



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA PROTECCIÓN
CATÓDICA EN LA ADHERENCIA ACERO-
CONCRETO MEDIANTE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

M.I. JORGE PEDRO GARCÍA CONTRERAS

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE
MATERIALES CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ
OFICIAL DE ESTUDIOS 965032**

CHIHUAHUA, CHIH. 14 DE SEPTIEMBRE 2009



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA PROTECCIÓN
CATÓDICA EN LA ADHERENCIA ACERO-
CONCRETO MEDIANTE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

M.I. JORGE PEDRO GARCÍA CONTRERAS

DIRECTORES DE TESIS:

DR. FACUNDO ALMERAYA CALDERON

DR. CARLOS BARRIOS DURSTEWITZ

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE
MATERIALES CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ
OFICIAL DE ESTUDIOS 965032**

CHIHUAHUA, CHIH. 14 DE SEPTIEMBRE 2009

CONTENIDO

Introducción.....	1
1.1 Planteamiento de la problemática.....	3
1.2 Objetivo.....	4
1.3 Objetivos específicos.....	4
1.4 Hipótesis.....	5
Capitulo I Concreto y Adherencia Acero-Concreto.....	6
1.1 Concreto.....	7
1.2 Química del cemento.....	7
1.2.1 Componentes del clinker.....	8
1.2.2 Hidratación del cemento portland.....	9
1.3. Reacciones de expansión.....	10
1.3.1 Reacción álcali-sílice (RAS).....	11
1.3.2 Reacción álcali-carbonato (RAC).....	11
1.4. Adherencia acero-concreto.....	12
1.4.1 Mecanismos de adherencia del acero- concreto.....	12
1.4.2 Factores que influyen en la adherencia acero-concreto.....	14
1.4.2.1 Recubrimiento.....	14
1.4.2.2 Propiedades del concreto.....	15
1.4.2.3 Propiedades del acero.....	16
1.4.2.4 Posición de las varillas con respecto a la dirección del concreto.....	17
1.4.2.5 Confinamiento.....	19
1.4.2.6 Historia de carga en la estructura.....	19
1.4.2.7 Otros factores.....	20
1.4.2.8 Corrosión.....	20
1.4.2.9 Protección catódica cambiados los puntos.....	21
1.5 Medición de pérdida de adherencia.....	22
1.5.1 Prueba de arrancamiento (pull out).....	22
1.5.2. Prueba de flexión.....	26
Capitulo II Métodos de Protección y Control de la Corrosión en Estructuras de Concreto.....	27
2.1 Corrosión en estructuras de concreto reforzado.....	28
2.2 Aditivos puzolánicos	30
2.2.1 Escoria de alto horno.....	31
2.2.2 Microsílice.....	31

2.2.3 Ceniza volante.....	33
2.2.4 Tipos de ceniza volante.....	34
2.3 Protección catódica.....	35
2.3.1 Principios de la protección catódica.....	37
2.4 Criterios de protección catódica para el acero en concreto.....	38
2.5 Protección catódica por ánodos de sacrificio.....	39
2.6 Protección catódica por corriente impresa.....	41
2.6.1 Tipos de ánodos en corriente impresa.....	42
2.7 Efecto de la protección catódica en el acero de refuerzo.....	44
2.7.1 Evolución de hidrogeno (H ₂).....	44
2.7.2 Suavizamiento en la interfase acero-concreto.....	45
2.8 Potencial de media celda.....	46
2.9 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	47
2.9.1 Circuitos equivalentes para el acero en concreto.....	51
 Capitulo III Metodología Experimental.....	 55
3.1 Diseño y elaboración de especímenes y celdas de exposición.....	56
3.2 Parámetros de exposición	57
3.3 Diseño y elaboración del circuito eléctrico.....	58
3.4 Pruebas Electroquímicas.....	59
3.4.1 Medición de potenciales.....	59
3.4.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	61
3.5 Pruebas mecánicas.....	61
3.5.1 Ensayo de tensión (pull out).....	62
3.6. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	63
3.7. Análisis químico	63
 Capitulo IV Análisis de Resultados y Discusión.....	 64
4.1. Potenciales de protección y sobreprotección.....	65
4.2. Efecto de la concentración de iones K ⁺ y Na ⁺ en la interfase acero-concreto	67
4.3. Medición de la pérdida de adherencia mediante la prueba pull out	69
4.4. Influencia del pH en la perdida de adherencia.....	71
4.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	73
4.5.1. Modelo de Circuito equivalente para ajuste de datos.....	74
4.5.2. Correlación entre EIE y la adherencia acero-concreto.....	76
4.6. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	79
4.7. Efecto de la concentración de H ⁺ mediante diagramas de Bode en la interfase acero-concreto	85

4.8. Evaluación de la velocidad de corrosión.....	88
Capitulo V Conclusiones y Recomendaciones.....	91
REFERENCIAS.....	95

LISTA DE FIGURAS, GRAFICAS Y MICROGRAFÍAS

Figura 1. Falla por adherencia en las conexiones viga-columna.....	1
Figuras 1.1 Representación esquemática de la hidratación de la pasta de cemento.....	10
Figura 1.2. Gel provocado por la reacción álcali-sílice.....	11
Figura 1.3. Bordes provocados por la reacción álcali-carbonato.....	12
Figura 1.4. Fuerzas que se aplican en el corrugado de la varilla.....	13
Figura 1.5. Falla por rompimiento en el acero-concreto.....	15
Figura 1.6. Influencia de la altura del corrugado a. Y separación entre corrugados c, en el tipo de falla.....	16
Figura 1.7. Influencia de la posición de la varilla en la tensión..... de adherencia para ensayos <i>pull – out</i>	19
Figura 1.8. Representación esquemática de la ejecución del ensayo de tracción.....	22
Figura 1.9. Indicación esquemática de compresión por efecto de arco y de compresión transversal.....	23
Figura 1.10. Ensayo de arrancamiento propuesto por Rehm.....	24
Figura 1.11. Dispositivos para el ensayo de adherencia acero-concreto ASTM C – 234.....	24
Figura 1.12. Cuerpo de ensayo de arrancamiento propuesto por la recomendación RILEM/RC 6.....	25
Figura 1.13. Ensayo de Flexión propuesto por la Universidad de Texas.....	26

Figura 2.1. Acción de cloruros sobre el acero de refuerzo.....	29
Figura 2.2. a) Imagen general de la microsíllice b) Esferas de microsíllice	32
Figura 2.3. a) Vista general de una ceniza volante b) esferas típicas de ceniza volante	35
Figura 2.4. Diagrama de pourbaix para el fierro.....	36
Figura 2.5. Protección catódica.....	37
Figura 2.6. Sistema de protección catódica por ánodos de Sacrificio.....	40
Figura 2.7 Protección catódica por corriente impresa en acero en concreto.....	41
Figura 2.8. Medición de potenciales en concreto.....	47
Figura 2.9. Diagrama de Nyquist, de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión.....	49
Figura 2.10. Gráfico de Bode del componente real de la impedancia total (Z') contra la frecuencia (f).....	49
Figura 2.11. Gráfico de Bode del componente imaginario de la impedancia total (Z'') contra la frecuencia (f).....	50
Figura 2.12. Similitud de la interfase electrificada con un circuito eléctrico equivalente.....	50
Figura 2.13. Modelo propuesto por John et. al.....	52
Figura 2.14. Modelo de Wenger.....	53
Figura 2.15. Modelo de Newton y Sykes.....	53
Figura 2.16. Modelo de Sagoe-Crenstsil.....	53
Figura 2.17. Modelo de Feliú.....	53
Figura 2.18. Modelo de Song.....	54
Figura 3.1 Dimensiones del cilindro de experimentación.....	56
Figura 3.2. Circuito para mantener los especímenes en potenciales	

de protección y sobreprotección.....	59
Figura 3.3 Arreglo experimental del sistema de protección catódica para los especímenes.....	59
Figura 3.4. Polarización de una estructura.....	60
Figura 3.5. Curva de despolarización.....	60
Figura 3.6 Múltmetro de alta impedancia para medición de potenciales.....	60
Figura 3.7. Software Zplot versión 2.3a.....	61
Figura 3.8. Software ZView versión 2.3	61
Figura 3.9. Maquina Instron 4469.....	62
Figura 3.10. Dispositivo para especímenes.....	62
Figura 3.11. Muestras del polvo extraído de la interfase acero-concreto.....	63
Figura 4.1. Modelo del circuito equivalente usado para los ajustes de los datos experimentales de EIE.....	75
Figura 4.2. Micrografía del espécimen 2FAP a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	80
Figura 4.3. Micrografía del espécimen 2FASP a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	80
Figura 4.4. Micrografía del espécimen 5FASP a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	81
Figura 4.5. Micrografía del espécimen 2CPOSP a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	82
Figura 4.6. Micrografía del espécimen 5CPOP a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	82
Figura 4.7. Micrografía del espécimen 5CPOSP a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	83

Figura 4.8. Micrografía del espécimen 6CPOSP a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	83
Grafica 4.1. Potenciales “instant off” a circuito abierto de la mezcla CPOFA.....	66
Grafica 4.2. Potenciales “instant off” a circuito abierto de la mezcla CPO.....	67
Grafica 4.3. Concentración de K^+ en la interfase acero- concreto en funcion del tiempo.....	68
Grafica 4.4. Concentración de Na^+ en la interfase acero-concreto en funcion del tiempo.....	69
Grafica 4.5. Grafica de fuerza de adherencia en la mezcla CPOFA.....	70
Grafica 4.6. Grafica de fuerza de adherencia en la mezcla CPO.....	71
Grafica 4.7. Concentración de H^+ en la interfase acero-concreto a los tiempos de exposición.....	72
Grafica 4.8 Concentración de H^+ en la interfase acero-concreto por tipo de espécimen.....	73
Grafica. 4.9. Resistencia de la Trayectoria de conductividad continua $R_{TCC}=R1+R2$ en ambas mezclas de experimentación.....	78
Grafica 4.10. Capacitancias derivado de los valores de CPE1 en la primera constante de tiempo del circuito equivalente.....	85
Grafica. 4.11 Diagramas de Bode en la mezcla CPOFA.....	87
Grafica. 4.12 Diagramas de Bode en la mezcla CPO.....	88
Grafica 4.13 Velocidad de corrosión en las dos mezclas	90

