos químicos que contaminan el aire. Los NO_x representa a una familia de siete compuestos (tabla

2.1) de los cuales la EPA (Environmental Protection Agency) regula solo el bióxido de nitrógeno (NO_2) como suplente para esta familia de compuestos porque es la forma más predominante de NO_x en la atmósfera que es generada por actividades antropogénicas (humanas) ^[29].

Tabla 2.1. Familia de compuestos NO_x y sus propiedades ^[29]

Fórmula	Nombre	Valencia de Nitrógeno	Propiedades
N_2O	óxido nitroso	1	gas incoloro soluble en agua
NO N_2O_2	óxido nítrico bióxido de dinitrógeno	2	gas incoloro ligeramente soluble en agua
N_2O_3	trióxido de dinitrógeno	3	sólido negro, soluble en agua, se descompone en agua
NO_2 N_2O_4	bióxido de nitrógeno tetraóxido de dinitrógeno	4	gas café rojizo, muy soluble en agua, se descompone en agua
N_2O_5	pentóxido de dinitrógeno	5	sólido blanco, muy soluble en agua, se descompone en agua

El NO_2 , no es sólo un contaminante importante del aire por sí sólo, sino que también reacciona en la atmósfera para formar ozono (O_3) y lluvia ácida.

Cuando cualquiera de los óxidos de nitrógeno mencionados en la tabla 2.1 se disuelve en agua y se descompone, forma ácido nítrico (HNO_3) o ácido nitroso (HNO_2). El ácido nítrico forma sales de nitrato cuando es neutralizado. El ácido nitroso forma sales de nitrito. De esta manera los NO_x y sus derivados existen y reaccionan ya sea como gases en el aire, como ácidos en gotitas de agua, o como sales. Estos gases y sales contribuyen en conjunto a los efectos de contaminación que han sido observados y atribuidos a la lluvia ácida.

La quema de combustibles fósiles es una principal fuente de emisiones contaminantes a la atmósfera, ya que forma sustancias tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x), cuyos gases afectan y deterioran al concreto reforzado.

Entre las principales fuentes artificiales de emisión de óxidos de nitrógeno destacan: fuentes móviles (motores Diesel y encendidos por chispa), calderas de plantas termoeléctricas, turbinas de gas, fábricas de hierro y acero, refinerías de petróleo ^[15,29]. En Estados Unidos, aproximadamente 2/3 de SO₂ y 1/4 de NO_x provienen de la generación de energía eléctrica que depende de combustibles fósiles tales como el carbón.

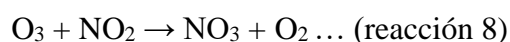
Los óxidos de nitrógeno emitidos por estas fuentes dañan por lo general al concreto reforzado cuando se combinan en el medio ambiente con la humedad y forman ácidos que condensan en forma de lluvia ácida lo que fomenta un cambio en el pH del concreto y conlleva al deterioro del acero de refuerzo.

La lluvia ácida es un término muy amplio que se refiere a una mezcla de sedimentación húmeda y seca (materiales depositados) de la atmósfera que contiene cantidades más altas de las normales de ácidos nítrico y sulfúrico.

La sedimentación húmeda se refiere a lluvia, niebla y nieve ácidas. Si las sustancias químicas ácidas en el aire son impulsadas a áreas en donde el clima es húmedo, los ácidos pueden caer en forma de lluvia, nieve, niebla o neblina. En áreas donde el clima es seco, las sustancias químicas ácidas pueden incorporarse al polvo o al humo y caer al suelo a través de sedimentación seca.

Se ha encontrado que la lluvia ácida provoca el deterioro químico de las piedras carbonatadas y la formación de Ca²⁺ soluble, HCO₃⁻, SO₄²⁻ y que la deposición seca de SO_x, NO_x en la superficie de las piedras contribuye al enriquecimiento salino de las piedras carbonatadas y desempeña un papel importante en la deposición de sustancias ácidas en edificios ^[20]

La formación del ácido nítrico ocurre cuando el dióxido de nitrógeno (NO₂), se diluye con la humedad existente en la atmósfera y el agua de lluvia, lo que forma ácido nítrico. Las siguientes reacciones muestran la formación del ácido nítrico ^[15]:





El concreto es un material con un fuerte carácter básico, cuyo pH alcanza los valores de 13, por consiguiente es un material susceptible al contacto con cualquier fluido ácido^[15]. Por consiguiente el depósito de ácido nítrico, que se encuentra presente en la lluvia ácida, en la superficie del concreto dará por resultado la disolución o pérdida de la pasta del cemento por las reacciones que se producen entre los ácidos y los compuestos cálcicos del concreto hidratado (hidróxidos, silicatos y aluminatos de calcio).

En un ataque ácido a un concreto en primer lugar, se ataca el hidróxido de calcio conectado con la descomposición hidrolítica gradual de los productos de hidratación, principalmente después del consumo de hidróxido de calcio. El contenido de óxido de calcio y el contenido de agua disminuye, y el contenido de residuos insolubles aumenta. Bajo condiciones muy severas; el proceso del ataque puede resultar en la descomposición total de la matriz de cemento con sílice, alúmina e hidrogeles férricos como productos finales de reacción.

Por lo tanto, en el proceso de degradación del concreto en primer lugar, se observa un deterioro de la superficie del hormigón que muestra el aplastamiento y la caída del material superficial. Con el progreso del ataque ácido, se produce una degradación gradual de la resistencia del concreto reforzado.

Conforme a lo investigado en el estado del arte, se tiene una idea del daño o consecuencias que ocasionan los NO_x en el concreto reforzado, pero es muy temprano para hacer una conclusión, por lo que, en el siguiente capítulo, se hablará de los ensayos acelerados de corrosión y como ayudarán a obtener un resultado del deterioro del concreto debido a la influencia de los NO_x .

CAPÍTULO 3

3. Simulación acelerada por corrosión atmosférica en concreto reforzado

El deterioro del concreto reforzado a consecuencia de la corrosión del acero de refuerzo, se ha convertido en un problema a nivel mundial, por lo que ha sido investigado y tratado en las últimas décadas. A lo largo de estos años se han creado diferentes técnicas y criterios para la evaluación de los daños ocasionados por el medio ambiente al concreto reforzado.

Una técnica eficiente para conocer y obtener resultados en poco tiempo, simulando las condiciones y variables (humedad, temperatura, gases contaminantes como los más relevantes) necesarias para el deterioro del concreto reforzado; es por medio de simulaciones de corrosión acelerada realizadas en un medio controlado como lo es una cámara de ensayos acelerados.

En el presente trabajo, se utilizó como apoyo esta técnica para la obtención de datos y su posterior análisis conforme a lo descrito en los siguientes apartados.

3.1. Elaboración de las Probetas

Para la realización de los ensayos de corrosión acelerada en el concreto reforzado, se elaborarán probetas cilíndricas de acuerdo con lo descrito en los estándares marcados por la norma ACI 211.1. El cemento utilizado en la elaboración de las probetas fue un cemento gris Portland Tipo I y su composición química se presenta en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Composición química del cemento Portland Tipo I^[16]

Composición típica de Óxidos en un Cemento Portland Ordinario			
Óxido	% Peso		Nombre
CaO	63	93.50%	Óxido de Calcio
SiO	22		Óxido de Silicio
Al ₂ O ₃	6		Óxido de Aluminio
Fe ₂ O ₃	2.5		Óxido Férrico
MgO	2.6		Óxido de Magnesio
K ₂ O	0.6	Álcalis	Óxido de Potasio
Na ₂ O	0.3		Óxido de Sodio
SO ₃	2.0		Anhidrido Sulfúrico

El material del molde donde se coló la probeta fue de PVC, de acuerdo con la norma ASTM C-31, ya que el molde conservará sus dimensiones y forma bajo cualquier condición de uso y por su fácil adquisición.

Las probetas tendrán un diámetro de 75mm y una altura de 150mm.

Utilizando un agregado grueso (grava) de tamaño máximo de 2in (50.8mm), de acuerdo con la norma ASTM C-31

Teniendo en cuenta el diámetro y la altura de la probeta, su volumen es:

$$V_{probeta} = \frac{\pi}{4} \Phi^2 h$$

$$V_{probeta} = 6.005 \times 10^{-4} m^3$$

Conocido el volumen de las probetas, se procederá a calcular el volumen suelto de un saco de cemento (50 kg) partiendo de la masa unitaria del cemento, que es la cantidad de cemento en un metro cúbico de concreto fresco. El cálculo se hace de la siguiente manera: la masa unitaria es de $1200 \frac{kg}{m^3}$ y un saco de cemento (50 Kg) tiene un volumen suelto de $0.041 m^3$.

Los cálculos para los agregados y cemento (en kg) utilizados en las probetas se realizaron conforme a la norma ACI-211.1 partiendo del volumen suelto del cemento, del cual se

elaborarán 4 probetas. Posteriormente, se usará el mismo procedimiento del código para una dosificación de materiales 1:3:3. Las cantidades necesarias para las probetas se muestran en las tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.2. Concreto elaborado conforme al Código ACI 211.1

Tabla de concreto elaborado de acuerdo con el procedimiento descrito en el código ACI 211.1			
Relación de compresión de 200 [kg/ cm ²] <i>A/C = 0.59</i>	Para 1 m ³ (cantidad en kg)	Para 1 Probeta (cantidad en kg)	Para 4 Probetas (cantidad en kg)
Cemento	302.76	0.1818	0.7272
Agua	179.03	0.1075	0.43
Grava	897.057	0.5386	2.1544
Arena	808.56	0.4855	1.942

Tabla 3.3 Concreto elaborado conforme al Código ACI 211.1 para una dosificación de materiales 1:3:3

Tabla para dosificación de materiales 1:3:3			
Relación de compresión de 200 kg/cm ² <i>A/C =0.63</i>	Para 1 m ³ (cantidad en kg y m ³)	Para 1 Probeta (cantidad en kg)	Para 4 Probetas (cantidad en kg)
Cemento	300 kg	0.1801	0.7204
Agua	189 kg	0.1134	0.4536
Grava	0.72 m3	0.392	1.568
Arena	0.72 m3	0.392	1.568

3.1.1. Preparación del acero de refuerzo

Por lo general, en las construcciones de casas o edificios se emplea acero AISI 1020 a 1035, en donde no se requiere ningún tipo de acero especial. El acero de refuerzo (figura 3.1) en el

concreto se utiliza en distintas formas siendo la más común la barra o varilla que se fabrica tanto de acero laminado en caliente, como de acero trabajado en frío. Los diámetros usuales de las varillas corrugadas producidas en México varían de 9.5 mm (No. 3) a 57.2 mm (No. 18) en grados 42 y 56, de acuerdo con la Norma Mexicana NMX-C-407-ONNCCE, siendo la más utilizada la No. 3 G42.



Figura 3.1. Varillas corrugadas de Acero.

Antes de ser embebido el acero en el concreto se le realizó una preparación previa, decapándose en una solución de ácido sulfúrico para quitar cualquier óxido y residuo graso. La eliminación de cualquier residuo de los metales ferrosos se efectúa decapando en una solución de ácido sulfúrico o clorhídrico.

Durante el decapado, el ácido penetra hasta la capa del óxido de hierro (Fe_2O_3) de la varilla a través de los poros y fisuras de la herrumbre, y de esta manera, la disolución del óxido en el ácido da por resultado el desprendimiento de las capas superficiales de la herrumbre.

3.1.2. Preparación del concreto.

Los elementos que componen el concreto se dividen en 2 grupos: activos e inertes. Son activos el agua y el cemento a cuya cuenta corre la reacción química por medio de la cual esta mezcla se endurece, mientras que los agregados inertes son en general la grava y la arena^[17].

La mezcla se vació a los moldes en dos etapas, la primera hasta la mitad de la capacidad del molde seguida de una compactación manual y en la segunda etapa se llenó completamente el molde volviéndose a compactar la mezcla, realizando de manera similar que en investigaciones previas^[10,11]

Una vez llenado el molde con concreto fueron embebidos los electrodos de trabajo (acero de refuerzo) bajo presión manual. Una vez que quedo inmerso el electrodo se golpeo por los costados al molde para evitar la formación de cavidades de aire y asegurar el buen contacto del acero con el concreto, quedando como se muestran en la figura 3.2.



Figura 3.2. Probetas después de ser coladas.

3.1.3. Conservación de las probetas

Después de 24 horas de haber sido coladas, las probetas fueron desmoldadas (figura 3.3) para ser sumergidas en agua con cal al 10% durante 7 días (curadas); esto con el fin de mantener un adecuado contenido de humedad y temperatura en el concreto a edades tempranas, de manera que éste pueda desarrollar las propiedades para las cuales fue diseñada la mezcla. El concreto bien curado tiene mejor dureza superficial y resistirá mejor el desgaste superficial y la abrasión.



Figura 3.3. Probetas después de ser desmoldadas. Las cuatro del lado izquierdo tienen una relación a/c de 0.59, las cuatro de la derecha tienen una relación a/c de 0.63.

El curado también hace al concreto más impermeable al agua, lo que evita que la humedad y las sustancias químicas disueltas en agua entren dentro del concreto.

3.2. Soluciones empleadas para realizar los ensayos de corrosión acelerada.

La interacción entre el concreto reforzado y el medio ambiente es el principal factor de deterioro de estas estructuras ^[2]. La intensidad y naturaleza de la agresividad ambiental viene determinado por los factores de contaminación, de los cuales constituyen una parte los óxidos nitrosos (NO_x) y los iones cloruro (Cl^-), y que son objetivo de estudio en el presente trabajo, así como por los factores meteorológicos, humedad relativa (HR) y temperatura.