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Principales compuestos del cemento portland.....	8
Tabla 1.2. Productos de hidratación del cemento.....	9
Tabla 2.1. Requerimientos químicos de acuerdo a la norma ASTM C-618. Que deben de cumplir las cenizas volantes.....	35
Tabla 2.2. Criterios de potencial de acero en concreto inmersos en agua de mar.....	39
Tabla 3.1. Dosificación de las mezclas para la relación a/c de 0.66, cemento portland Tipo I.....	57
Tabla 3.2. Lista de especímenes.....	58
Tabla 3.3. Nomenclatura de los 16 especímenes seleccionados.....	58
Tabla 3.4 Parámetros para las pruebas de (EIE) en especímenes.....	61
Tabla 4.1. Valores obtenidos del circuito equivalente en la mezcla CPFA.....	76
Tabla 4.2. Valores obtenidos del circuito equivalente en la mezcla CPO.....	76
Tabla 4.3 nivel de corrosión de acuerdo a la red durar.....	89

INTRODUCCIÓN

La resistencia mecánica de las estructuras de concreto armado se fundamenta en una adecuada transferencia de tensiones entre el concreto y el acero. Cuando existe una degradación de la adherencia, que afecta a la integridad de los elementos, el mecanismo de transferencia de tensiones se deteriora, modificando negativamente la capacidad portante de las estructuras, incrementando su deformación y disminuyendo su seguridad [1].

La adherencia acero-concreto es el fenómeno básico sobre el que descansa el funcionamiento del concreto armado como material estructural. Si no existiera la adherencia, las varillas de acero serían incapaces de tomar el menor esfuerzo de tracción, ya que el acero deslizaría sin encontrar resistencia en toda su longitud y no acompañaría al concreto en sus deformaciones con lo que al fisurarse este, sobrevendría bruscamente la rotura [2].

El esfuerzo de adherencia se presenta principalmente como consecuencia de la fuerza cortante, entre el elemento de refuerzo y el concreto que lo envuelve, y se puede describir como un esfuerzo local de cortante por unidad de área de la superficie de la varilla [3].



Figura 1. Falla por adherencia en las conexiones viga-columna debido al deslizamiento de las varillas ancladas o falla de cortante

El uso de las cenizas volantes como material de reemplazo del cemento tiene práctica común en años recientes. Las cenizas volantes se utilizan en el concreto por varias razones económicas y ambientales. Por otra parte, las

partículas de las cenizas volantes reaccionan con el hidróxido de calcio, produciendo productos de hidratación que disminuyen fuertemente la porosidad del concreto [4].

El fly ash es usado en finos granulados lo cual hidrata y tiene la capacidad de obstruir los vacíos y poros. Esto conduce a una disminución del tamaño del poro y a una difusividad más pequeña para la penetración de cloruros, y otras especies [5]. Se piensa que estos efectos conducen a un aumento de la resistencia del concreto [6]. Y que por lo tanto tiene efectos beneficiosos en la resistencia a la corrosión del acero embebido en el concreto [7].

Por otro lado una de las causas principales considerada en la limitada duración de las estructuras de concreto reforzado es la corrosión por penetración de Cl^- [8]. Por lo cual se recurren en la práctica a diferentes técnicas para combatir este problema, entre estas, las más utilizadas es la técnica de protección catódica la cual involucra la supresión del flujo de corriente en la celda galvánica, ya sea por la provisión externa de corriente en la dirección opuesta o por el uso de ánodos de sacrificio.

El método de protección catódica por corriente impresa es aplicado comúnmente para la protección contra la corrosión en estructuras de concreto reforzado contaminado con cloruros [9-10]. Sin embargo pueden existir efectos secundarios sobre estas que afecten el enlace que existe entre la fase del acero de refuerzo y el concreto. Física y químicamente la no homogeneidad de la distribución de la corriente de protección catódica puede no ser uniforme y quedan áreas sin protección en la estructura [11-12].

De acuerdo a estudios realizados se ha reportado que la fuerza de adherencia disminuye debido a la corriente de protección y sobreprotección catódica, Ya que esta produce un suavizamiento en el C-S-H gel [13-14]. Se ha estudiado que este fenómeno es ocasionado por la migración de iones potasio y sodio (K^+ , Na^+) en la interfase acero-concreto, durante la polarización catódica de la varilla ocasionando este suavizamiento en el C-S-H gel [15-16].

1.1 PLANTEAMIENTO DE LA PROBLEMÁTICA

En la actualidad las estructuras de concreto reforzado sufren severos daños por falta de una buena adherencia entre el acero y el concreto siendo este motivo por el cual se realizan diversas pruebas mecánicas como la prueba pull out y prueba de flexión, para medir la pérdida de adherencia entre estos dos elementos mostrando resultados aproximados entre una prueba y otra. Esto a llevado a realizar diversos estudios basados en modelos analíticos y empíricos para medir la fuerza de adherencia tomando en cuenta varios parámetros tales como presión por corrosión, grieta del concreto por acción de confinamiento y corte en estribos y adhesión y fricción entre el acero [17-18] mostrando resultados igualmente buenos en estos estudios.

De estas investigaciones nace la necesidad de realizar un análisis de la pérdida de adherencia por medio de las señales aplicadas al sistema acero-concreto mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica así como un análisis cuantitativo mediante la prueba mecánica pull out.

1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION

- Estudiar la pérdida de adherencia que se genera en la interfase acero-concreto debido a la corriente de protección catódica aplicando niveles de protección y sobreprotección, en dos mezclas; la primera de cemento portland ordinario (CPO) y la segunda fabricada con ceniza volante (fly ash) (CPOFA), inmersas en un electrolito al 3.5% de NaCl.
- Analices de la velocidad de corrosión y el efecto de la protección catódica en la interfase acero-concreto mediante impedancia electroquímica.

1.3. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Diseño de mezclas de CPO y CPOFA con una relación agua-cemento de 0.66 con sustitución del 15% de ceniza volante con respecto al peso del CPO.
- Fabricación de especímenes con las diferentes mezclas, embebiendo una varilla de acero al carbono 1018 y sumergirlos en un electrolito al 3.5% de NaCl así como aplicarle los dos niveles de protección catódica. Protección ($-1115\text{mV} \leq E \leq -865\text{mV}$ vs Ag/AgCl), sobreprotección ($E < -1115\text{mV}$ vs Ag/AgCl).
- Llevar acabo un análisis cuantitativo de perdida de adherencia utilizando la prueba de adherencia pull out y la concentración de iones K^+ y Na^+ por medio de análisis químico.
- Realizar pruebas de microscopia electrónica de barrido y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDAX). para analizar el efecto de la corriente de protección catódica en la microestructura de ambas mezclas, así como conocer sus porcentajes de K^+ y Na^+ en las muestras.
- Realizar pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) usando un circuito equivalente para analizar la velocidad de corrosión y el efecto de la protección catódica en la interfase acero-concreto.

1.4. HIPOTESIS

La protección catódica es un método eficaz para la protección de estructuras de concreto reforzado siempre y cuando se utilice de la forma más adecuada, utilizando métodos teóricos o prácticos ya que de lo contrario puede generar daños de adherencia en la interfase acero-concreto.

De acuerdo a la literatura se ha reportado que la ceniza volante mejora la microestructura de la mezcla haciéndola menos porosa, por lo tanto disminuirá la migración de iones K^+ y Na^+ hacia la interfase acero-concreto, y como resultado se tendrá mejor adherencia en los especímenes con dicha mezcla.

Capítulo I

Concreto y Adherencia Acero-Concreto

En el siguiente capítulo se estudia los elementos principales del concreto; así como los elementos químicos que lo componen, y el proceso de endurecimiento del mismo. También se estudian las reacciones de expansión que generan daño en la matriz del concreto y en la interfase acero-concreto; así como los mecanismos y factores que influyen en la adherencia entre el acero y el concreto; y las formas para medir la adherencia de estos dos elementos, y causas de la pérdida de adherencia.

1.1 Concreto

1.2 Química del cemento

1.3. Reacciones de expansión

1.4. Adherencia acero-concreto

1.5 Medición de pérdida de adherencia

1.1. Concreto

El gran desarrollo de la construcción en los últimos 50 años se ha basado principalmente en la utilización del concreto armado y pretensado, el cual debido a sus propiedades de durabilidad y rentabilidad se ha convertido en el principal protagonista del sector, siendo utilizado tanto para edificaciones como para obra pública. La combinación del concreto y acero ofrece magníficas prestaciones en cuanto a resistencias mecánicas.

El concreto es un material pétreo artificial que se obtiene de la mezcla, en determinadas proporciones, de pasta y agregados minerales. La pasta se compone de cemento y agua, que al endurecerse une a los agregados formando un conglomerado semejante a una roca debido a la reacción química entre estos componentes. Para lograr las mejores propiedades mecánicas, el concreto debe contar con un esqueleto pétreo empacado lo más densamente posible, y con la cantidad de pasta de cemento necesaria para llenar los huecos que éste deje [19].

El esfuerzo que el concreto puede resistir como material compuesto está determinado principalmente, por las características del mortero (mezcla de cemento, arena y agua), de los agregados gruesos y de la interfase entre éstos dos componentes.

Debido a lo anterior, morteros con diferentes calidades y agregados gruesos con diferentes características (forma, textura, mineralogía, resistencia, etc.), pueden producir concretos de distintas resistencias [20].

Los agregados son un componente dinámico dentro de la mezcla, aunque la variación en sus características puede ocurrir también durante los procesos de explotación, manejo y transporte. Y puesto que forman la mayor parte del volumen del material, se consideran componentes críticos en el concreto y tienen un efecto significativo en el comportamiento de las estructuras [21].

1.2. Química del cemento portland

En la industria del cemento Portland, conocer la composición química de la materia prima, de los productos intermedios y del producto final es de vital importancia, tanto para el desarrollo del proceso de fabricación como para obtener un producto que cumpla con las especificaciones técnicas esperadas.

El cemento portland contiene silicatos y aluminatos de calcio formados mediante una secuencia de procesos térmicos y químicos, incluyendo la

descomposición de la caliza, la reacción con otros materiales de cantera tales como la arcilla, el mineral de hierro, y la arena; la fusión parcial de estos componentes, y da origen a la formación de nódulos duros, redondeados denominados clinker. Todo esto ocurre a la temperatura de 1450 °C en un horno rotatorio de una planta de cemento. Después del enfriamiento, el clinker se muele junto con aproximadamente 5 % de yeso (sulfato de calcio dihidratado) hasta una finura que tenga como máximo un tamaño de partícula de 40µm, siendo el producto final, cemento portland [22].

1.2.1. Componentes del clinker

Los componentes minerales principales o activos del clinker están formados por la composición de dos o más óxidos principales y forman cristales mixtos en los que se encuentran en el clinker en estado cristalino aunque no en su totalidad pues de un 2 a 12% de ellos se encuentra en fase amorfa.

Debido a su complejidad, el cemento no puede representarse por una fórmula química simple, a pesar de que se elabora con materiales comunes extraídos de la tierra. Por tanto, un informe de análisis de cemento mostrará las cantidades de todos los constituyentes del mismo.

Se consideran cuatro compuestos como los componentes principales del cemento y son [23-24].

Tabla 1.1. Principales compuestos del cemento portland

Nombre del compuesto	Composición	P.M. (g/mol)	Nomenclatura	Mineral
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	228	C_3S	Alita
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	172	C_2S	Belita
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	270	C_3A	Felita
Aluminoferrito tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	486	C_4AF	Celita

Silicato tricálcico (C_3S): Este componente se puede considerar como el principal o decisivo del clinker, confiriendo altas resistencias iniciales al concreto.

Silicato dicálcico (C_2S): Este componente, que es metaestable da pocas resistencias en los primeros días pero luego las va desarrollando progresivamente hasta alcanzar al silicato tricálcico.

Aluminato tricálcico (C₃A): Este componente por sí sólo contribuye muy poco a la resistencia del cemento pero, en presencia de los silicatos, desarrolla unas resistencias iniciales buenas. Su hidratación es rápida al tomar contacto con el agua.

Aluminoferrita tetracálcica (C₄AF) : Apenas tiene importancia en la resistencia del cemento. El oxido de hierro tiene la finalidad de actuar como fundente durante la cocción del crudo.

1.2.2. Hidratación del cemento portland

Los compuestos activos del cemento son inestables, y en presencia de agua reorganizan su estructura. El endurecimiento inicial del cemento se produce por la hidratación del silicato tricálcico, el cual forma una sílice (dióxido de silicio) hidratada gelatinosa e hidróxido de calcio. Estas sustancias cristalizan, uniendo las partículas de agregados (arena o piedras), siempre presentes en las mezclas de cemento, para crear una masa dura.

El aluminato tricálcico actúa del mismo modo en la primera fase, pero no contribuye al endurecimiento final de la mezcla. La hidratación del silicato dicálcico actúa de modo semejante, pero mucho más lentamente, endureciendo paulatinamente durante varios años. El proceso de hidratación y asentamiento de la mezcla de cemento se conoce como curado, y durante el mismo se desprende calor (reacción exotérmica).

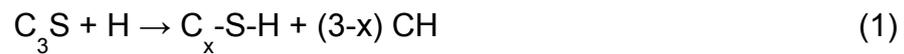
En presencia de agua, los compuestos del cemento se hidratan para formar nuevos compuestos, que constituyen la infraestructura de la pasta de cemento endurecido en el concreto [25].

Tabla1.2. Productos de hidratación del cemento

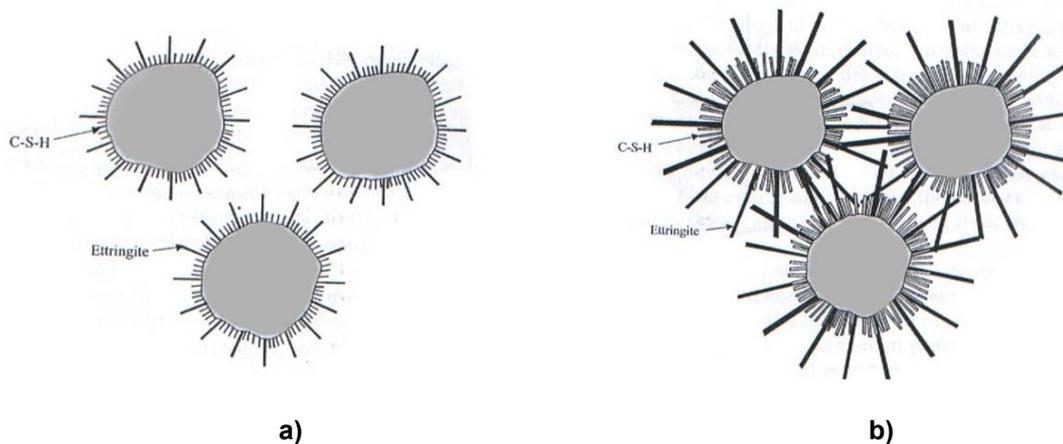
2(3Ca·SiO ₂) (Silicato tricálcico)	+	6H ₂ O (Agua)	=	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O (Gel de tabermorita)	+	3Ca(OH) ₂ (Hidróxido de calcio)
2(2Ca·SiO ₂) (Silicato dicálcico)	+	4H ₂ O (Agua)	=	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O (Gel de tabermorita)	+	Ca(OH) ₂ (Hidróxido de calcio)
3CaO·Al ₂ O ₃ (Aluminato tricálcico)	+	12H ₂ O (Agua)	+	Ca(OH) ₂ (Hidroxido de calcio)	=	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3Ca(OH) ₂ ·12H ₂ O (Hidrato de aluminato tetracálcico)
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ (Aluminoferrita tetracálcica)	+	10H ₂ O (Agua)	+	2Ca(OH) ₂ (Hidroxido de calcio)	=	6CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ ·12H ₂ O (Hidrato de aluminoferrito de calcio)
3CaO·Al ₂ O ₃ (Aluminato tricálcico)	+	10H ₂ O (Agua)	+	CaSO ₄ ·3H ₂ O (Yeso)	=	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O (Hidrato monosulfo aluminato de calcio)

El endurecimiento del cemento se logra mediante la mezcla de éste con el agua. Formando productos de hidratación como se muestra en la figura 1.1. , y baja solubilidad en agua (las estructuras de cemento pueden subsistir aun bajo el agua).

La reacción química principal se da con el silicato tricálcico y el agua, expresada en la fórmula condensada ($C=CaO$, $S=SiO_2$, $H=H_2O$). Teniendo una relación típica de Ca/Si que varía de 1.5 a 2 para identificar el C-S-H gel en la matriz del concreto [26]



El gel C-S-H (sin indicar composición específica) es el responsable de las propiedades mecánicas conocidas del cemento; el CH ($Ca(OH)_2$) es un subproducto de poco valor cementoso y puede ser el punto de origen de algunas reacciones degenerativas del cemento Portland hidratado [27].



Figuras 1.1. Representación esquemática de la hidratación de la pasta de cemento: a) hidratación inicial b) fraguado y endurecimiento

1.3. Reacciones de expansión

Uno de los principales procesos de degradación del concreto son las reacciones con los agregados que pueden provocar expansiones. Las reacciones que se producen se clasifican según el tipo de agregado [28]

- ✚ Reacciones álcali – sílice (**RAS**)
- ✚ Reacciones álcali – carbonato (**RAC**)

1.3.1. Reacción álcali-sílice (**RAS**)

La reacción álcali-sílice (**RAS**) es la más común y estudiada de las reacciones álcali- agregado.

En la fabricación del concreto, la hidratación del cemento Portland da como resultado una solución intersticial que contiene hidróxidos de calcio, sodio y potasio. El hidróxido de calcio está en forma cristalizada mientras que los hidróxidos de sodio y potasio se encuentran presentes en la solución. La reacción álcali-sílice se produce cuando la disolución alcalina de los poros del concreto y los minerales síliceos de algunos agregados reaccionan para formar un gel, que al embeber agua, aumenta de volumen.

La expansión viene causada por la presión osmótica. Los geles de silicato alcalino pueden ejercer grandes presiones de imbibición durante el proceso expansivo, mayores que la resistencia a tracción del concreto como se aprecia en la figura 1.2.

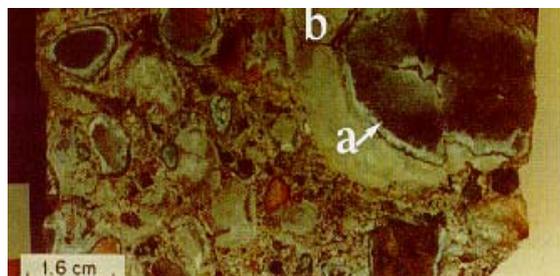


Figura 1.2. Gel provocado por la reacción álcali-sílice como se señala en el punto a

1.3.2. Reacciones álcali – carbonato (**RAC**)

La reacción álcali-carbonato se da en concretos que tienen rocas carbonatadas como agregados. Hay dos clases de reacciones álcali-carbonato:

- ✚ Las rocas carbonatadas reaccionan con los álcalis presentes en los poros del concreto produciendo expansiones y fisuraciones nocivas.
- ✚ Las zonas periféricas de las partículas de agregado en contacto con la pasta de cemento, se modifican, desarrollándose bordes sobresalientes

entre la partícula y la pasta alterada que la rodea. Sin embargo, esta reacción no parece ser nociva para el concreto. Estos bordes se pueden observar en la figura 1.3.



Figura 1.3. Bordes provocados por la reacción álcali-carbonato como se señala en el punto R.