Conforme a investigaciones previas, las soluciones se prepararon con los siguientes solutos ^[10,11]:

- Cloruro de Sodio (NaCl) grado reactivo (grado de pureza al 100%).
- N_2O gaseoso para la estimulación de nitración.

3.2.1. Soluciones.

La solución que simulará la presencia del ion Cl^- , durante los ensayos, se llevará a cabo con la disolución de cloruro de sodio en agua destilada. La utilización de este soluto en combinación con agua asemejará casi en su totalidad al agua de mar en donde la concentración de cloruro de sodio es de 2.69% ^[11]. De acuerdo con ensayos e investigaciones previas de corrosión en materiales metálicos, se ha comprobado que utilizando una solución con una concentración al 3.5% en peso ^[18] se garantiza una aceleración de corrosión satisfactoria, razón por la cual se utilizará.

Para la solución acuosa que simulará el deterioro por NO_x en el concreto, se saturará el agua inyectando óxido nitroso (N_2O), de manera constante en la cámara de atmósfera controlada para lograr la solución acuosa, obteniéndose de esta manera una solución saturada de ácido nítrico.

3.2.2 Preparación de soluciones y equipo de trabajo

Para simular la presencia del ion Cl^- , se llevará a cabo sumergiendo parcialmente las probetas seleccionadas, durante todo el ensayo, en disolución de NaCl (al 3.5% en peso) en agua destilada. Cabe mencionar que, para mantener la solución con presencia de NaCl en las probetas, esta se cambiará cada 48 horas. Por su parte, la nitración del concreto se simulará inyectando óxido nitroso (N_2O) con cierta frecuencia durante todo el ensayo. El equipo que se empleará para la simulación de corrosión acelerada será:

- Cámara de atmosfera controlada (para nitración)
- Tanque con Óxido Nitroso (N_2O)
- Recipiente de plástico transparente (para la inmersión de las probetas en la solución salina)

Y para la evaluación de las probetas se utilizará el siguiente equipo:

- Electrodo de Referencia: Cu/CuSO_4
- Multímetro
- Cables caimán-caimán

Hay que mencionar que el electrodo de referencia anterior puede ser sustituido por un electrodo de calomel o del tipo plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), el cual es más resistente a la contaminación durante mediciones en soluciones acuosas. Para realizar las mediciones de potencial, en el presente trabajo se utilizó un electrodo Cu/CuSO_4 (cobre/sulfato de cobre), debido a su fácil elaboración y manipulación (figura 3.4).



Figura 3.4. Electrodo de referencia Cobre-Sulfato de Cobre (Cu/CuSO₄)

3.3 Condiciones de exposición

Cuando se habla de ensayos de corrosión, se pueden clasificar a grandes rasgos en dos categorías.

- ❖ Ensayos mediante exposición a largo plazo. Son llamados así debido a que el medio de exposición es la naturaleza misma y por la cual el tiempo necesario para la obtención de resultados es muy largo
- ❖ Simulación acelerada (corrosión acelerada). En donde se busca desarrollar métodos en laboratorio que no requieran tiempos tan grandes para la obtención de resultados ^[11].

En este caso y para fines prácticos, se aplican los ensayos acelerados considerando a los NO_x, como agente de deterioro. Cabe citar que, de acuerdo a lo reportado en literatura, se desea evaluar:

- Permeabilidad del concreto
- Composición química
- Medio corrosivo de exposición
- Condición de exposición

Con respecto a las condiciones de exposición, los parámetros a controlar son:

- Control de Temperatura
- Inmersión total
- Inmersión parcial
- Inmersión intermitente
- Humedad relativa

Para la simulación de corrosión acelerada, se programaron ciclos dentro de una cámara de atmósfera controlada, que consisten en mantener una temperatura máxima y mínima durante un lapso de tiempo y también mantener una humedad relativa con el apoyo de un humidificador. También durante cada ciclo se inyectó óxido nitroso para la acción de nitración, las condiciones de los ciclos se mencionan más adelante.

Para la realización de los ensayos las probetas fueron divididas en dos partes, de acuerdo al tipo de exposición a las que fueron sometidas. En la tabla 3.4 se muestra el acomodo de las probetas para los ensayos de corrosión correspondientes.

Tabla 3.4. Selección de las probetas para simulación de corrosión

Corrosión por Cloruros				
Probeta	Mezcla	Solución	Número de ciclos	Gases
"A"	0.59	Sal 3.5%	Exp. Ambiente	sin
"B"	0.59	Sal 3.5%	240	con
"E"	0.63	Sal 3.5%	Exp. Ambiente	sin
"F"	0.63	Sal 3.5%	240	con

Corrosión por Nitración				
Probeta	Mezcla	Solución	Número de ciclos	Gases
"C"	0.59	Agua destilada	240	con
"D"	0.59	Agua destilada	240	
"G"	0.63	Agua destilada	240	
"H"	0.63	Agua destilada	240	

Durante la investigación y la recolección de datos mediante ensayos acelerados, se ocuparon las siguientes condiciones de trabajo:

3.3.1 Probetas sometidas a Cloruros

- **Primera Etapa**

En este caso particular, las probetas no fueron sometidas a ensayos acelerados, se mantuvieron bajo condiciones ambientales (temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C) sumergidas parcialmente en solución salina al 3.5% en peso, dentro de un recipiente figura 3.5.



Figura 3.5. Probeta “A” (relación a/c =0.59) y “E” (relación a/c =0.63) en solución salina, para simulación de corrosión por cloruros.

El tiempo de inmersión de las probetas en esta primera etapa fue de 43 días, realizando el cambio de la solución salina cada 48 horas con el fin de mantener la concentración de cloruros en la solución, mientras que su monitoreo se realizaba diario anotando sus principales cambios y tomando fotografías de ellos.

- **Segunda etapa**

Para la segunda etapa de simulación de ion cloruro se seleccionaron dos probetas de diferente relación a/c conforme a lo descrito en la tabla 3.4. Éstas fueron colocadas dentro de la cámara de corrosión atmosférica en unos recipientes de plástico (figura 3.6), donde se depositaría la solución salina al 3.5% en peso para sumergir parcialmente las probetas. Cabe mencionar que en esta etapa se le agrego la inyección de óxido nitroso (N_2O), para estimular el proceso de corrosión y también con el fin de simular una atmósfera marino-industrial. Una vez que las probetas se encontraron acomodadas dentro de la cámara y después de ser sellada, ésta fue programada indicando las condiciones de trabajo para todo el ensayo (tabla 3.5). Las probetas fueron sometidas a 240 ciclos de simulación en la cámara y una vez transcurrido dicho periodo fueron retiradas de la cámara para realizar los criterios de corrosión seleccionados.

3.3.2 Probetas sometidas a Nitración (ensayos acelerados)

La generación de la nitración en las muestras consistió en someter al grupo de 4 probetas “C”, “D”, “G” y “H”, con diferentes relaciones a/c mostradas en la tabla 3.4, a una concentración de N_2O , conforme a lo mencionado en la tabla 3.5, introduciéndolas en la cámara ambiental. Para los ensayos se utilizará una humedad relativa del 65% y 35 °C. Como se muestra en la tabla 3.4 las probetas se introdujeron a 240 ciclos y con dos diferentes relaciones a/c, con la finalidad de observar la diferencia de deterioro en cada relación a/c. Después de 7 días de curado las probetas fueron acomodadas dentro de la cámara atmosférica como se muestra en la figura 3.6. Se selló perfectamente la cámara para evitar fugas y se programó para la realización de las pruebas, indicando las condiciones de trabajo para todo el ensayo en la tabla 3.5.



Figura 3.6. Acomodo de probetas en la cámara de en sayos acelerados

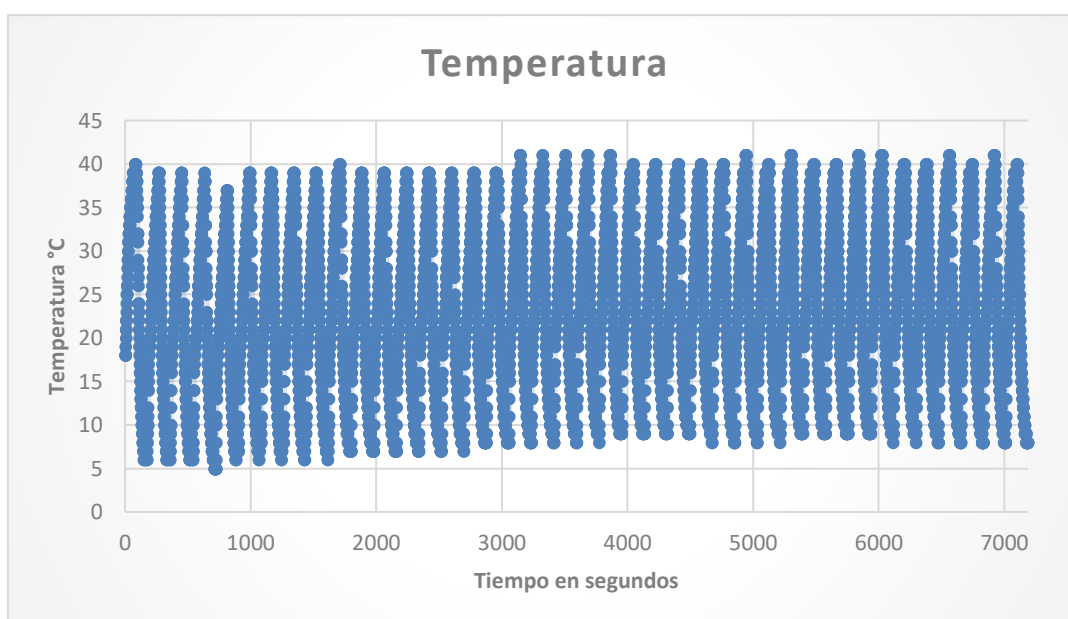
El ensayo acelerado consta de 240 ciclos, durante los cuales se mantuvo una temperatura máxima y una mínima, tratando de amplificar el efecto del cambio de temperatura que se experimenta durante un día. Cada ciclo equivale a la exposición de las probetas durante 24 horas. Se contó con un humidificador para mantener una humedad relativa del 65% dentro de la cámara, y, para que la nitración se hiciera evidente en las probetas se inyectó N_2O a una concentración de 12 ppm (tabla 3.5). Al término de los ciclos programados para una jornada, que constaba de 10 horas de prueba (40 ciclos aproximadamente), se tomaron los potenciales a las probetas. Una vez concluidos los ciclos programados, las probetas fueron retiradas de la cámara para su respectivo análisis con los criterios citados.

Tabla 3.5. Condiciones de trabajo para cada ciclo de los ensayos de Nitración.

T max °C	T min °C	T cte.	Cantidad de N_2O por ciclo	Tiempo de inyección de gases por ciclo [s]
40	5	3 min	12 ppm	10

A medida que los ensayos transcurrían el porcentaje de humedad relativa (%HR) iba cambiando conforme la temperatura variaba dentro de la cámara. La temperatura, al alcanzar

su nivel máximo y mínimo se mantuvo constante durante tres minutos, tratando de acelerar el efecto de la intemperie, gráfica 3.1.



Grafica 3.1. Comportamiento de la temperatura durante los ensayos acelerados de Nitración.

3.4 Criterios de evaluación

En la actualidad existen diferentes técnicas para la evaluación y localización de áreas corroídas en el concreto, gracias al continuo y periódico monitoreo de la corrosión. Dentro de las técnicas de evaluación empleadas se pueden mencionar las siguientes:

- ❖ Técnicas de apariencia
- ❖ Métodos gravimétricos
- ❖ Pérdida de propiedades mecánicas
- ❖ Cambios en las propiedades eléctricas
- ❖ Mediciones electroquímicas

Esta última técnica está basada principalmente en mediciones del potencial de corrosión, E_{corr} , densidad de corriente de corrosión i_{corr} y resistencia eléctrica. En donde, el potencial de corrosión está relacionado con la probabilidad de que el acero de refuerzo sufra corrosión activa. Las últimas dos técnicas proporcionan información relacionada con la velocidad de corrosión en el concreto reforzado.

La corrosión en el concreto reforzado es un problema que no solo afecta la integridad estructural de edificios, dado que causa agrietamientos en el concreto y reducción de espesor en las armaduras, sino que también compromete la seguridad de las personas que lo habitan y de terceros ^[22].

El grado de deterioro estructural se establece efectuando un diagnóstico para encontrar la solución óptima de reparación (si se diera el caso) y evitar mayores problemas de corrosión en el futuro, es necesario concentrarse en la identificación del problema mediante la medición de parámetros que describan objetivamente la magnitud del daño. Para el seguimiento y la valoración de la corrosión, es conveniente utilizar más de un criterio, por lo tanto, en esta investigación se optó por tomar en cuenta la medición del potencial de corrosión, influencia del NO₂ en el concreto mediante el método de colorimetría (indicador de fenoltaleína) y el método de apariencia (inspección visual).

3.4.1 Medición de Potencial de Corrosión

El potencial electroquímico de corrosión (E_{corr}) del acero en el hormigón es un parámetro que indica el estado del avance de la corrosión (pasivo o activo) ^[22]. Actualmente, esta técnica es la única reconocida mediante normas para identificar el estado de corrosión del acero de refuerzo.