1.4. Adherencia acero-concreto

En un componente de concreto reforzado, es necesario que exista adherencia entre el concreto y las varillas de refuerzo, de tal forma que ambos materiales estén formando uno solo. Cuando el refuerzo está adherido, los esfuerzos en el mismo varían a lo largo del elemento, ya que son proporcionales a la magnitud del momento flexionante. Cuando no hay adherencia entre el refuerzo y el concreto, el esfuerzo en el acero es constante a lo largo del claro.

La adherencia es el fenómeno de transferencia de tensiones entre el acero y el concreto. Ésta es la que hace posible combinar el buen comportamiento del concreto a compresión y la alta resistencia del acero a tracción en las estructuras de concreto armado. Cuando una varilla embebida se somete a una fuerza de tracción, la transferencia de tensiones desde el acero al concreto se produce a través de unas fuerzas de compresión inclinadas que se originan en las corrugas según un ángulo α .

La componente radial de estas fuerzas de compresión se equilibra con un anillo de tracciones que aparece en el concreto rodeando a la varilla originando fisuras longitudinales internas.

1.4.1. Mecanismos de adherencia del acero- concreto

Existen varios mecanismos resistentes en los que se basa la adherencia [29]:

- ✚ Adhesión de naturaleza química entre el acero y el concreto.
- ✚ Fricción entre la varilla y el concreto, la cual se desarrolla cuando el hierro tiende a deslizarse.
- ✚ Adherencia mecánica.

La adhesión química o Adhesión: es un proceso físicoquímico que se establece en la interface del acero-concreto durante las reacciones de fraguado, que proviene de la acción de adhesión de las fuerzas capilares. El cual depende de la rugosidad y de la limpieza de la superficie de la armadura. Este efecto sólo no es suficiente para una buena adherencia, siendo destruido por pequeños deslizamientos de la varilla.

La adherencia a fricción: se debe a las fuerzas de fricción existentes entre dos materiales, estas fuerzas dependen de coeficientes de fricción entre el acero y el concreto, que es función de la condición superficial de la varilla y la presión transversal ejercida por el concreto sobre la armadura.

La adherencia mecánica: es la porción que más contribuye en la adherencia de las varillas de conformación superficial corrugada, y dependen de la formación del concreto entre corrugaciones. Estas son debidas al corrugado que impiden del deslizamiento rápido de las varillas en el interior del concreto.

Este tipo de adherencia es más efectiva y confiable, a través de este mecanismo podemos aprovechar la resistencia del acero. El espesor, el espaciado e inclinación del corrugado (parámetros técnicamente asociados a la denominada área relativa del corrugado) son las variables que influyen en la adherencia mecánica.

En las figura 1.4. Se muestran esquemáticamente las fuerzas aplicadas al corrugado de varillas entre bloques de concreto de recubrimiento y las respectivas reacciones de acuerdo ala tercera ley de Newton[30-31].

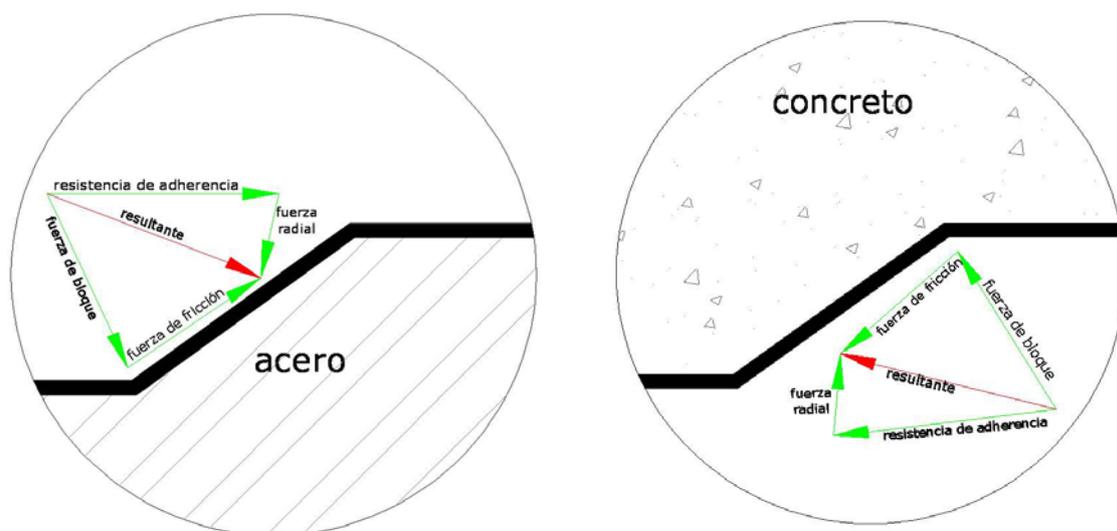


Figura 1.4. Fuerzas que se aplican en el corrugado de la varilla

1.4.2. Factores que influyen en la adherencia acero-concreto

La complejidad del fenómeno de la adherencia entre el concreto y el acero se debe a que son muchos los factores y parámetros que intervienen, tanto de carácter químico como físico.

Además de los relacionados con las características de la varilla hay que tener en cuenta otros aspectos como las propiedades del concreto, el recubrimiento, la posición de la armadura respecto a la dirección del concreto, el confinamiento, la historia de carga, ya que influyen en el estado tensional del concreto que rodea a la varilla [32-33]. Como se describen a continuación

1.4.2.1. Recubrimiento

El recubrimiento no sólo es fundamental en aspectos como la durabilidad de las estructuras de concreto armado por suponer una barrera física ante la entrada de agentes agresivos, sino que también desempeña un papel decisivo en la adherencia acero-concreto, al determinar el tipo de fallo [34]. De ahí la importancia de la colocación de separadores para mantener el espesor de recubrimiento de las armaduras en estructuras de concreto armado.

El recubrimiento se puede considerar confinamiento pasivo. Al aumentar éste la capacidad adherente entre la varilla y el concreto es mayor ya que retrasa la aparición de las fisuras en la superficie.

Aunque realmente es la relación recubrimiento – diámetro (c/ϕ) el factor a tener en cuenta, [35-36]. La capacidad adherente aumenta con el recubrimiento hasta un determinado valor a partir del cual permanece constante.

Este valor del recubrimiento varía con las condiciones del elemento y, según algunos investigadores está comprendido entre $2,5\phi$ y $3,5\phi$ [36-39].

En el caso de producirse las fisuras por rompimiento (splitting) por una falta de transferencia de tensiones entre el acero-concreto, se iniciarán en una zona determinada del elemento en función de la separación entre varillas, el diámetro y el recubrimiento como se indica en la figura 1.5.

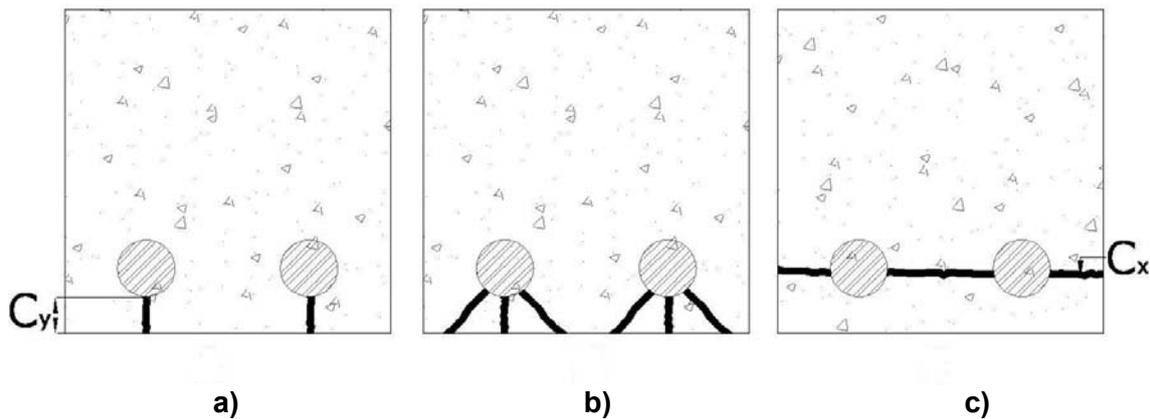


Figura 1.5. Falla por rompimiento (splitting): a) fisuras iniciales debido al escaso recubrimiento c_y , b) cono de rotura y, c) fisuración de una capa completa tras el *splitting* lateral debido al escaso recubrimiento lateral c_x y separación entre varillas [40].

Cuando el recubrimiento c_y es mínimo o cuando la relación c/ϕ es pequeña la fisuración se inicia siguiendo la directriz de la armadura en la zona inferior, como lo muestra la figura 1.5. a) posteriormente formando un cono de rotura, figura 1.5 b). Sin embargo, si el recubrimiento mínimo de la pieza está en el lateral del elemento c_x , y la separación entre varillas es pequeña, la fisura se produce horizontalmente en el plano del refuerzo, figura 1.5 c) [40].

1.4.2.2. Propiedades del concreto

Las propiedades mecánicas del concreto empleado y, en especial, la resistencia a tracción, influyen decisivamente en el comportamiento adherente. Aunque es difícil cuantificar la influencia de este parámetro en la tensión de adherencia. Se puede considerar según la monografía de Ache (2000) [41]. Sobre “Armaduras pasivas en la Instrucción EHE”, la siguiente formulación:

$$\tau_b = (f_{ck}/f_{co})^\alpha \cdot \tau_{bm} \quad (2)$$

Siendo τ_b la tensión media de adherencia para un concreto de resistencia f_{ck} , τ_{bm} la tensión media de adherencia obtenida del ensayo beam test, f_{co} la resistencia a compresión del concreto de las probetas de ensayo, f_{ck} la resistencia característica del concreto a compresión y α un coeficiente experimental para concretos de resistencia menor de 30 MPa y cuyo valor es: 1 para $f_{ck} < 17,5$ MPa, $2/3$ para $17,5 < f_{ck} < 25$ MPa y $0,5$ para $f_{ck} > 25$ MPa.