El método es convenientemente aplicado para materiales (por ejemplo, aceros inoxidable, aleaciones base níquel titanio, acero de refuerzo, entre otros) que deben su resistencia a la corrosión, a la presencia y conservación de una película superficial protectora, la cual los hace pasivos en muchos medios ^[11].

El método de medición de potencial se emplea para detectar la carga negativa y así proporcionar una indicación de la actividad corrosiva. Si el acero de refuerzo se corroe, los electrones tenderán a fluir desde la barra al electrodo de referencia. En el electrodo los electrones se consumirán en una reacción de reducción, transformando los iones cobre de la solución de sulfato de cobre en átomos de cobre depositados en la varilla. Las áreas donde existe corrosión son identificadas por medio de potenciales muy negativos, mientras que en zonas donde no hay corrosión los potenciales son menos negativos.

No es posible determinar el valor absoluto del potencial y, por lo tanto, para tener un elemento de comparación, es necesario medir la diferencia de potencial entre la superficie del acero y un electrodo de referencia, dichos electrodos de referencia son:

- ❖ Calomel (Hg_2Cl_2) saturado
- ❖ Cloruro de plata saturado
- ❖ Cobre/ sulfato de cobre (Cu/CuSO_4)

Para el presente proyecto fue empleado el electrodo de referencia Cobre/Sulfato de cobre, tanto para las probetas sometidas a corrosión por NO_x como las sometidas a corrosión por cloruros.

El procedimiento para la evaluación de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto está contenido en la Norma ASTM C876-91, la cual establece criterios que relacionan al potencial de corrosión y su condición de corrosión como se muestra en la tabla 3.6

Tabla 3.6. Criterios de evaluación de las mediciones de potencial ^[22]

$E_{\text{CORR vs CSE}}$	Riesgo de Corrosión	Tipo de Corrosión
> -200	Bajo	Acero en estado pasivo
-200 a -300	Moderado	Transición activo-pasivo
< -300	Alto	Corrosión activa

Si el acero está pasivado el potencial medido es pequeño (cero a -200 mV en una media celda cobre-sulfato de cobre, o incluso una lectura positiva); si la capa pasiva está débil y crecientes cantidades de acero se están disolviendo (o si pequeñas zonas se corroen, pero el potencial es aceptable para una zona pasiva), el potencial presenta variaciones de hasta -350 mV. En un aumento negativo mayor que -350 mV el acero está generalmente en estado de corrosión ^[23,28].

Para la medición de los potenciales durante los ensayos acelerados de corrosión contenidos en la norma citada, se sigue lo siguiente:

- I. Seleccionar la probeta de trabajo en la cual se realizarán las mediciones, teniendo libre acceso al electrodo de trabajo y verificando que exista continuidad eléctrica del acero al momento de efectuar las mediciones
- II. Limpiar la superficie del acero a evaluar, la cual tendrá una conexión al negativo del multímetro (-).
- III. Efectuar la conexión del electrodo de referencia Cu/CuSO₄, al positivo del multímetro (+)
- IV. Sumergir el electrodo de referencia en la solución acuosa, efectuar la medida de potencial y registrarla.

A consecuencia que el electrodo de referencia Cobre/Sulfato de Cobre, que se empleará tiende a contaminarse con mucha facilidad al estar sumergido en medios acuosos, durante su utilización se recomienda lo siguiente:

- ❖ Limpiar perfectamente la barra de cobre del electrodo de referencia (utilizando una lija) durante cada medición, con la finalidad de evitar variaciones de potenciales durante las mediciones y sus respectivos registros.

En mediciones in situ (figura 3.7) se recomienda seguir los pasos antes mencionados, con la diferencia de que, si el acero de refuerzo no está con libre acceso para su medición, deberá perforarse la estructura hasta descubrir el acero. Una vez localizado el acero, y después de cerciorarse que exista continuidad eléctrica, se procede a realizar la medición de potencial, colocando sobre la superficie del hormigón una esponja plana delgada, previamente humedecida, para mejorar el contacto electrodo-hormigón. En este tipo de mediciones, no es necesario limpiar la barra de cobre del electrodo.

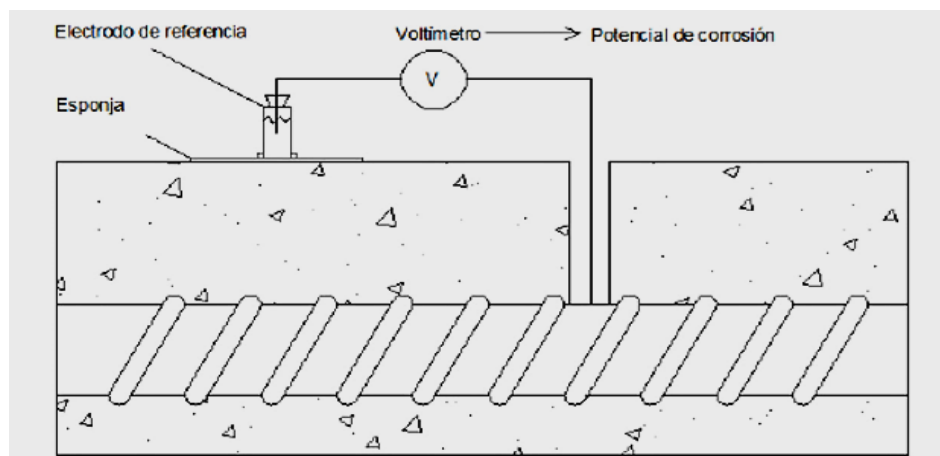


Figura 3.7. Esquema en donde se muestra la medición de potencial in situ.

Al concluir los ensayos de cada jornada para el presente trabajo, se realizó la medición de potencial para las 4 probetas in situ, ya que éstas permanecieron expuestas al ambiente simulado dentro de la cámara de corrosión sin estar sumergidas en ningún medio acuoso. El procedimiento de la norma ASTM C-876 propone límites (tabla 3.6) que establecen el grado de corrosión del acero, sin embargo y debido a que el potencial está afectado por la humedad, espesor del recubrimiento, grado de carbonatación, contenido de cloruros, entre otros, se recomienda correlacionar los datos obtenidos con experiencias previas de pruebas de laboratorio y campo, así mismo, es preferible acompañar estos datos con otros resultados de otras pruebas ^[11]. Por esta razón este trabajo se complementó con la medición de profundidad de carbonatación y apariencia.

3.4.2 Profundidad del N_2O en el concreto, método de colorimetría.

En la prevención de la corrosión del concreto reforzado la coloración por fenolftaleína es una técnica muy utilizada ya que al tener un pH por debajo de 8, el acero se puede corroer. Mientras que a un pH muy alcalino (mayor a 9.5) se encuentra pasivo.

Este método permite diferenciar tres zonas de pH en el concreto, inferior a 8, donde la disolución se torna incolora, entre 8 y 9.5, donde adquiere una tonalidad rosa suave, y mayor a 9.5, donde adquiere un color rojo purpura intenso (figura 3.8) ^[23]

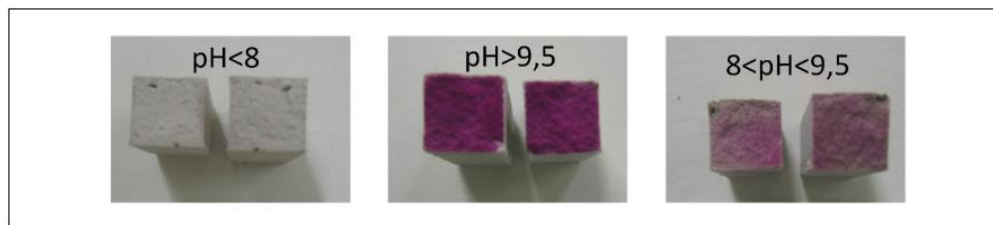


Figura 3.8. Tonalidades de la fenolftaleína en el concreto ^[23].

Para establecer un estimado de la profundidad que ha alcanzado el efecto del NO_2 en el concreto, se mencionó que se utilizaría el método de evaluación de fenolftaleína, para obtener los parámetros requeridos.

En el presente trabajo se pretende estudiar el efecto del ion cloruro y el NO₂ en el concreto, por lo que las probetas después de transcurrido el tiempo de simulación se determinó el avance del ion cloruro y de nitración en cada una de ellas respectivamente.

Al término de la simulación, cada una de las probetas se dividió en 3 partes, conforme se muestra en la figura 3.9 para ser seccionadas posteriormente.

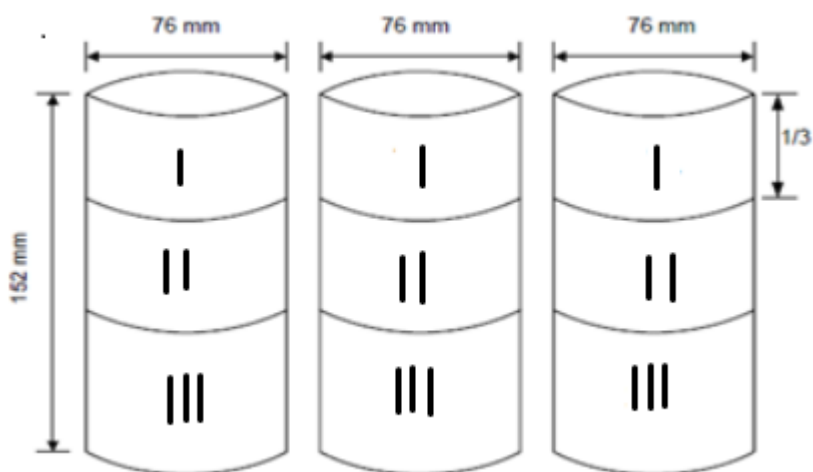


Figura 3.9. Las probetas son divididas en 3 partes iguales para ser cortadas posteriormente ^[11].

Con la finalidad de que el acero de refuerzo del concreto no sufriera contaminación por un agente externo al ser cortadas, se empleó un disco abrasivo para realizar los cortes en seco, empotrando las probetas en una prensa para poder realizar los cortes (figura 3.10). Cabe mencionar que de esta forma solo se seccionó el concreto, y la varilla se cortó posteriormente con segueta.



Figura 3.10. Muestra de cómo se sujetó cada probeta para realizar los cortes.

La forma final de como quedaron cortadas las probetas se muestra en la figura 3.11.



Figura 3.11. Vista final de las probetas después de cortarlas con el esmeril.

La técnica de indicador de fenolftaleína comúnmente es empleada para visualizar el avance del CO_2 en el concreto, pero en este caso se utilizó para ver el efecto del NO_2 en el concreto. Como complemento a esta técnica, se puede determinar una constante, “k”, generalmente para carbonatación, pero en este caso se aplicó para nitración. La constante “k” depende básicamente de cuatro parámetros:

- La concentración del NO₂ en el aire.
- La permeabilidad del concreto de recubrimiento.
- La humedad relativa del concreto de recubrimiento (que depende de la humedad relativa del ambiente).
- El contenido de CaO en la pasta de cemento hidratada del recubrimiento (que depende del contenido y del tipo de cemento).

Se le conoce como profundidad de nitración, d_k , a la distancia promedio (medida en mm) de la superficie externa del concreto al eje de la región donde inicia la coloración violeta, por efecto del indicador químico. Por lo general en la práctica, el frente tiene una trayectoria irregular, por consiguiente, se toma el valor promedio y máximo (d_{kmax}).

La medición de la profundidad de nitración debe hacerse durante 30 segundos, inmediato a la aplicación del indicador (Shaw, J, 2003) [25]. Además, cuando el concreto está demasiado seco es posible atomizar un poco de agua antes de aplicar la fenolftaleína, esto ayudará a visualizar de mejor manera la profundidad del deterioro.

La tabla 3.7, muestra la calidad del concreto en función de “k” [11]. Es necesario mencionar que estos valores son a criterio propio, ya que no necesariamente en base a este resultado es posible determinar la calidad del concreto al depender de varios factores, como lo son las condiciones de exposición, temperatura, tipo de cemento etc.

Tomando en cuenta los criterios para la evaluación por carbonatación, en el presente trabajo se evalúa el efecto del NO₂, calculando los parámetros especificados mediante la técnica de colorimetría para determinar la influencia del NO₂ en el concreto.

Tabla 3.7. Calidad del concreto en función de la constante de nitración^[11]

	CONCRETO POBRE	CONCRETO REGULAR	BUEN CONCRETO
k (mm/año ^{1/2})	> 9	9>k<6	<6

3.4.3 Método de apariencia

Con este método se pretende identificar si la corrosión se está produciendo actualmente o no en la estructura, y en dado caso de que se esté produciendo actualmente la corrosión, hasta donde es que el daño ha llegado en el concreto reforzado. Los factores que determinarán la calificación final de las probetas se basan en:

- La agresividad ambiental
- Y el nivel de daño

Al mencionar, nivel de daño por corrosión, se pueden detectar diferentes tipos de daños, dentro de los cuales los siguientes tres son los más apreciables:

- Manchas debidas a los productos de corrosión.
- Fisuras debido a la corrosión del acero de refuerzo.
- Perdida de recubrimiento en algunas zonas.

En esta técnica se utilizarán fotografías del antes, durante y después de los ensayos acelerados, con la finalidad de tener una comparativa del avance del deterioro por corrosión en el acero de refuerzo.

Una vez concluida la simulación de los ensayos acelerados en la cámara de corrosión, las probetas fueron sacadas para realizar la respectiva evaluación del deterioro en el acero de refuerzo, con las técnicas seleccionadas en este capítulo.

Los resultados obtenidos y el análisis de estos son presentados en el siguiente capítulo donde se reportarán los puntos más sobresalientes de la investigación.

CAPÍTULO 4

4. Resultados y evaluación de las muestras.

En el presente capítulo, se reportan los resultados de los ensayos de corrosión acelerada sobre las probetas de concreto reforzado, clasificándolos de la siguiente manera:

- ❖ En la primera parte de este capítulo se presenta la evaluación de corrosión en solución salina (deterioro por ion cloruro), comenzando con la inspección visual de las probetas resaltando los cambios físicos más sobresalientes de los 43 días a los que fue sometido este ensayo, mostrando con fotografías el antes y después de la experimentación. Después se realizó el método de colorimetría, para conocer el pH del concreto mediante el método de colorimetría (fenolftaleína) aunado al cálculo de la constante k.
- ❖ En la segunda parte del capítulo se muestran los datos obtenidos de los ensayos acelerados de corrosión, que fueron sometidos a humedad, temperatura y concentración de gas (óxido nitroso), de acuerdo a la norma mexicana de salud (NOM-023-SSA1-1993) que indica los niveles permisibles en la atmósfera para el ser humano. Se comienza mostrando los valores de potencial de corrosión de cada una de las probetas de concreto armado durante el número de ciclos respectivo. Además, se presentan las gráficas, que muestran el desempeño de las probetas durante el ensayo, el cual refleja el cambio de potencial respecto al tiempo. Continuando con el análisis de esta segunda parte del capítulo, se muestra por medio de imágenes el desempeño del N_2O (nitración), en las probetas, mediante criterios de evaluación para el efecto del CO_2 , como el método de colorimetría (fenolftaleína), integrando el cálculo de la constante k obtenida a partir del cambio de la coloración en los cortes realizados a las probetas. Por último, se realizó el análisis de inspección visual con el apoyo de fotografías tomadas antes, durante y después de los ensayos de corrosión acelerados.

4.1 Corrosión por cloruros

Después del curado de 7 días las probetas fueron sometidas a la simulación de deterioro por ion cloruro, el cual consistió en sumergirlas parcialmente (10 cm) en solución salina al 3.5%. Cabe mencionar que ambas probetas estuvieron el mismo número de días sumergidas (43) en la solución salina, bajo las mismas condiciones ambientales (humedad y temperatura ambiente), mostrando los resultados a continuación. Es importante destacar que actualmente no existen normativas que permitan identificar la agresividad del ambiente para las estructuras de concreto armado, por lo cual se utilizó, en primera instancia la norma ISO 9223-1992 para materiales metálicos^[30].

4.1.1 Resultados obtenidos por el método de técnicas de apariencia.

Durante el periodo de simulación se monitorearon las probetas cada 24 horas y cada 48 horas se les cambió la solución salina, con la finalidad de mantener la concentración de cloruros. En el transcurso del tiempo, mientras las probetas se mantenían parcialmente inmersas en solución salina, se pudieron apreciar diferentes cambios tanto en la superficie del concreto como en el acero de refuerzo que quedó expuesto en la superficie de las probetas.

En la experimentación del ensayo en solución salina, se seleccionaron dos tipos de probetas con diferentes relaciones a/c, de acuerdo con la tabla 3.4. En la figura 4.1 se observa el estado de las probetas antes de comenzar el ensayo.



Figura 4.1. Probetas antes de ser parcialmente sumergidas en solución salina. Probeta “A” relación a/c = 0.59, probeta “E” relación a/c= 0.63.

Durante el ensayo se presentaron depósitos de sal (eflorescencias) en la superficie de las probetas: el fenómeno se presentó en la probeta “A” a los 5 días después de ser sumergida parcialmente en la solución salina, mientras que en la probeta “E” se postergó por 3 días más.

De acuerdo con el código ACI 116R-00 la eflorescencia se define como un depósito de sales, usualmente blanco, que se forma en la superficie del elemento cuando la sustancia en solución emerge del interior del concreto, y seguidamente se precipita por reacciones de carbonatación o de evaporación ^[27].

La presencia de eflorescencias en las probetas es indicativo de que la solución salina, y por ende el ion cloruro, están penetrando hacia el interior del concreto, por medio del mecanismo de difusión, atacando al acero de refuerzo. Por el momento, con la técnica visual no es posible conocer si el acero de refuerzo embebido en el concreto se encuentra en estado pasivo o si ha dado inicio la despasivación y posterior inicio de la corrosión del acero de refuerzo. Por tal motivo, se tendrá que auxiliarse con otros criterios.

En la figura 4.2 se puede observar la acumulación de eflorescencias en las probetas al finalizar los 43 días de ensayo: la imagen muestra que ambas probetas acumularon en su superficie una cantidad significativa de sales, mostrando que la probeta “A” tiene mayor acumulación de sal en la superficie en comparación con la probeta “E”, cabe mencionar que la estimación de acumulación de sales en las probetas, se pudo haber calculado pesando las probetas antes y después del ensayo, pero no se llevó a cabo debido a que no se esperaba un fenómeno como éste, pero en futuras investigaciones se puede realizar dicho método. La presencia de eflorescencias en el concreto se puede asociar con la permeabilidad y porosidad de las probetas, recordando que la porosidad depende de la cantidad de cemento en el concreto (relación a/c) y que la permeabilidad del concreto depende también del curado a edad temprana.



Figura 4.2. Acumulación de eflorescencias en las probetas al finalizar los ensayos de ion cloruro.

Un concreto impermeable tiene mayores posibilidades de prevenir o de retrasar la migración de las sales solubles [27], por lo que una buena relación a/c es muy importante para contrarrestar este fenómeno, al igual que un buen curado del concreto.

Por otro lado, en el acero de refuerzo que sobresale del concreto se comenzó a presentar deterioro conforme iba avanzando el ensayo. A los tres días de comenzar los ensayos acelerados, en la varilla que sobresale de la probeta “A”, empezaron a manifestarse indicios de corrosión, como se señala por las flechas en la figura 4.3.



Figura 4.3. Primeros indicios de corrosión en las probetas sumergidas en solución salina, expuestas en el día 3.

En la probeta “E” los productos de corrosión son más significativos con respecto a la probeta “A” mostrando un deterioro más avanzado (figura 4.4). Hay que recordar, que el deterioro del acero embebido en el concreto es donde se debe corroborar la presencia o inicio de la corrosión, apoyándonos con el criterio del método de colorimetría para conocer el estado del concreto, ayudará a tener un mejor conocimiento del estado del acero de refuerzo.

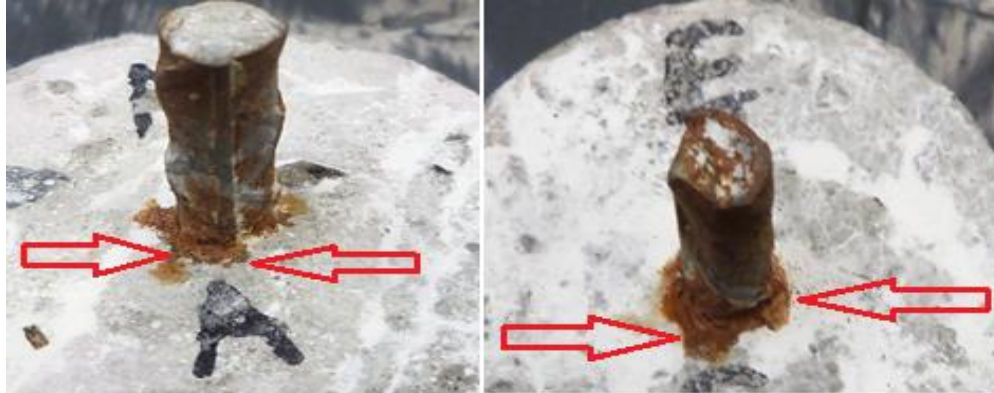


Figura 4.4. Comparación de la formación de productos de corrosión (herrumbre) entre probetas con diferente relación a/c (“A” =0.59 y “E” =0.63), expuestas en solución salina al 3.5%.

4.1.2. Resultados por el método de colorimetría

Como se puede observar en la figura 4.5, en la probeta “A”, el indicador de fenolftaleína pintó de color rosa el concreto de la probeta, de forma uniforme en toda el área, indicando que el pH se encuentra entre los valores de 8 y 9 de acuerdo con el criterio de la figura 3.8, dando pauta a que la penetración de agentes externos (en este caso, los iones cloruro) hacia el interior del concreto, están reduciendo la alcalinidad y en breve se destruirá la capa pasiva del acero de refuerzo, traduciéndose esto, en un inicio de la corrosión.

En la sección de la probeta “E” se puede observar que el indicador de fenolftaleína pintó al concreto de un color violeta tenue, indicando que el pH del concreto se encuentra en un rango mayor a 9. En este caso la varilla embebida en el concreto se aprecia en buenas condiciones, lo cual, quiere decir que el concreto todavía funciona como barrera protectora para el acero de refuerzo, lo que ocurre de modo contrario a lo acontecido en la probeta “A”.

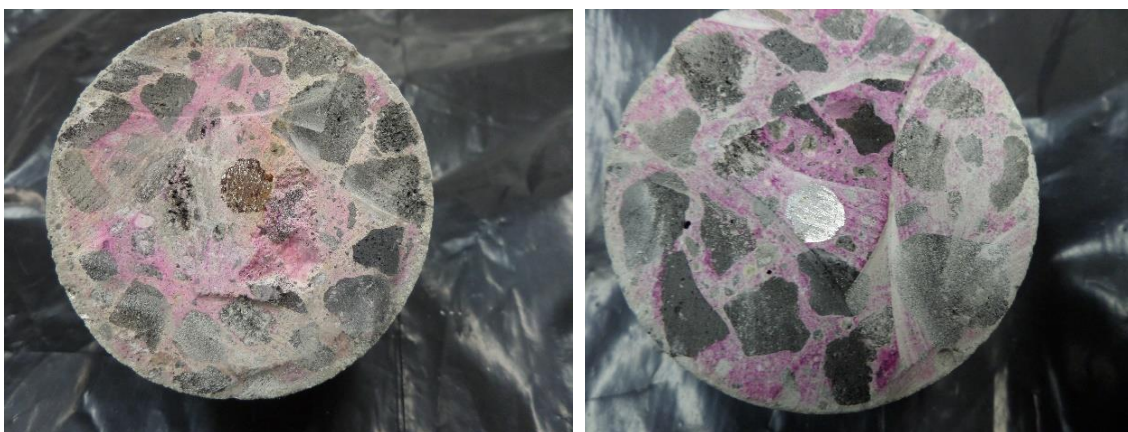


Figura 4.5. Cambio de coloración en las secciones de las probetas (izquierda “A” y derecha “E”) sumergidas en solución salina al 3.5%

De acuerdo con este criterio y lo observado en la inspección visual, el deterioro en la probeta “A” es significativamente mayor al de la probeta “E”, y conforme a la constante de ion cloruro k (tabla 4.1), calculada para cada segmento de la probeta, hubo una mayor penetración del ion cloruro en la probeta “A”, (casi el doble que en la probeta “E”). Pero si se apoya en la tabla 3.7, al tener en términos generales una $k > 9$ se dice que se tiene un concreto pobre. Aunque es algo incoherente porque, el concreto de la probeta “E” sigue funcionando como barrera física y química (pH alcalino), para el acero de refuerzo. Hay que recordar que los valores de la tabla 3.7 se pueden utilizar al criterio de cada persona y experimentación.

Tabla 4.1. Constante de penetración k de ion cloruro

Probeta	Sección	k (mm/año ^{1/2})	k_{prom} (mm/año ^{1/2})
	I	25.6	
A	II	21.46	24.15
	III	25.93	
	I	7.28	
E	II	18.45	14.76
	III	18.55	

Con lo que respecta a la probeta “A”, se puede decir que el concreto es pobre de acuerdo con el criterio de la Tabla 3.7 y con la constante k , también por el deterioro mostrado en la figura 4.6, donde las flechas señalan el deterioro (corrosión) que ha sufrido el acero de refuerzo dentro del concreto.



Figura 4.6. Secciones de la probeta “A”, las flechas muestran los productos de la corrosión (herrumbre) formada en el acero de refuerzo a consecuencia del ataque del ion cloruro.

De la tabla 4.1 se puede observar el avance que tuvo el ion cloruro hacía el interior de cada sección de la probeta correspondiente. La constante k de las secciones I (parte superior no inmersa en la solución salina) y III (parte inferior, sumergida en la solución salina) de la probeta “A” son las de mayor penetración, teniendo un promedio de $25 \text{ mm/año}^{1/2}$. La sección III muestra que el concreto de la probeta “A” aparentemente es muy permeable, lo que permitió una penetración del ion cloruro hacia el interior de la probeta de forma fácil. Cabe mencionar que también la porosidad del concreto es un factor crucial ya que la penetración será un tanto más rápida cuanto mayor sea la porosidad del recubrimiento^[30].

En la parte superior de la probeta “A” (sección I), se nota que la difusión de la solución salina en esta sección se presentó de forma rápida y sencilla, recordando que esta probeta fue la primera en presentar las eflorescencias y la que mayor contenido tuvo (figura 4.2). En la sección II de la probeta, la constante fue más pequeña relativamente, teniendo un valor promedio de $21 \text{ mm/año}^{1/2}$, mostrando que en esta zona la penetración de la solución salina fue menor.