Entre las propiedades del concreto que afectan a la adherencia, así como la resistencia hay que considerar factores como la dosificación ya que la tensión de adherencia aumenta cuando disminuye la relación agua – cemento [33,42].

La dosificación del concreto influye sobre todo en la retracción plástica y en el asentamiento plástico, factores muy relacionados con la fisuración del recubrimiento.

Otro factor a considerar es la ejecución ya que es decisiva la calidad de la mano de obra que incide en la homogeneidad y en la uniformidad del concreto.

Además la adherencia varía con el sistema de compactación empleado y con la consistencia (aumenta con la consistencia seca). En cuanto a la fase de curado, la adherencia aumenta en condiciones óptimas de humedad al disminuir la retracción.

1.4.2.3. Propiedades del acero

La tensión de adherencia disminuye al aumentar el diámetro de la armadura. La geometría del refuerzo y concretamente la distribución, la separación, la altura y el tipo de corrugados influyen en la transferencia de tensiones acero-concreto ya que evitan el deslizamiento físico de la varilla embebida en el concreto [33].

Además, la separación y altura del corrugado tienen un efecto importante en el tipo de fallo que se produce, como lo muestra la figura 1.6 [43], en la que aparece la influencia de la altura (a) y la separación del corrugado (c).

En el primer caso, para una relación corrugado altura (c/a) menor, al aplicar una fuerza de tracción sobre la varilla se produce el fallo por rotura del concreto situado entre dos corrugados y en el segundo caso, para una relación mayor de c/a , el fallo se produce por la rotura del concreto situado alrededor de cada corrugado en forma de cuña. A medida que aumenta la altura y espesor de los corrugados se puede decir que aumenta la adherencia [44].



Figura 1.6. Influencia de la altura del corrugado a. Y separación entre corrugados c, en el tipo de falla, [44].

Es posible relacionar todas las propiedades geométricas de los corrugados que influyen en la adherencia mediante un factor f_r "índice del corrugado". El índice

de corrugado relaciona el área de la proyección del corrugado A_r sobre la sección transversal de la varilla, el diámetro de la varilla d_v , y la separación entre corrugados s_r , mediante la siguiente ecuación:

$$f_r = (A_r / \pi \cdot d_v \cdot s_r) \quad (3)$$

El factor f_r determina las propiedades adherentes de las varillas corrugadas, es decir, que varillas con distinta geometría pero con el mismo índice f_r tendrían teóricamente las mismas propiedades adherentes.

En cuanto al ángulo que forman los corrugados con el eje de la varilla, si son perpendiculares (90°) presentan mejores propiedades adherentes que las corrugados inclinados [45], aunque esta inclinación produce mayores tensiones en el concreto e incluso fisuras radiales. También este ángulo influye en el tipo de fallo.

para ángulos de corrugados comprendidos aproximadamente entre 40° y 105° la rotura del concreto se produce entre dos corrugados, mientras que para ángulos comprendidos entre aproximadamente 30° y 45° se forma una rotura en cuña en el concreto situado al lado de cada corrugado.

Se ha estudiado ampliamente por numerosos investigadores cual es el tipo de corrugado que proporciona mejor capacidad adherente. La tendencia actual en el diseño de corrugados es disminuir la altura y separación entre ellas con el objeto de evitar tensiones elevadas en el concreto [46-48].

1.4.2.4. Posición de las varillas con respecto a la dirección del concreto.

Otro factor influyente en la adherencia acero – concreto es la posición de la armadura en la fase del concreto: horizontal, vertical o inclinada y, zona superior o inferior.

Por un lado, si las varillas se encuentran en la misma dirección que el concreto, es decir, verticales presentan mejor adherencia y por otro lado, varillas horizontales colocadas en la zona inferior del elemento ofrecen un mejor comportamiento adherente que aquéllas situadas en la parte superior. Consecuencia de este factor es la clasificación de la posición 1 y 2 en la Instrucción del hormigón estructural (EHE) para la determinación de las longitudes básicas de anclaje:

Posición 1: Buena adherencia, para armaduras que durante el colado forman con la horizontal un ángulo comprendido entre 45° y 90° o en el caso de formar un ángulo inferior a 45° están situadas en la mitad inferior de la sección o a una distancia igual o mayor a 30 cm de la cara superior de una capa de concreto.

En este caso la longitud básica de anclaje (l_b) en prolongación recta es la necesaria para anclar una fuerza $A_s f_{yd}$ de una varilla suponiendo una tensión de adherencia constante y es igual a la siguiente expresión:

$$l_{b1} = m \cdot \varphi^2 \geq (f_{yk}/20) \cdot \varphi \quad (4)$$

siendo: m el coeficiente función del tipo de acero y de la resistencia característica del hormigón, obtenido a partir de los resultados experimentales del ensayo de adherencia de varillas, φ diámetro de la varilla en centímetros, y f_{yk} límite elástico garantizado del acero en N/mm².

Posición 2: Adherencia deficiente, para las armaduras que no se encuentren en los casos anteriores. La longitud básica de anclaje es igual a:

$$l_{b2} = 1.4 \cdot m \cdot \varphi^2 \geq (f_{yk}/14) \cdot \varphi \quad (5)$$

La longitud básica de anclaje l_b depende además de la posición que ocupen las varillas en el elemento del concreto armado, de las propiedades adherentes de éstas obtenidas experimentalmente, de la calidad del concreto, y del tipo de acción (ya que para cargas dinámicas aumenta la longitud en 10φ).

En la figura 1.7b) se presenta una gráfica del aumento de la tensión de adherencia con la armadura situada en la dirección del concreto frente a la otra figura, con la posición perpendicular figura 1.7a), [43]. Según esta gráfica para una relación entre la longitud de la varilla y el diámetro l_d / d_b igual a 10, la tensión de adherencia τ_b correspondiente a deslizamientos de 0.1 mm y 0.01 mm disminuye con las varillas perpendiculares al concreto, figura 1.8 a).

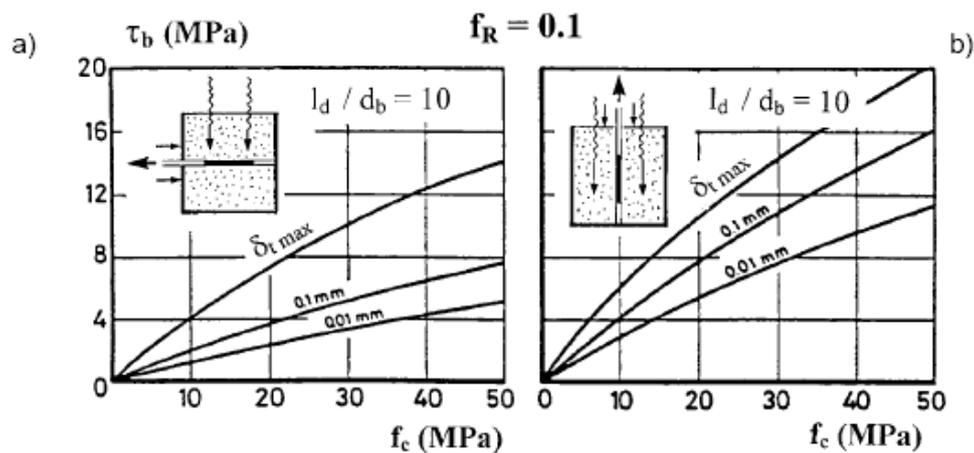


Figura 1.7. Influencia de la posición de la varilla en la tensión de adherencia para ensayos *pull-out* y deslizamientos correspondientes a 0,01 mm; 0,1 mm y los correspondientes a τ_{\max} , [43].

1.4.2.5. Confinamiento

El confinamiento es una variable que influye en la tensión de adherencia. Entre los principales mecanismos de confinamiento destacan, el refuerzo transversal la presión transversal de compresión, y el recubrimiento

El refuerzo transversal, confina al concreto que rodea la armadura longitudinal y su principal efecto es retrasar la aparición de fisuras y en caso que se produzcan mejorar el comportamiento adherente [49].

Su eficacia depende del tipo de armadura que se emplee (varillas rectas, estribos o espirales), de la posición y separación. La presión transversal hay que destacar el efecto positivo que produce, sobre todo en las zonas de apoyo y en los anclajes de varillas sin adherencia adecuada.

1.4.2.6. Historia de carga en la estructura

La duración, velocidad y tipo de sollicitación a la que se ve sometida la estructura influyen en la adherencia, así como el estado tensional del concreto que rodea a la varilla.

Un factor importante es además el sentido de la carga, que puede ser aplicada en una sola dirección comprimiendo o traccionando al elemento, o alternativamente en ciclos de tracción y compresión, típico de acciones sísmicas [33].

1.4.2.7. Otros factores

Los factores que influyen directamente en la transferencia de tensiones acero-concreto son: la temperatura, la degradación del concreto, los ambientes agresivos o con alto grado de humedad, etc.

Se ha demostrado que la tensión de adherencia se ve afectada positivamente por las bajas temperaturas, [50]. Para una temperatura de -50°C la tensión de adherencia, tanto en concretos de resistencia normal como de alta resistencia, es de un 45% a un 120% mayor que para $+20^{\circ}\text{C}$ de temperatura. El papel que desempeña el recubrimiento en la resistencia última de estructuras afectadas por temperaturas elevadas: la tensión máxima de adherencia y el deslizamiento máximo disminuyen con el recubrimiento, principalmente debido al tipo de fallo que se produce.

Dentro de los factores que también influyen en la adherencia es la corrosión del acero que ha sido identificada como el mecanismo más extenso y más predominante responsable de la deterioración de las estructuras de concreto reforzado así como la protección catódica que genera suavizamiento en la interface acero-concreto [15-16] como se menciona a continuación.

1.4.2.8. Corrosión

La corrosión del refuerzo causa un incremento de volumen en la cual es la principal responsable para ejercer la fuerza radial expansiva en la interface acero-concreto y desarrollando fuerzas de tensión alrededor del concreto y del acero de refuerzo; de tal modo dando por resultado agrietarse, una vez que la tensión máxima excede la fuerza de tensión del concreto.

Esto también causa la degradación de la altura del corrugado de las varillas deformadas y de la reducción subsecuente de las fuerzas que se enlazan entre el corrugado de las varillas y el concreto circundante; así de tal modo resultando en el debilitamiento de la adherencia y anclaje entre el concreto y el refuerzo

La fuerza de adherencia afecta directamente la serviciabilidad y última fuerza de las estructuras de concreto reforzado, por lo tanto la evaluación progresiva de la degradación de adherencia entre el concreto y el acero de refuerzo debido a la corrosión del refuerzo ayudaría en la evaluación de la fuerza residual de los miembros del concreto reforzado por corrosión.

El comportamiento de la adherencia en el acero de refuerzo corroído ha sido experimentalmente estudiado por muchas investigaciones pasadas. De

acuerdo a la literatura se han realizado diversos modelos empíricos midiendo la fuerza de adherencia por medio de la prueba pull out y flexión. Por autores como Al-Sulaimani et al., 1990; Rodriguez et al., 1994; Cabrera, 1996; Almusallam et al., 1996, Chung et al., 2004 etc. [18].

Dichos trabajos se enfocan a la aceleración del proceso de corrosión en el acero de refuerzo por medio de corriente impresa, mezclas fabricadas con cloruro de sodio, así como con diferentes diámetros de varilla y tipos de especímenes, en el cual miden la pérdida de adherencia en base a la pérdida relativa del metal del peso de la varilla original provocado por el nivel de corrosión obtenidos experimentalmente.

Otros trabajos analíticos se han realizado para medir la fuerza de adherencia, y que con el tiempo se han modificado para varillas corroídas y no corroídas tomando en cuenta varios parámetros tales como presión por corrosión, grieta del concreto por acción de confinamiento, fuerza de tensión residual, corte en estribos, adhesión, fricción entre el acero y grieta del concreto a diferentes niveles de corrosión [18,51].

De acuerdo a la literatura los modelos analíticos y empíricos propuestos son capaces de proporcionar las estimaciones de la fuerza de adherencia predicha del refuerzo corroído que están de acuerdo razonablemente bien con los valores experimentales observados y con los datos publicados divulgados sobre predicciones analíticas y empíricas.

1.4.2.9. Protección catódica

Las estructuras de concreto expuestas en ambientes marinos se deterioran a través de varios medios (durante los ciclos de mojado y secado, abrasión, y colisiones), todos los cuales dañan el concreto.

Este daño contribuye a la corrosión prematura del acero de refuerzo, especialmente en la zona de salpicadura. La protección catódica ofrece un medio de protección contra la corrosión del acero de refuerzo, pero su uso requiere precaución ya que al aplicarle un corriente de sobreprotección catódica; esto ayudaría a la emigración de iones potasio y sodio (K^+ , Na^+), así como la evolución de hidrógeno (H_2) [15,52] generando que pierda propiedades mecánicas en la interfase acero-concreto y mayor pérdida de adherencia entre estos dos elementos.

Los diferentes aspectos anteriormente enunciados demuestran que en los fenómenos de adherencia intervienen un gran número de variables que hacen de este un problema realmente complejo.

1.5. Medición de pérdida de adherencia

Los primeros ensayos para medir la adherencia fueron realizados por Abrams en 1913, a mediados de 1940 ocurre un desenvolvimiento real del estudio del comportamiento conjunto de esta materia [30,53]. A pesar de esto, antes de la década de los sesenta, el modelo usado para representar el comportamiento de adherencia era uno de un cable flexible, con fricción, enrollado en torno de un tambor.

Actualmente, dos son los métodos mas utilizados para las investigaciones de adherencia en concreto que son la prueba pull out y la prueba de flexión, de las cuales se profundizara más en la primera ya que es la que se utilizo en este trabajo.

Cada uno de las pruebas mencionadas tiene sus propias ventajas y desventajas y hasta ahora ningún espécimen de la prueba se ha sabido que represente el comportamiento de la adherencia real en las estructuras de concreto reforzado.

1.5.1 Prueba de arrancamiento (pull out)

Considerado el más tradicional de los ensayos de adherencia, consiste básicamente en extraer una varilla de acero inmersa en el centro de un cuerpo de prueba (cilíndrico y prismático) de concreto. Los dos extremos de la varilla a ser ensayada son proyectados fuera del cuerpo de prueba, midiéndose la fuerza de tracción aplicada a uno de los extremos y los deslizamientos en la otra. En este tipo de ensayo la fuerza de tracción responsable del arrancamiento es aplicada directamente sobre la varilla, conforme se muestra en la figura 1.8.

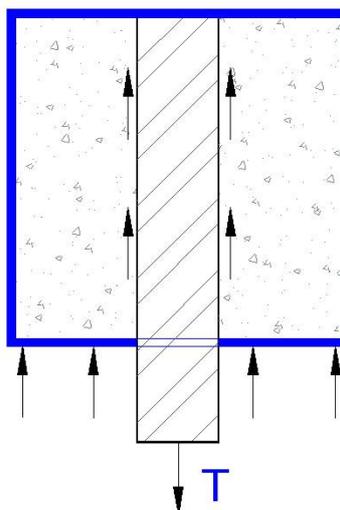


Figura 1.8. Representación esquemática de la ejecución del ensayo de tracción [54].

El ingeniero dedicado al cálculo de estructuras adoptan un valor de resistencia de adherencia inferior a este, minorado a través del coeficiente de seguridad especificado por la norma vigente (resistencia de adherencia admisible) La principal crítica hecha por investigadores es que este ensayo sirve apenas para investigaciones comparativas y cualitativas, pues la forma de ser extraída la armadura no reproduce las condiciones reales de sollicitación.

Otro inconveniente de este ensayo es la placa de apoyo de la maquina de ensayos, impide la deformación transversal y da compresión por efecto de arco como se lo muestra la figura 1.9.

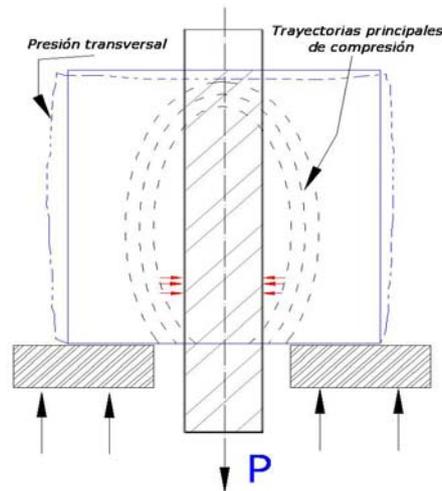


Figura 1.9. Indicación esquemática de compresión por efecto de arco y de compresión transversal

Esto se refleja en un incremento de compresión transversal sobre la varilla, provocando una adherencia por fricción adicional. Este efecto inhibe el cortante y justifica el comentario general de que los ensayos de arrancamiento sobre estiman los valores de adherencia.

Con la finalidad de eliminar los factores que causa esa adherencia adicional por fricción, Rehm se tornó la adherencia por compresión lo menor posible, con la misma dimensión del diámetro de varilla como se indica en la figura 1.10 [43]. Si bien la disminución de la longitud adherente minimizaba el efecto parásito, por otro lado avía una gran dispersiones en los resultados debido a las posibles fallas de la región anclada.

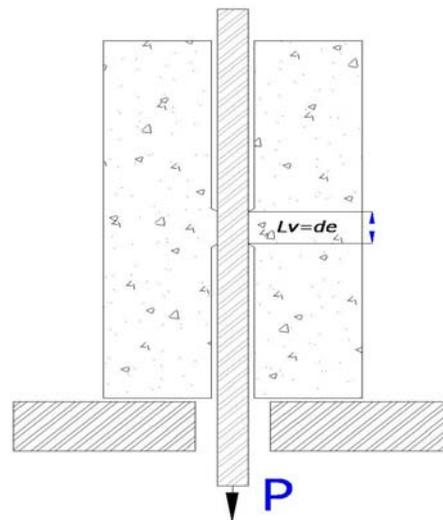


Figura 1.10. Ensayo de arrancamiento propuesto por Rehm [43]

Otra opción en esta dirección es el ensayo ASTM C-234 [55] se trata de la “comparación entre concretos con base a la adherencia desarrollada a lo largo de la armadura” cuya innovación es consecuente de la utilización de un bloque de apoyo con base esférica.

Esta base contribuye a minorar el efecto parásito provocado por las tensiones de compresión de la reacción del apoyo, conforme se puede observar en la figura 1.11. Si por un lado, esta base eliminaba las excentricidades provenientes de una ejecución inadecuada de la superficie de apoyo del bloque de concreto.

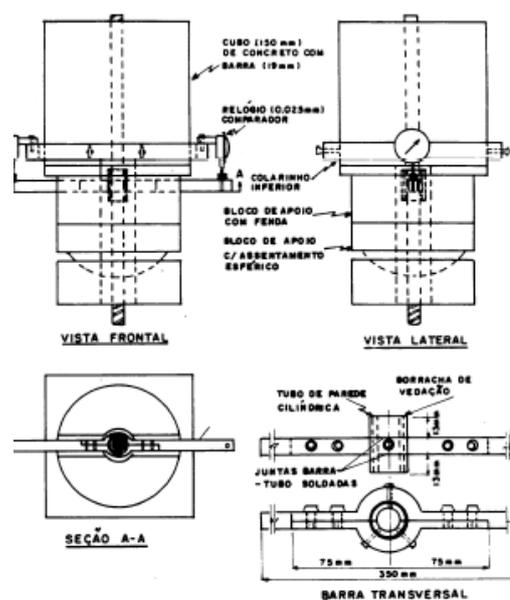


Figura 1.11. Dispositivos para el ensayo de adherencia acero-concreto ASTM C – 234 [55]

Por otro lado, no corregía la eventual excentricidad originaria de la no verticalidad constructiva de la varilla de acero en el interior del concreto.

El ensayo de arrancamiento recomienda por Reunión Internacional de Laboratorios de Ensayos de Materiales (RILEM/RC 6) [56] en la cual la varilla de acero es incorporada en un cubo de concreto con una longitud adherente igual a cinco diámetros siendo los restantes cinco diámetros aislados por medio de tubos plásticos.