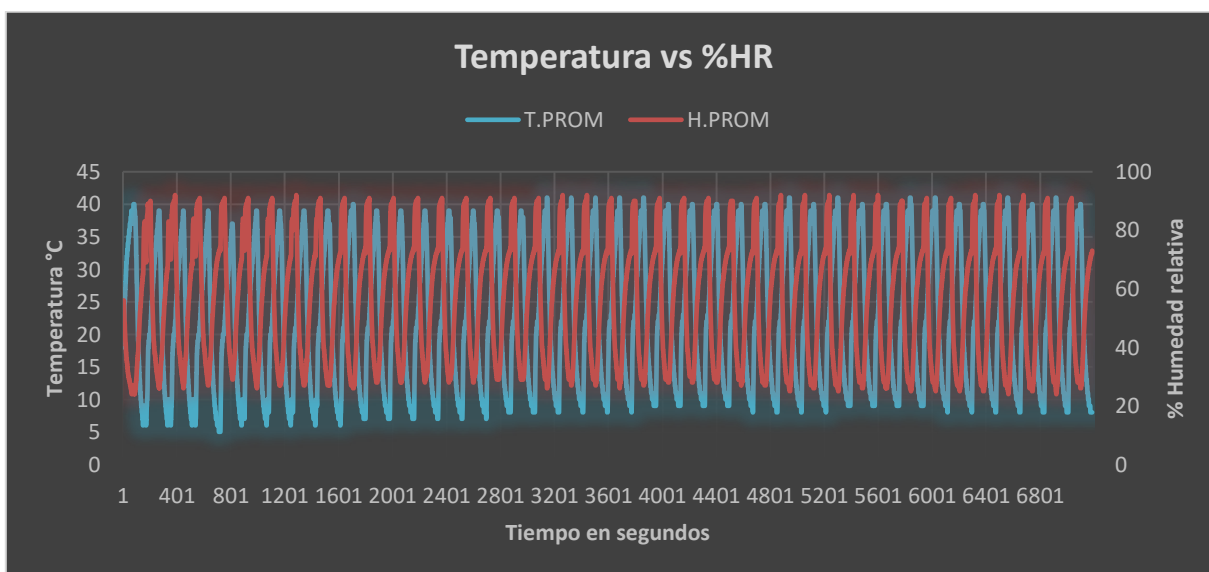
Las constantes k de penetración de ion cloruro, de las tres secciones de la probeta “E” fueron menores con respecto a las de la probeta “A”. El valor más pequeño se registró en la sección I, con un valor promedio de $7 \text{ mm/año}^{1/2}$, por lo que la penetración del ion cloruro en esta sección, se dio de forma lenta, dando a entender que el concreto posee una mejor impermeabilidad en comparación con la probeta “A”.

Las secciones II y III tuvieron una constante similar de $18 \text{ mm/año}^{1/2}$ en promedio, demostrando que en estas secciones la difusión del ion cloruro se produjo de forma relativamente lenta (comparadas con las mismas secciones de la otra probeta), provocando que la presencia de eflorescencias en la sección I tardará en formarse sobre la superficie.

Con este análisis queda claro que la permeabilidad del concreto es un factor importante para la protección del acero de refuerzo, como en este caso donde el concreto se encuentra sumergido en solución salina, evitando la penetración de los iones cloruro hacia el interior. Hay que recordar que la permeabilidad es un factor que depende de la relación a/c, porque, bajas relaciones a/c y relativamente altos contenidos en cemento, son una garantía de lentas difusividades de agentes de deterioro ^[30], y también, depende del tiempo de curado que se le dé al concreto.

4.2. Corrosión por nitración

Después de ser curadas las probetas durante 7 días, fueron acomodadas dentro de la cámara atmosférica conforme a la selección de la tabla 3.4. Dentro de la cámara se programaron ciclos, indicando las condiciones de trabajo para todo el ensayo tabla 3.5. Una vez programados los ciclos, la cámara fue sellada para evitar fugas, y se comenzaron a correr los ciclos. Para que la nitración se hiciera presente más rápido y evidente en el concreto se empleó N₂O a una concentración de 12 ppm. Durante los ensayos acelerados en la cámara atmosférica, para evaluar el comportamiento del acero de refuerzo en el concreto, se llevó a cabo un registro de temperatura y humedad relativa durante todo el ensayo (grafica 4.1).



Gráfica 4.1. Gráfica comparativa, Temperatura vs %HR, de ensayos con gases.

Al concluir los 240 ciclos a los que fueron sometidas las probetas (tabla 3.4), éstas se retiraron de la cámara atmosférica, para realizarles los análisis de corrosión correspondientes, conforme a cada método seleccionado, mostrándolo a continuación.

4.2.1 Resultados por el método de medición de potencial

Por cuestiones de seguridad, debido al gas empleado, y eficiencia de la prueba de corrosión acelerada, la cámara atmosférica no se podía estar abriendo a cada momento. Por tal motivo, la toma de potencial se llevó a cabo durante determinado número de ciclos, debido a esto el número de datos obtenidos es pequeño, pero muy significativo. Cada probeta tiene su respectivo gráfico de variación de potencial.

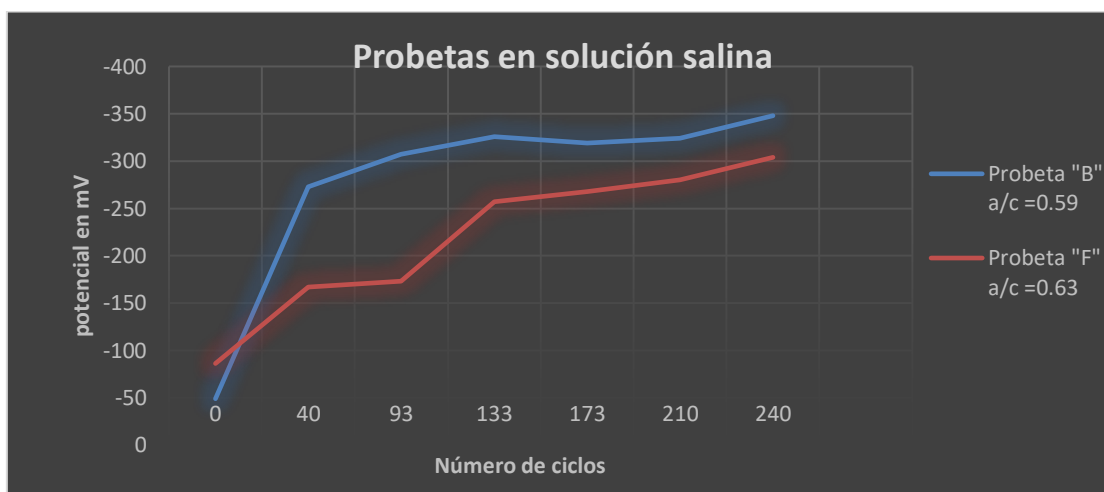
Los datos recabados se presentan en la tabla 4.2, donde, la primera columna muestra el número de ciclos en los que se tomaron las lecturas de potencial, las dos columnas siguientes corresponden a las probetas sumergidas en solución salina, donde, la columna de la izquierda pertenece a la probeta “B” con relación $a/c = 0.59$ y la del lado derecho a la probeta “F” que tiene una relación $a/c = 0.63$. Las cuatro columnas restantes pertenecen a las probetas sometidas solo a gases donde, la cuarta y quinta columna corresponde a los potenciales registrados de las probetas, “C” y “D”, con relación $a/c = 0.59$. Las dos columnas restantes, sexta y séptima, contienen los potenciales registrados de las probetas “G” y “H”, que tienen una relación $a/c = 0.63$.

Tabla 4.2. Valor de potencial de las probetas sometidas a ensayos acelerados de corrosión.

Número de Ciclos	Probetas en solución salina al 3.5% y gas		Probetas sometidas a gas			
	Probeta "B" $a/c = 0.59$	Probeta "F" $a/c = 0.63$	Probeta "C" $a/c = 0.59$	Probeta "D" $a/c = 0.59$	Probeta "G" $a/c = 0.63$	Probeta "H" $a/c = 0.63$
0	-49	-86.2	-59.3	-69.6	-81.3	-65.4
40	-273	-167	-119	-126	-103.2	-74.2
93	-307	-173	-188	-112	-97	-99.5
133	-326	-257	-183	-142	-120	-85
173	-319	-268	-172	-145	-124	-101.2
213	-324	-280	-175	-148	-134	-94
240	-348	-304	-182	-153	-134	-96

Como se puede notar, los valores de potencial en general tendieron a ir en aumento conforme los ciclos avanzaban y, donde, los potenciales que sobresalen son de las probetas sumergidas en solución salina, teniendo como máximo un potencial de -348 mV en el ciclo número 240 para la probeta “B”, que en términos generales fue la probeta que mayor potencial registró durante todo el ensayo. El cambio en los potenciales da a entender en primera instancia, que los agentes degradantes están emigrando hacia el interior del concreto, para comenzar a degradar el acero de refuerzo.

Las probetas sumergidas en solución salina registraron potenciales por encima de los -300 mV, ya que, al tener los gases de óxido nitroso aunados a la solución salina, el medio simulado fue más agresivo, dando como resultado un deterioro más acelerado en el acero de refuerzo. Mientras que en las probetas sometidas solamente a gas sus potenciales durante todo el ensayo no sobrepasaron los -200 mV, registrando un potencial máximo de -188 mV en la probeta “C” durante el ciclo 93, dando a entender que el acero de refuerzo se encuentra en un estado pasivo. Cabe mencionar que durante la toma de lectura de potenciales existieron variaciones, las cuales se pudieron deber a errores en la toma de lecturas en cuanto a la saturación de la solución del electrodo de referencia.

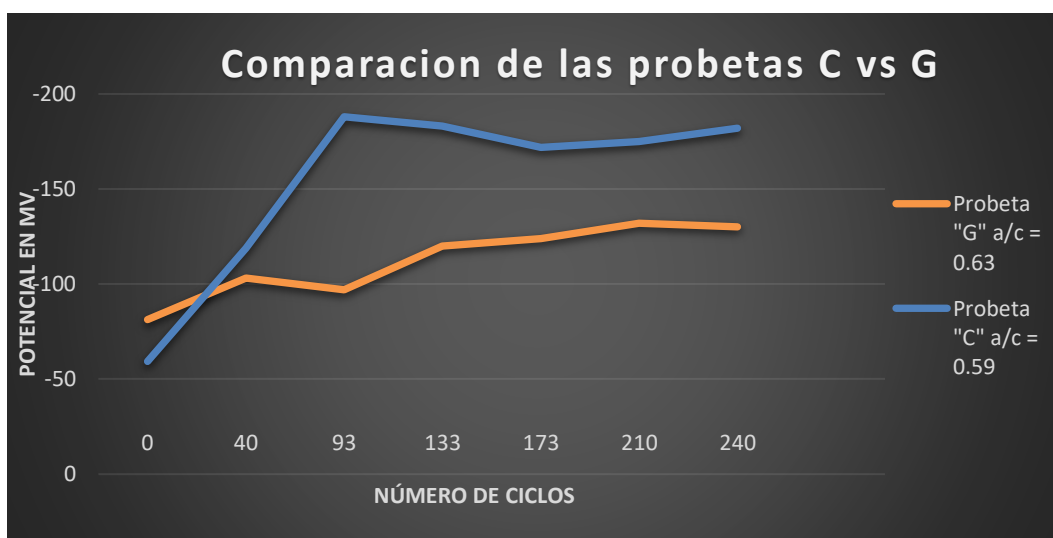


Grafica 4.2. Comparación de probetas con diferente relación a/c, sometidas a gases y solución salina al 3.5%.

En la gráfica 4.2 se muestra el comparativo de los potenciales de las probetas sometidas a gases y solución salina con diferente relación a/c, se observa que el comportamiento del potencial de la probeta “B” en los primeros 40 ciclos creció de forma descomunal, pasando de

un estado pasivo a un estado activo-pasivo o de incertidumbre. Entre los ciclos 93 y 133 los potenciales se comportaron de manera casi lineal incrementándose poco a poco, pasando de un estado de incertidumbre a un estado de corrosión activa. Los potenciales en la probeta “F” tuvieron un comportamiento ascendente durante los primeros 133 ciclos, para después comportarse de forma casi lineal, con una pendiente pequeña, en los ciclos restantes. Se puede observar que la probeta “F” necesito el triple de ciclos para poder pasar de un estado de corrosión pasiva a un estado de incertidumbre en comparación con la probeta “B”. y también que el estado de corrosión activa, lo alcanzaría hasta el ciclo 240. Después de los 130 ciclos los potenciales de las dos probetas se mantuvieron paralelas, siendo el potencial de la probeta “B” la que se mantuvo por encima de los potenciales de la probeta “F”.

Conforme a los potenciales mostrados en la gráfica comparativa 4.2, la probeta “B” fue la que mayor deterioro sufrió durante el ensayo, esto se podrá observar más adelante con la comparación de imágenes.