Este aislamiento eliminaría casi totalmente las interferencias ocasionadas por las tensiones de compresión, como se observa en la figura 1.12. Las dimensiones del cubo, la longitud adherente, la longitud libre y la longitud total, también la dirección y sentido del concreto y demás características de este ensayo se muestran en la figura 1.12.

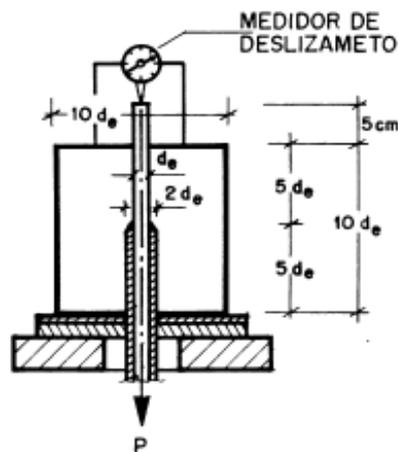


Figura 1.12. Cuerpo de ensayo de arrancamiento propuesto por la recomendación RILEM/RC 6 [56]

Es muy importante el hecho de que estas pruebas se han normalizado, ya que algunas características como la forma y el tamaño del cuerpo de ensayo, la longitud adherente, la longitud sin adhesión, la dirección y el sentido del concreto alteran significativamente los resultados. Pero se debe de asimilar la necesidad de aceptar las limitaciones de este tipo de ensayo, pues el momento flector y el esfuerzo cortante que pueden determinar los resultados están ausentes en esta metodología.

1.5.2. Prueba de flexión

Consisten en insertar una varilla de acero en un cuerpo de prueba de concreto denominado también “Ensayo tipo viga” con finalidad de evaluar el comportamiento de esta unión acero-concreto.

El ensayo de flexión propuesto por la Universidad de Texas en 1908 [29] consistía en una viga de concreto isostática, con uno de sus apoyos fuera de sus extremos y el tramo en equilibrio.

La varilla al ser ensayada se localiza en el centro de la sección transversal de la viga, con su longitud adherente en el momento flector negativo. Al ser sometido a las dos cargas concentradas, tiene uno de sus extremos anclados situados exactamente en el punto del momento flector nulo y, consecuentemente la fuerza de tracción actuante en la varilla es nula. Como se observa en la figura 1.13, también en el otro extremo de la varilla anclada la fuerza de tracción es nula.

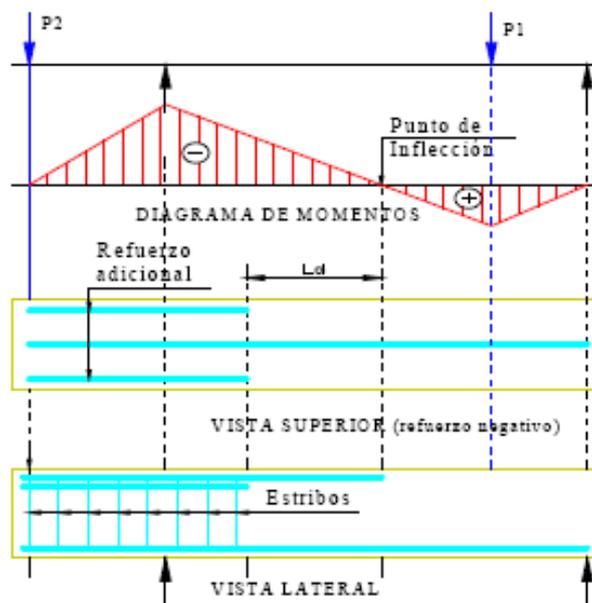


Figura 1.13. Ensayo de Flexión propuesto por la Universidad de Texas, SILVA 1908 [29]

Capítulo II

Métodos de Protección y Control de la Corrosión en Estructuras de Concreto

En el presente capítulo se mencionan los principales agentes agresivos que desatan el fenómeno de corrosión en estructuras de concreto reforzado. Y los efectos beneficiosos que tienen los aditivos puzolánicos en el concreto para dar más resistencia a la corrosión en dichas estructuras. Se hace también mención de las formas y criterios de protección catódica. Así como efectos adversos que esta genera en la interfase acero-concreto. También se da una breve información de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica y se realiza una recopilación de diversos circuitos equivalentes para el análisis del efecto de corrosión en el acero embebido en concreto.

2.1 Corrosión en estructuras de concreto reforzado

2.2 Aditivos puzolánicos

2.3 Protección catódica

2.4 Criterios de protección catódica

2.5 Ánodos de sacrificio

2.6 Corriente impresa

2.7 Efectos adversos de la protección catódica

2.8 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

2.9 Circuitos equivalentes para el acero en concreto

2.1. Corrosión en estructuras de concreto reforzado

El deterioro de estructuras de concreto armado, debido a la corrosión del acero de refuerzo, ocurre mayormente en ciertos tipos de estructuras expuestas sólo a una condición especial de tensión. Este fenómeno se observó por primera vez en estructuras de concreto armado situadas en la costa, expuestas a un ambiente atmosférico marino [57] o de agua de mar y también en plantas productoras de sustancias químicas. La corrosión del acero en concreto se considera como uno de los problemas más importantes para el mantenimiento de la integridad de las obras civiles, puentes, túneles, carreteras y puentes del país [58].

Cuando el acero embebido en concreto se corroe, se consume una capa de la superficie del acero, y se forma una capa de productos de corrosión (Fe_3O_4 , o hidróxido de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_2$) en el perímetro de la varilla. El volumen ocupado por dicho óxido (o hidróxido) es mayor que el que ocupaba el acero original, creando presiones contra el concreto que rodea al acero; esto propiciará la formación de grietas y desprendimientos del concreto. Dichas grietas y/o desprendimientos del recubrimiento de concreto además de ser antiestéticas, pueden disminuir el anclaje del acero, y potencialmente, la resistencia del elemento estructural [59].

La acción de los iones cloruros se consideran como el factor más importante que influye en la intensidad de la corrosión del concreto armado [8,60-61]. El ión cloruro causa el rompimiento de la condición pasiva normal del acero en concreto, y da como resultado el desarrollo de la corrosión. El umbral de cloruros que puede iniciar corrosión, se ha estimado en una concentración de 710 ppm (para un $\text{pH}=12.5$). Por arriba de esta concentración la película fallará irremediablemente. El ataque de los cloruros en acero embebido en concreto, como un proceso electroquímico donde el agua está presente funcionando ésta como un electrolito y proporcionando oxígeno que se reducirá en el cátodo como se muestra en la figura 2.1 [62]. El ión cloruro ataca al acero formando FeCl_2 . Y en una reacción secundaria se forma $\text{Fe}(\text{OH})_2$, dejando al ión Cl^- libre para atacar nuevamente.

Los iones cloruro pueden estar presentes en el concreto de tres maneras: Enlazados, adsorbidos y disueltos en el agua que se conserva en los poros, lo que constituye la disolución poro.

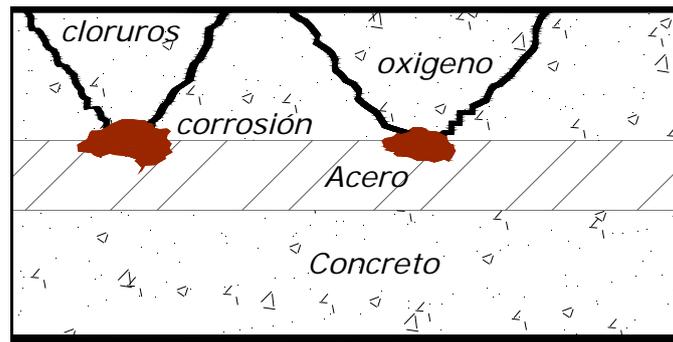


Figura 2.1. Acción de cloruros sobre el acero de refuerzo

Por otro lado se encuentra el fenómeno que comúnmente se le denomina carbonatación. El CO_2 es un agente presente en la atmósfera; y puede actuar sobre el concreto formando CaCO_3 , que provoca la reducción de la alcalinidad del concreto ($\text{pH} < 12.5$). La parte esencial del proceso la desempeña el CO_2 , por lo que éste recibe el nombre de carbonatación. El dióxido de carbono reacciona con los iones alcalinos que conforman al concreto para producir carbonatos; el pH del medio se ve disminuido y se presenta la corrosión [63-70].



Dando como resultado un cambio del pH:

$$\text{pH} = 12.5 \text{ a } 13.5 \rightarrow \text{pH} \approx 9$$

Aunque la porción de mezcla externa del concreto se carbonata rápidamente, el CO_2 continúa su ingreso a mayor profundidad y cuando el pH alrededor del acero de refuerzo es cercano a 9, la capa de óxido protector pierde su estabilidad termodinámica, dando paso a la corrosión del acero. A la profundidad que el CO_2 ha penetrado y por lo tanto que ha modificado el pH, generalmente se le llama "frente de carbonatación". En la práctica es útil conocer a qué velocidad progresa el "frente de carbonatación" para estimar si ha alcanzado la interfase acero-concreto y poder aproximar el estado superficial que guarda la varilla metálica.

La penetración del CO_2 está determinada por la forma de la estructura de los poros y por el volumen de ellos que está ocupando por la disolución poro del concreto, ya que la velocidad de difusión del CO_2 en agua es 10^4 veces más lenta que la velocidad de difusión del 10^2 en el aire.

2.2. Aditivos puzolanicos

De acuerdo a la normatividad ACI 116-R [71], las puzolanas se definen como materiales silíceos y alumionosilíceos que pueden poseer o no una capacidad acusada de cementación, pero cuando dichos materiales están finamente molidos y húmedos, reaccionan con los hidróxidos de calcio a temperaturas ordinarias para formar compuestos con propiedades cementantes.

La puzolana es uno de los materiales más antiguos en la construcción habiéndose usado combinada con los aglomerantes, cales, en obras hidráulicas por griegos y romanos.