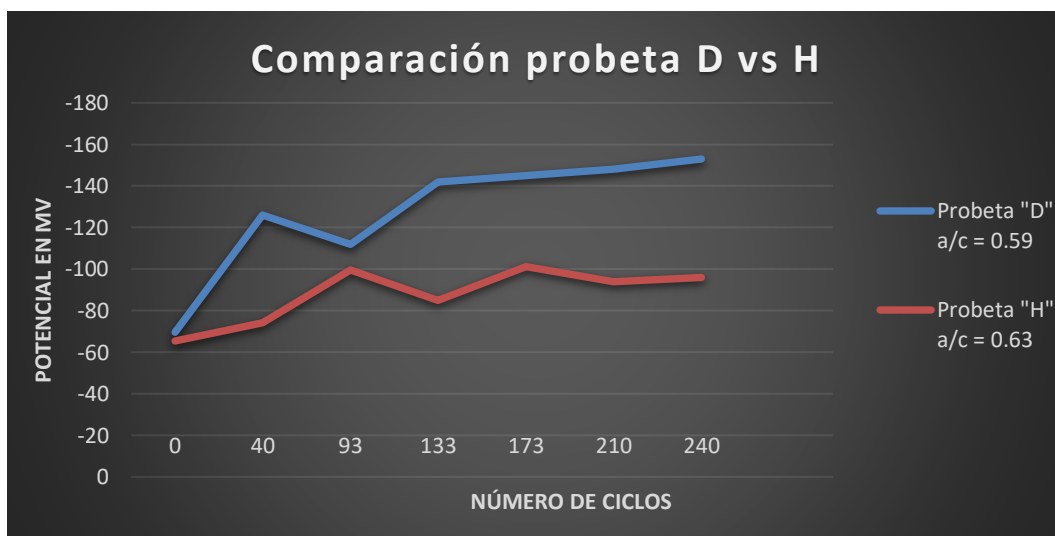


Gráfica 4.3. Comparativo de probetas con diferente relación a/c, sometidas a humedad temperatura y gases.

Las probetas “C” y “G” sometidas a humedad, temperatura y gases tuvieron un comportamiento similar al de las probetas en solución salina. El potencial en la probeta “C” en los primeros 93 ciclos aumentó de forma rápida, llegando a alcanzar su máximo potencial que fue de -188 mV, para después sufrir un pequeño decremento en el ciclo 173 y volver a aumentar su potencial conforme los ciclos continuaban. Este comportamiento de los

potenciales en la probeta “C” parece ser una evidencia de que el concreto de la probeta sufre una penetración rápida de los óxidos de nitrógeno, lo cual hace que los potenciales se eleven rápidamente, y después sufre una saturación haciendo que el avance de los NOx hacia el interior sea más lento. Este comportamiento se puede asociar con la permeabilidad y porosidad del concreto. Los potenciales de la probeta “G” muestran un incremento constante durante todo el ensayo teniendo una pequeña variación en el ciclo 93 disminuyendo su potencial, pudiendo deberse a un error en la toma de la lectura. Su potencial máximo lo obtuvo en el ciclo 210 con una lectura de -134 mV el cual se mantuvo constante hasta el final del ensayo. En esta probeta el comportamiento de los potenciales parece indicar que el ingreso de los NOx hacia el interior del concreto se dio de forma lenta pero constante durante todo el ensayo, lo que demuestra que el concreto de la probeta “G” es resistente ante el ataque de los óxidos de nitrógeno, lo que se puede asociar a su buena impermeabilidad y que la relación a/c es mejor respecto de la probeta “C”.

A pesar de que la probeta “C” tuvo potenciales más altos que los de la probeta “G”, ambas probetas cuentan con potenciales que se encuentran en la zona de pasividad del acero de refuerzo.

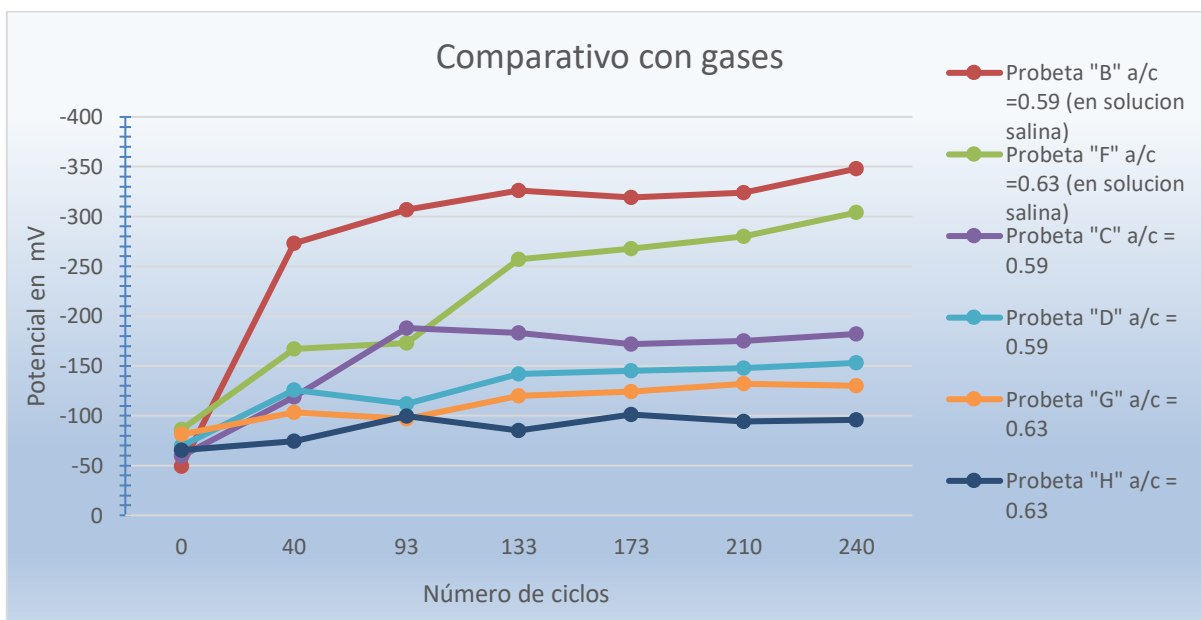


Gráfica 4.4. Probetas sometidas a humedad, temperatura y gases con diferentes relaciones a/c.

La gráfica 4.4 muestra que, al iniciar los ensayos acelerados, la probeta “D” y “H” tenían un potencial aproximado, y, conforme los ciclos avanzaban los potenciales se comenzaron a alejar poco a poco sin llegar a cruzarse en ningún momento. Ambas probetas tuvieron

variaciones en los potenciales, siendo la probeta “H” la que tuvo mayor variación en el transcurso de los ensayos, mientras que la probeta “D” mantuvo una tendencia lineal a partir del ciclo 133. Cabe recordar que estas dos probetas fueron las que se encontraron más alejadas del rocío del humidificador, por lo que el ciclo de humedad secado repercutió en la penetración de los NOx hacia el interior del concreto. En el ciclo número 240, la probeta “D” registró su máximo potencial, siendo este de -153 mV, mientras la probeta “H” registro dos potenciales máximos, uno en el ciclo 93 con un potencial de -99.5 mV y el otro en el ciclo 173, marcando -101.2 mV. Ambas probetas no superaron un potencial mayor a -160 mV, mostrando que el acero de refuerzo embebido en el concreto se encuentra en buenas condiciones (sin corroerse).

En la gráfica 4.5 se muestran los potenciales durante todo el ensayo, el comportamiento de los potenciales de las 6 probetas en un principio se muestra casi igual, pero conforme los ciclos transcurrían los potenciales se mostraron diferencia en todas las probetas. Los potenciales de las probetas sumergidas en solución salina son las que muestran una tendencia similar después del ciclo 133, al igual que las probetas “D” y “G”, con diferente relación a/c, a partir del ciclo número 40. En las dos probetas restantes, “C” y “H”, sus potenciales fueron más dispersos, siendo “C” la probeta con potenciales más altos, en comparación con “H”.



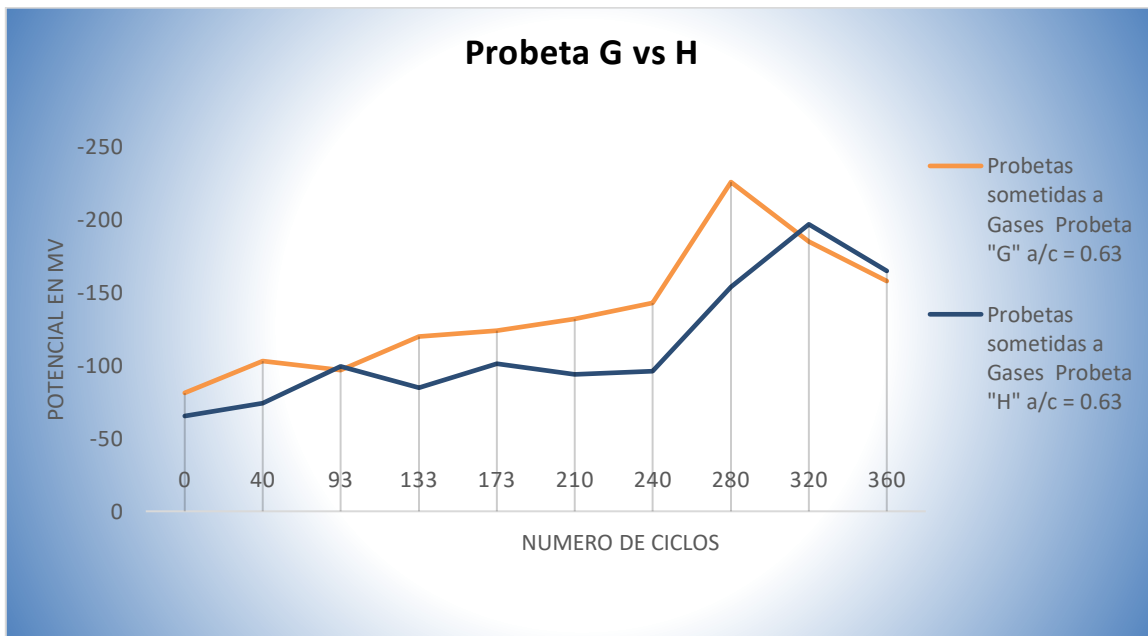
Grafica 4.5. Comparativo de las 6 probetas sometidas a gases.

Las cuatro probetas sometidas solo a gases (“C”, “D”, “G” y “H” con diferentes relaciones a/c respectivamente) no sobrepasaron potenciales mayores a -200 mV durante todo el ensayo, lo que coloca a los aceros de refuerzo de estas probetas en la zona de pasividad, de acuerdo con los valores del criterio de la norma ASTM C-876-91 mostrados en la tabla 3.6. Las probetas “C” y “D” con la misma relación a/c =0.59, durante los primeros 40 ciclos, mostraron un comportamiento similar en su potencial. Al avanzar la prueba, la probeta “C” tuvo un incremento en su potencial en el ciclo 93 llegando a su máximo de -188 mV. Este comportamiento puede estar asociado con el acomodo dentro de la cámara atmosférica, ya que la probeta “C” se encontraba más cerca del rocío del humidificador, pudiéndose mantener humectada por más tiempo que la probeta “D”, lo que ayudaría a tener una mayor difusividad de los NOx hacia el interior del concreto. Esto se podrá apreciar en las imágenes del método de colorimetría mostradas más adelante.

Caso contrario para las probetas sumergidas en solución salina (“B” y “F”), las cuales mostraron un comportamiento diferente en los potenciales, donde la probeta “B” con una relación a/c =0.59, paso de un estado de corrosión bajo (pasivo) a un estado de transición activo-pasivo de corrosión en los primeros 40 ciclos, haciendo notar que la penetración de ion cloruro hacía el interior de la probeta se propagó rápido en comparación con la probeta “F”, que necesitó casi 3 veces el mismo número de ciclos para que pasara de un estado pasivo a un estado de corrosión activa-pasiva. En el ciclo 93 la probeta “B” ya presenta un riesgo de corrosión alto, al superar los -300 mV, mientras que la probeta “F” lo presentó hasta el ciclo 240. Derivado de esto, podría señalarse que la relación a/c =0.63 de la probeta “F” fue mejor ante el ataque del ion cloruro aunado a gases, que la relación a/c =0.59 de la probeta “B”.

Haciendo un comparativo de los potenciales entre las diferentes relaciones a/c, se observa que las probetas con relación a/c =0.59, en términos generales, es en la que se inició el experimento con los potenciales más bajos y las que incrementaron su potencial rápidamente en los primeros ciclos del ensayo. En comparación las probetas con relación a/c =0.63 el incremento del potencial fue gradualmente conforme avanzaban los ensayos. Esto puede estar asociado directamente con las propiedades de cada concreto, como la permeabilidad, la cual depende y se ve afectada por el curado que se le dé al concreto a edades tempranas.

Los potenciales de la probeta “H” fueron los potenciales más bajos registrados durante todo el ensayo, y las que tuvieron menor penetración de los gases como se podrá observar con imágenes en el siguiente subcapítulo. En el acomodo de las probetas dentro de la cámara de corrosión, la probeta “H” estuvo más alejado del rocío del humidificador, esto aunado a los cambios de humedad relativa y temperatura pudo haber provocado que el concreto permaneciera más seco en comparación con las otras probetas. Debido a estas circunstancias y al encontrarse ya seccionadas las probetas, se sumergieron parcialmente en agua la sección III de las probetas “H” y “G”, que también mostró poca penetración y potenciales bajos, con la finalidad de humectar el concreto. Ambas secciones de las probetas se humectaron durante 36 horas midiendo su potencial cada 12 horas.



Grafica 4.6. Comparación de potenciales después de ser humectadas las probetas.

Los potenciales de las probetas tuvieron un incremento significativo conforme el tiempo de humectación transcurría, registrando un máximo de -226 mV en la probeta “G” en el ciclo 280, mientras que la probeta “H” obtuvo su máximo en el ciclo 320 con un valor de -197 mV. Ambas curvas se interceptan antes de que la probeta “H” registre su máximo potencial, mientras el potencial de la probeta “G” tiende a disminuir. Derivado de esto, se hace notorio que la presencia de humedad en el concreto es necesario para que los agentes de deterioro (en este caso los NO_x) ingresen hacía el interior del concreto.

4.2.2. Resultados por el método de colorimetría.

Como se mencionó en el apartado 3.5.1, para conocer la influencia de los NO_x en el concreto armado, se utilizó la profundidad de nitración, mediante el método de colorimetría (usando fenolftaleína). Este método fue utilizado tanto para las probetas sometidas en solución salina, gases, humedad relativa y temperatura, como para las que estuvieron solo sometidas a las últimas tres variables.



Figura 4.7. Cambio de coloración en las secciones de las probetas “B” (izquierda) y “F” (derecha), inmersas en solución salina.

El cambio de coloración en la probeta “B”, se observa que es un color violeta fuerte en el centro de la probeta, mientras que hacía el área perimetral la coloración es transparente, dando a entender que el concreto tiene un pH cercano o menor a 8 de acuerdo con el criterio de la figura 3.8. Esto parece apuntar a que el ataque que sufrió el concreto por el ion cloruro aunado con los NO_x fue muy agresivo para la relación a/c de esta probeta. Con respecto a la coloración en las secciones de la probeta “F” se colorearon las superficies de forma uniforme en toda el área, de un color rosa fuerte, mostrando que el concreto se encuentra en condiciones de proteger el acero de refuerzo.

En ambas probetas se puede apreciar que el acero de refuerzo se encuentra en óptimas condiciones (sin presencia de corrosión), a pesar de que los potenciales medidos en los últimos

ciclos daban a entender que el acero estaba empezando a sufrir corrosión, de acuerdo al criterio de la norma ASTM C 876-91. Cabe mencionar que el uso de un solo criterio no es suficiente para corroborar el deterioro sufrido por los ensayos en las probetas, por lo que el complemento con este criterio nos da una mayor certeza de lo que les está pasando al acero de refuerzo.



Figura 4.8. Cambio de coloración en las secciones de las probetas con relación a/c =0.59.

La coloración de las probetas con relación a/c =0.59 sometidas a la acción de los NO_x , muestran un color violeta intenso en la superficie coloreada, demostrando que esa área del concreto se encuentra con un pH alcalino. El avance de la nitración hacía el interior del concreto es más notorio en la probeta “C”, con un avance de forma irregular, mientras que en la probeta “D” la superficie se coloreo de manera más homogénea. El avance de los gases



(NO_x), hacía el interior del concreto no ha producido ningún daño en la varilla (acero de refuerzo).

Figura 4.9. Secciones coloreadas con fenolftaleína de probetas con relación a/c = 0.63.

La coloración sobre la superficie de las probetas “G” y “H”, se pintó de un violeta intenso dando a entender que el concreto sigue siendo altamente alcalino y funciona como protección tanto física como química para la varilla -acero de refuerzo-. En la probeta “G” toda la superficie se coloreó de forma uniforme, mientras que, la probeta “H” muestra una pequeña área perimetral sin ser pintada por la solución de fenolftaleína. Como se puede observar, al igual que las otras cuatro probetas, el acero de refuerzo se encuentra libre de cualquier ataque y producto de corrosión.

Tabla 4.3. Constante de nitración

Constante k de Nitración			
Probeta	Sección	k (mm/año ^{1/2})	k prom (mm/año ^{1/2})
B	I	16	
	II	13	14.3
	III	14	
F	I	0.67	
	II	1.33	0.83
	III	0.5	
C	I	9.67	
	II	10.67	10.61
	III	11.5	
D	I	11.67	
	II	9	8.56
	III	5	
G	I	4.33	
	II	4	3.56
	III	2.33	
H	I	3.5	
	II	4	3.89
	III	4.17	

Los valores obtenidos de la constante de nitración k, mostrados en la tabla 4.3, nos demuestran que la penetración de los gases sobre el concreto se comportó de manera diferente de acuerdo con el tipo de relación a/c y al tipo de atmosfera simulada. Las primeras dos probetas, en orden descendente de acuerdo con la Tabla 4.3, son las que se sometieron a gases y solución

salina, mostrando una constante mayor la probeta “B” con relación $a/c = 0.59$. De acuerdo con el resultado reportado en la tabla 3.7 se hablaría de un concreto pobre, en base a este criterio. Pero como se puede observar en las imágenes (figura 4.7), la varilla no ha sufrido deterioro en la parte interna del concreto, recordando que la constante depende de la profundidad de carbonatación, ésta es variable y depende del tipo de concreto y concentración de gases . Con respecto a la probeta “F” la constante fue pequeña a comparación de la otra probeta expuesta a las mismas condiciones, dando a entender que la relación a/c de la probeta “F” fue mejor ante el ataque de nitración.

Las cuatro probetas restantes, sometidas solo a gases, promedian una k mayor a 6 situándonos de acuerdo con el criterio de la tabla 3.7, en un concreto regular, el cual es resistente al proceso corrosivo. Cabe mencionar que la obtención de las constantes en las seis probetas no es suficiente para establecer la calidad del concreto, es necesario complementarlo con los otros dos criterios de evaluación implementados en este proyecto. Esto se complementa con la inspección visual, por lo que en una primera instancia podría sugerirse que la protección que brinda el concreto al acero de refuerzo es buena.

Realizando un comparativo de la constante k de nitración con la constante k de sulfatación, reportado en un trabajo previo realizado dentro del grupo de trabajo ^[11] y cuyos resultados se muestran en la tabla 4.4. En estos se aprecia, que en promedio la constante k de nitración es mayor por una unidad aproximadamente. También se observa que las constantes de nitración tienen una ligera variación entre cada probeta y la constante de sulfatación no varía tanto en las probetas, cabe recordar que las condiciones de exposición pueden afectar el comportamiento de los resultados.

Tabla 4.4. Comparación de la constante k de Nitración vs constante k de sulfatación

Constante de Nitración			Constante de Sulfatación		
probeta	k prom (mm/año ^{1/2})	promedio	probeta	k prom (mm/año ^{1/2})	promedio
B	14.3	6.96	IB	4.8633	5.536875
F	0.83		IIB	5.957	
C	10.61		IIIB	5.712	
D	8.56		IVB	5.6152	
G	3.56				
H	3.89				

La diferencia entre los valores de las constantes puede atribuirse a diversos motivos, entre los cuales puede mencionarse, la permeabilidad del concreto (que va ligado al curado y el contenido de cemento en el concreto) y la concentración de gases.

4.2.3. Resultados obtenidos por el método de técnica de apariencia.

Antes de comenzar los ensayos acelerados de corrosión con gases, las probetas (B, C, D, F, G y H) presentaban un poco de porosidad y el acero de refuerzo que sobresale del concreto tenía un poco de deterioro, casi imperceptible, como se muestra en la figura 4.10. También se observa que en la parte superior de las probetas, su área periférica se encuentra en óptimas condiciones.



Figura 4.10. Probetas antes de ser sometidas a ensayos de corrosión acelerada, sin gases y en solución salina (A y E), con gases y solución salina (B y F) y solo gases (C,D,G y H)

Al transcurrir 40 ciclos, las probetas “B” y “F”, sumergidas parcialmente en solución salina, fueron las primeras probetas en presentar indicios de corrosión en la varilla que sobresale del concreto, como se muestra en la figura 4.11. En esta imagen las flechas de color rojo señalan el deterioro formado sobre la varilla (corrosión), al igual se pudo observar en las probetas que el concreto comenzó a sufrir deterioro en la parte superior del área periférica (señalado con flechas azules en la figura de abajo), se les comenzaron a desprender pequeños pedazos de concreto.



Figura 4.11. Deterioro de probetas en solución salina y gases, durante el ciclo número 40.

Las cuatro probetas restantes, sometidas solo a la acción de los NO_x , no mostraron deterioro en la superficie del concreto y, aun así, la presencia de corrosión en el acero de refuerzo fue significativo. Debe recordarse que las probetas ensayadas en solución salina en conjunto con los gases están sometidas a un ambiente más agresivo y por ello el deterioro es más pronunciado.

Al llevar poco más de la mitad del ensayo con la presencia de gases en la cámara, en el acero de refuerzo que sobresalía del concreto, la presencia de corrosión tanto en las probetas con solución salina como las sometidas solo a la acción de los NO_x , era relativamente despreciable, porque no mostraban un deterioro severo. Lo que se logró apreciar en las probetas que no se encontraban en solución salina, es, que comenzaron a presentar deterioro

en el concreto, el cual se desprendía del área periférica de la superficie superior, como se muestra en la figura 4.12 B.

Durante este periodo del ensayo las probetas “B” y “F”, no presentaron una mayor degradación en la varilla (acero de refuerzo) que sobresale de la probeta, pero el desprendimiento de material aumento de forma significativa como es señalado con el ovalo en la probeta “B” observado en la figura 4.12.



Figura 4.12. Deterioro de las probetas en el ciclo número 133 en solución salina y gases, las flechas y los óvalos muestran el desprendimiento de concreto.

En la figura 4.12 se observan las probetas expuestas a solución salina y gases, teniendo casi el mismo grado de deterioro en la varilla que sobresale del concreto, que las probetas que están sometidas solo a gases (figura 4.12 B).



Figura 4.12 B. Deterioro de las probetas sometidas a gases en el ciclo 133, las flechas y óvalos muestran la pérdida de material (concreto).

La probeta “C” con una relación $a/c = 0.59$, es la que menor deterioro presenta durante éstos 133 ciclos, tanto en la corrosión de la varilla, como en el desprendimiento de concreto, mientras que la probeta “H” con una relación $a/c = 0.63$ presenta un deterioro más pronunciado con lo que respecta a el desprendimiento de material en toda su área circundante. La diferencia de deterioro entre estas dos probetas puede ser debido al acomodo dentro de la cámara, ya que la probeta “C” se encontraba más cerca del rocío del humidificador y de esta manera se mantenía hidratado el concreto, caso contrario a la probeta “H” que se encontraba alejada del rocío.

El deterioro en los aceros de refuerzo de las probetas “D” y “G” muestra un poco más de corrosión en su superficie que las otras dos probetas antes mencionadas. En el área circundante de la probeta “D” se puede apreciar que el concreto se está desprendiendo a consecuencia del deterioro sufrido por la nitración.

Al finalizar el ensayo, el deterioro en las probetas se apreció en mayor medida en lo que fue el desprendimiento de concreto y el aumento de porosidad en su superficie, que la formación de corrosión en el acero de refuerzo. Este tipo de deterioro está ocurriendo por la presencia de los

gases NO_x durante el ensayo. Al combinarse el N_2O gaseoso con la humedad que se tiene en la cámara, tiende a formar ácidos, en este caso es la formación de ácido nítrico que comúnmente se encuentra en la lluvia acida y que al entrar en contacto con el concreto lo deteriora, comenzando por la disminución del pH del concreto como se pudo observar con el método de colorimetría en el subcapítulo anterior. Cuando el ácido nítrico entra en contacto con el hidróxido de calcio, forma sales (nitrato de calcio) solubles en agua lo que genera un deterioro en la matriz del concreto ocasionando el desprendimiento de material.

En la figura 4.13 se puede apreciar el deterioro, al finalizar los ensayos, en las probetas sumergidas parcialmente en solución salina al 3.5% aunado con el gas N_2O las cuales presentan un deterioro apreciable en el concreto.



Figura 4.13. Deterioro de las probetas sometidas a gases y solución salina al 3.5%, al finalizar los 240 ciclos

Las flechas de color negro señalan el deterioro por corrosión que se formó en el acero de refuerzo. La probeta “F” presentó una pequeña mancha de corrosión en el área donde hace contacto la varilla y el concreto, presentándose también un poco de deterioro en la superficie de la varilla, pero sin llegar a ser muy importante. En el acero de refuerzo de la probeta “B” la

presencia de productos de corrosión fue menor, como consecuencia, no existió presencia de manchas de corrosión en el concreto.

El mayor deterioro que sufrieron las probetas fue el desprendimiento de pequeños trozos de concreto tanto de la base como del área superior de las probetas. Este deterioro es señalado en la figura de arriba con las flechas de color rojo, y como se puede observar en la imagen ambas probetas tuvieron un deterioro similar. En la probeta “B” se aprecia la formación de poros que crecieron por el mismo desprendimiento de concreto, mientras que la probeta “F” solo tuvo desprendimiento de material en su superficie superior.

El deterioro sufrido al finalizar los ensayos de las cuatro probetas restantes, se muestran en la figura 4.14, donde se puede apreciar que la presencia de corrosión en los aceros de refuerzo es mínima y retomando las imágenes del subcapítulo 4.2.2 se observa que las varillas inmersas en el concreto no presentaron indicios de corrosión durante todo el ensayo.

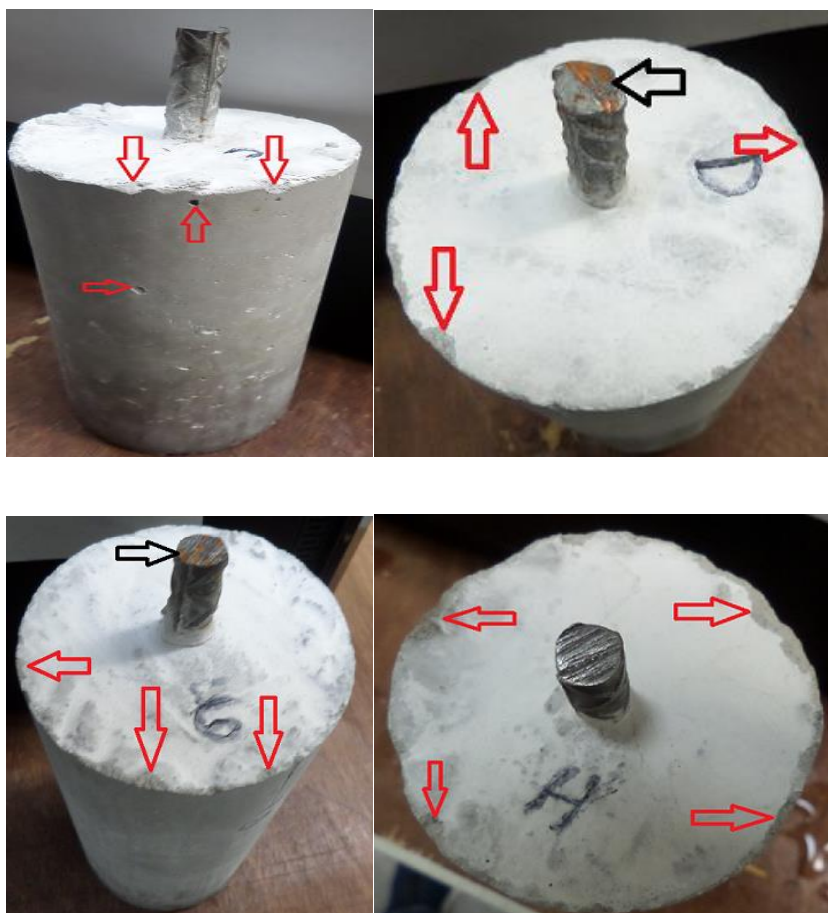


Figura 4.14. Probetas al concluir los ensayos de corrosión con gases. Las flechas rojas muestran el desprendimiento de material y las negras el deterioro por corrosión

Las probetas “D” y “G”, son las que presentaron poca corrosión en el acero de refuerzo (señalado con las flechas de color negro en la figura 4.14), mientras que las probetas “C” y “H” fue mínima la presencia de corrosión. El desprendimiento de material (señalado con flechas rojas) se dio en las cuatro probetas, siendo notorio el deterioro en el área perimetral de la superficie superior de las probetas.

Al realizar la comparación con imágenes previas y posteriores a la realización del ensayo, la apariencia final de las probetas (figura 4.15), queda mostrado el deterioro sufrido, debido a la presencia de los óxidos nitrosos (nitración). Se puede observar que el deterioro por nitración afecta muy poco al acero de refuerzo (presencia de corrosión), deteriorándose de forma más significativa el concreto que recubre el acero de refuerzo,. El deterioro por nitración en el concreto se da de afuera hacia adentro, ocasionando que el concreto pierda adherencia y se presente desprendimiento de material, que con el paso del tiempo originarán mayor porosidad o en su defecto los poros aumentaran su tamaño permitiendo en ingreso de otros agentes degradantes que causen deterioro en la varilla inmersa en el concreto.



Figura 4.15. Comparación del previo y después de los ensayos en las probetas con relación a/c =0.63.

CAPÍTULO 5

5. Conclusiones

El estudio de la corrosión en el acero del concreto reforzado, hoy en día es un tema que da mucho a investigar empleando diferentes metodologías para el análisis de su deterioro, y lo cual es otro punto a tomar en cuenta dentro de la investigación. La realización de un ensayo acelerado de corrosión resulta ser una buena opción porque permite obtener resultados en un menor tiempo posible, además de que tienen validez, al realizarse bajo normatividades.

Conforme a los resultados mostrados, el objetivo de este trabajo se cumplió, debido a que, mediante ensayos de corrosión acelerada, se logró caracterizar el deterioro que ocasionan los NO_x al concreto reforzado y calcular el factor de nitración k a consecuencia de la penetración sufrida de los NO_x hacia su interior.

Como aportación en el presente estudio, la implementación y aplicación de tres metodologías a dos atmósferas distintas, validando de forma más próxima los resultados obtenidos, teniendo mayor confiabilidad en los mismos y contribución para futuros estudios en el tema.

De acuerdo con los resultados y análisis obtenidos de los ensayos realizados, se llega a las siguientes conclusiones, que pretenden aportar elementos que ayuden a ser más fácil de entender la corrosión por nitración y por cloruros en estructuras de concreto armado.

- El concreto sirvió como barrera física y química, para el acero de refuerzo, contra el deterioro ocasionado por los procesos corrosivos. Muestra de ello es que el ataque por nitración no afectó al acero de refuerzo (el deterioro va de afuera hacia adentro, descomponiendo la matriz del concreto ocasionando pérdida de material) ya que el ataque por nitración es un ataque ácido. Por otra parte, el ataque del ion cloruro va desde adentro hacia afuera, comenzando a deteriorar al acero de refuerzo en primera instancia, para después dañar el concreto debido a la expansión de la herrumbre.
- Las relaciones a/c que fueron seleccionadas, resultaron ser apropiadas para la experimentación de corrosión acelerada, pero se observó que el tiempo de curado es muy importante para cada relación a/c, ya que las probetas con relación a/c baja fueron las que sufrieron más deterioro y se esperaba un caso contrario de acuerdo con lo investigado en la literatura.
- La constante de nitración k obtuvo un valor promedio de 6.9, teniendo un valor máximo en las probetas con solución salina y gases (debido a la agresividad de la atmósfera) y siendo los valores mínimos en las probetas expuestas solo a gas, observando que el N_2O penetra a través de los poros de forma gradual expandiéndose hacia la superficie circundante y a los costados, al igual que el proceso del SO_2 .
- Haciendo una comparación entre los promedios de las constantes k de nitración y sulfatación (reportado en estudios previos ^[11]), se observó que la constante de nitración fue mayor por una unidad, por lo que se puede decir que, en términos generales, la penetración del N_2O y del SO_2 en el concreto se propagan de manera similar hacia el interior del concreto
- Con el apoyo de imágenes antes, durante y después de los ensayos, se encontró que la simulación en agua marina (solución salina al 3.5%) es el medio más favorable para la corrosión del acero de refuerzo en el concreto.
- Se valida que las atmósferas Industrial y Marino-Industrial simuladas en la cámara de corrosión, además del número de ciclos propuestos, fueron satisfactorias para el deterioro del concreto.

- La presencia de corrosión en el acero de refuerzo, no se dio como se esperaba desde un principio a consecuencia del deterioro por NO_x , lo que se apreció en las probetas fue el deterioro del concreto, que, comenzó a desprenderse del área circundante de las probetas.
- El deterioro por el ataque ácido que forma el N_2O (gaseoso) aunado a la humedad generado en la cámara atmosférica, forma ácido nítrico, el cual reacciona con el hidróxido de calcio formando nitrato de calcio. El nitrato de calcio es soluble en agua lo que hace que la matriz del concreto se deteriore y se desprenda fácilmente.

Sugerencia y mejoras para investigaciones futuras

El presente trabajo de investigación aporta información y datos sobre el deterioro causado por los NO_x en el concreto reforzado, lo cual ayuda en mejoras de futuras investigaciones sobre el tema.:

- Complementar el estudio de los NO_x en el concreto agregando ozono y luz ultravioleta en los ensayos acelerados, para conocer el comportamiento de los NO_x , en el concreto reforzado, al combinarse con estos factores.
- Someter al concreto reforzado, deteriorado por los NO_x a un análisis de espectroscopia de impedancia electrónica.
- Añadir algún estudio por medio de alguna técnica microscópica que refuerce los resultados encontrados.

Referencias

- [1] Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto. *Propiedades del concreto*. Julio 2004.
- [2] *El concreto en la práctica, CIP 11-Curado del concreto en el lugar*, NRMCA Publication No. 53. National Ready Mixed Concrete Association..
- [3] Guevara G; Hidalgo C; Pizarro M; Rodríguez I; Rojas L; Segura G. *Efecto de la variación agua/cemento en el concreto*. Tecnología en Marcha. Vol. 25, N° 2, Abril-Junio 2012. Pág. 80-86
- [4] Sánchez de Rojas Noguera María José. *Extracción Electroquímica de Cloruros del Hormigón Armado: Estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento*. Tesis Doctoral. Alicante 2004.
- [5] Peña B. Darío Yesid, Estupiñan D. Hugo, Vásquez Q. Custodio, Mejía Ch. Elkin. *Determinación de la despasivación en varillas de acero de refuerzo en solución poro de agua de mar por medio de técnicas electroquímicas*. Prospect. Vol. 9, N° 1, Enero –Junio de 2011.
- [6] Moreno Pérez Emiliano. *Comportamiento Electroquímico del Acero Embebido en Concreto*. Tesis de Maestría. IPN – ESIQIE. México 2005.
- [7] Pérez Pérez Ventura B., Barberá Ortega E., Andrade Perdrix C. *La agresividad Ambiental y la Durabilidad de las Estructuras de Hormigón*. *Informes de la Construcción*, Vol. 38 n° 388, marzo/abril, Consejo superior de Investigaciones Científicas, 1987.
- [8] Ávila Javier, Genescá Joan. *Más allá de la herrumbre*. Fondo de Cultura Económica. México 1996.
- [9] Sandberg P. *Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete*. Report TVBM-1015. Lund, Suecia: Lund Institute of Technology, Division of Building Materials.
- [10] Gamboa López Gonzalo. *Propuesta de Simulación Acelerada del Deterioro del Concreto Armado por Factores Atmosféricos*. . Tesis de Licenciatura de la Facultad de Ingeniería (UNAM) 2002.

- [11] Martínez Martínez Luis Alberto. *Evaluación de la influencia del SO₂ como agente corrosivo en estructuras de concreto*. Tesis de Licenciatura de la Facultad de Ingeniería (UNAM) 2015.
- [12] LudovitKrajci, Jonotka I. *Measurement techniques for rapid assessment of carbonation in concrete*. ACI. Material Journals, Vol. 97 N° 1 pp 88 – 89. 2001.
- [13] Solís Carcaño Rómel, Moreno Eric, Jiménez Torres Felipe. *Evaluación de daños por agresión ambiental en viviendas de concreto reforzado*. Revista de la Universidad de Costa Rica. Volumen 18 N° 1,2. Enero/Diciembre 2008.
- [14] Pavlík Vladimír, Bajza Adolf, RousekováIldikó. *Degradation of concrete by flue gases from coal combustion*. Elsevier. Cement and Concrete Research. 2007.
- [15] Díaz Ibarra M. A., Muy Rangel M. D., *Monitoreo del pH del agua de lluvia para la ciudad de Culiacán Sinaloa*. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales. 2014.
- [16] Manual del constructor. CEMEX concretos.
- [17] Bernal Camacho Jesús Manuel Ing. *Durabilidad en Estructuras de Concreto Armado, Localizadas frente a las Costas*. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. Ciudad universitaria, México, DF, 2009
- [18] Batis G., Rakanta E. *Corrosion of Steel reinforcement due to atmospheric pollution*. Cement& concrete composites 2005. Elsevier.
- [19] Barrera V. Hugo, Pérez G. Horacio, Sandoval P. Román. *La carbonatación en edificios de Santiago*. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo (CYTED).2001
- [20] Del Valle Moreno Angelica, Pérez López Tezozomoc, Martínez Madrid Miguel. *El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado*. Secretaria de comunicaciones y transportes, Instituto Mexicano del tran Publicación técnica No. 182 Sanfandila, Qro. CIDETEQ. 2001.

- [21] Xie Shaodong, Qi Li, Zhou Ding. *Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory*. Atmospheric Environment. Elsevier. 2004
- [22] Vico A, Morris W y Vázquez M. *Evaluación del avance de la corrosión de refuerzo en estructuras de Hormigón*. Artículo, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata. 2003.
- [23] Galán García Isabel. *Carbonatación del hormigón: combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Madrid. 2011.
- [24] López Celis Raquel, Pérez Quiroz José Trinidad. *Durabilidad de La infraestructura de concreto reforzado expuesta a diferentes ambientes urbanos de México*. Publicación Técnica No. 292 Sanfandila. Qro. CYDETEQ. 2006.
- [25] Gonzales Díaz Francisco. *Realización electroquímica del concreto reforzado carbonatado: una opción de prevención contra la corrosión*. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de ingeniería civil. Tesis doctoral. Julio del 2010.
- [26] Puentes Arango Nelson Eduardo, Delgado Gamboa Fredy Leandro. *Evaluación de la velocidad de corrosión en el refuerzo del concreto expuesto a una solución con cloruros, por medio de técnicas electroquímicas*. Universidad industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de metalúrgica y ciencia de materiales. Bucaramanga. 2009.
- [27] I. y E. Viduad. *Eflorescencias en el concreto. Mecanismos y terapéutica*. IMCYC. Construcción y tecnología del concreto. Abril 2013.
- [28] Rodríguez Robles Jorge Arturo. *Estudio del efecto de la corrosión en el concreto reforzado*. Tesis de Licenciatura. Universidad Veracruzana. Facultad de Ingeniería. Coatzacoalcos Veracruz. 2010.

[29] *Boletín Técnico, óxidos de Nitrógeno (NO_x) porque y como se controlan*. United States Environmental Protection Agency Air, Office Air Quality Planning and Standards Research Triangle Park. Noviembre 1999.

[30] Troconis de Rincón Oladis M. Pérez López Tezozomoc. *Impacto del ambiente tropical en la durabilidad de las estructuras de concreto armado*. Revista de la Universidad del Zulia 3^a época. Ciencias del Agro, Ingeniería y tecnología. Enero-Abril 2011.

[31] Alonso C. Castellote M. Andrade C. *Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements*. Elsevier. Volumen 47. Agosto 2002.