Estructuras famosas como el Coliseo y el Panteón en Roma se trabajaron con un material constituido por puzolana, cal y piedra. Su nombre proviene de las primitivas canteras de material puzolánico que se encontraban en Pozzuoli, junto al Vesubio. Las puzolanas son aquellos materiales de composición rica en SiO_2 , similares a las cenizas volcánicas utilizadas por los romanos.

Se dice que en la edad media la calidad de la construcción desmejoró por no usarse tobas volcánicas. En nuestro siglo su uso se hizo extensivo en Europa, al constatarse las características de impermeabilidad y de resistencia a la acción de aguas dañinas, especialmente en Italia, desarrollándose los primeros cementos puzolánicos [72].

En los Estados Unidos a partir de 1940, cuando se estableció su acción benéfica sobre la reacción alkali-agregado, se inició el estudio de los materiales puzolánicos. Sin embargo, ya en 1910 se le empleó en el acueducto de Los Angeles y en 1912 la prensa de Arrowrock.

Le Chatelier en 1897 [73] había ya notado que cuando el cemento portland se hidrata se libera cierta cantidad de óxido de calcio (cal hidratada) que daña la resistencia y puede ser removida por el agua. Los materiales puzolánicos son así llamados por la interacción química con los productos de hidratación del cemento, principalmente $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$. La reacción de este proceso se le llama “reacción puzolanica”



Los materiales puzolánicos suministran protección contra la corrosión y ayudan al desempeño de resistencias, reduciendo la porosidad del concreto

reaccionando con el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) para formar C-S-H. Como resultado decrece la cantidad de (Ca(OH)_2) incrementando el contenido de C-S-H, el cual provee mayor durabilidad al concreto [74]. Además de esto, las partículas más pequeñas pueden ayudar a mejorar la distribución y disminuir la permeabilidad. Sin embargo, hay muy pocos estudios sobre la durabilidad a largo plazo del concreto con materiales puzolánicos expuestos a ambientes agresivos.

Los niveles de reemplazo de los materiales puzolánicos por cemento pueden llegar hasta un 30%. Algunos de estos materiales son empleados en nuestro país. No obstante, pese a no ser explotado todo su potencial y las cantidades generadas no se conocen con exactitud.

2.2.1. Escoria de alto horno (EH)

La escoria granulada de alto horno (EH), se obtiene como el residuo de las industrias metal ferrosas y no ferrosas, en forma de polvo, se ha utilizado como adición mineral, sobre todo como componente en cementos mezclados, llamándolos cementos de escoria. Recientemente, con el crecimiento de las actividades de construcción terrestre o marina, la escoria granulada de alto horno ha sido muy utilizada para mejorar la durabilidad del concreto en ambientes marinos.

En base a la norma ACI 233R-03 [75] las escorias molidas de alto horno son sub-productos no metálicos producidos en un alto horno cuando el mineral de hierro es reducido a hierro dulce. La escoria líquida es enfriada rápidamente para formar granulos, que son molidos hasta una finura similar a la del cemento portland.

Las escorias molidas de alto horno son formadas esencialmente de silicatos, y aluminosilicatos de calcio y otros compuestos que se desarrollan conjuntamente al fundir el hierro en los altos hornos. Las características físicas y de la partícula se encuentran en la norma ASTM C-989[76].

2.2.2. Microsílice (MS)

Con base a las normas ASTM C-1240 [77], ACI 234 [78] La microsíllice es un material puzolánico de alta reactividad y es un producto de la producción de metal silicio o ferrosilicio. Se recolecta de la chimenea de gases de los hornos de arco eléctrico. El humo de sílice es un polvo extremadamente fino, con partículas alrededor de 100 veces más pequeñas que un grano promedio de cemento.

Durante muchos años las industrias han sido fuente de contaminación ambiental de manera importante, en la medida que los controles de las emisiones fueron ejerciéndose, sobre todo en los países nórdicos en Europa, los mecanismos de filtración y captación de las mismas fueron perfeccionándose.

Es así como en la década de los 40 en Noruega comienzan a mostrar interés en solucionar el problema de desechos sólidos en que se convirtieron las captaciones atmosféricas. En este sentido, que cuando se caracterizan los residuos provenientes de la industria del ferrosilicio se determina que estos poseen mas de 90% de dióxido de sílice SiO_2 en forma no cristalina. Y descubren que este polvo, extremadamente fino y con un diámetro aproximadamente de 0,1 micra ver figura 2.2., es 100 veces mas fino que el cemento posee una importante propiedad puzolánica, es decir, reacciona con la cal libre que se forma durante el proceso de hidratación del cemento Portland.

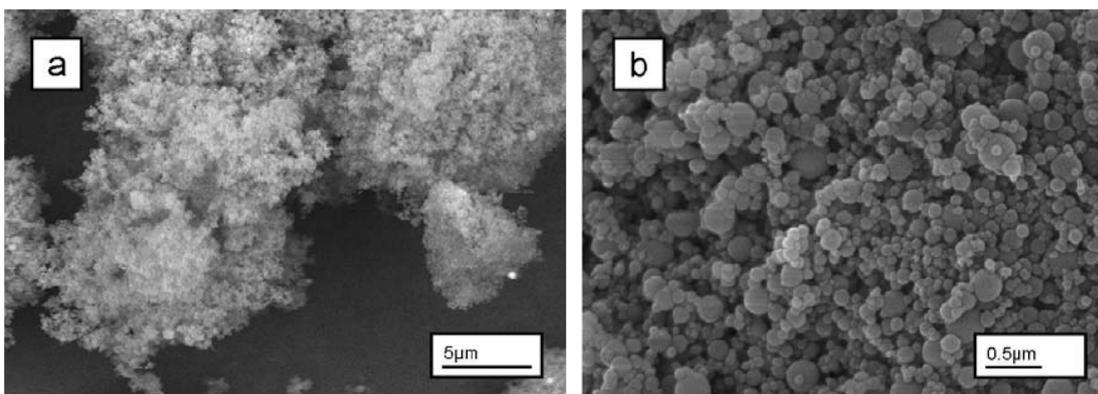


Figura 2.2. a) Imagen general de la microsíllice (sin densificar) [80] b) Esferas de microsíllice [81].

Numerosas pruebas fueron realizadas para comprobar su comportamiento como aditivo en el concreto y estas fueron analizadas [81-84].

Hay que indicar que por ser la microsíllice un material de tamaño fino se requiere del uso de súper plastificante para lograr un asentamiento adecuado así como una notable reducción de agua (de un 25% a un 35%). El resultado es, un concreto poco poroso, de alta resistencia mecánica y de fácil colocación, disminuyendo de esa forma el impacto de la colocación y la compactación en el proceso de ejecución del elemento [85]. Es decir un concreto durable, ya que a poca porosidad es muy baja la capacidad de permear líquidos y gases a su

interior, o sea un concreto casi impermeable, para esto es necesario mezclar la microsílice como aditivo al cemento Portland en partes iguales [86].

2.2.3. Ceniza volante (CV)

Las cenizas volantes (CV) son residuos sólidos provenientes de la combustión de materiales de carbón granulado o pulverizado, el cual es transportado del horno de ignición al calentador por el flujo de gases [87-89].

Las cenizas volantes se definen como granos de polvo fino, compuesto por partículas vítreas esféricas. El hecho de ser muy ligeras y de pequeño tamaño (0.5-100 μ m) las hace susceptibles al arrastre por el flujo de los gases exhaustos de la combustión.

La mayor parte de las partículas en la ceniza volante son esferas sólidas y otras son cenósferas huecas. También se encuentran presentes plenósferas, que son esferas que contienen otras esferas de menor tamaño.

Los materiales molidos como el cemento Portland, tienen partículas angulares sólidas.

Las cenizas volantes poseen propiedades puzolánicas similares a las que presentan de forma natural en las puzolanas de origen volcánico o sedimentario, encontradas en muchas partes del mundo.

Todas las cenizas poseen materiales puzolánicos. Sin embargo, algunas cenizas poseen varios grados de valores cementantes sin la adición de hidróxido de calcio.

Las cenizas volantes utilizan eficientemente los productos de hidratación de cemento Portland.

- ✚ Las soluciones de calcio e hidróxidos alcalinos, los cuales son liberados dentro de la estructura del poro de la pasta, se combinan con las partículas puzolánicas de las cenizas volantes, formando un medio cementante.
- ✚ El calor generado por la hidratación del cemento Portland es un factor importante en la iniciación de la reacción de las cenizas volantes.

Cuando el concreto que contiene cenizas volantes es curado apropiadamente, los productos de reacción de las cenizas llenan los espacios entre las partículas de cemento hidratadas, reduciendo la permeabilidad del concreto al agua y agentes químicos agresivos. Las lentas velocidades de reacción de muchas cenizas volantes, comparadas con las del cemento Portland, limitan la

generación de calor inicial y disminuyen el aumento de temperatura al inicio, en estructuras masivas [90].

2.2.4. Tipos de ceniza volante

Las cenizas volantes se clasifican de la siguiente manera de acuerdo a la norma ASTM C-618:

- ✚ Clase N. Son puzolanas naturales crudas o calcinadas, que se encuentran en algunas tierras diatomeas, pizarras opalinas, cenizas volcánicas o pumiciticas, calcinadas o sin calcinar. Algunos materiales requieren calcinación para inducir características satisfactorias, tales como algunas arcillas o pizarras.

- ✚ Clase F. Son las cenizas volantes producidas normalmente por la combustión de carbones o bituminosos, generalmente cenizas volantes de bajo contenido de calcio (menos del 10% de CaO), que cumplen con los requerimientos de la norma. Esta clase de cenizas tienen propiedades puzolánicas.

- ✚ Clase C. Son cenizas producidas por carbones lignitas o sub-bituminosos, que cumplen con los requerimientos de la norma. Estas puzolanas, además de tener propiedades puzolánicas, tienen propiedades cementantes. Algunas de estas cenizas pueden contener grandes cantidades de cal (del 10% al 30%), cuyos contenidos de carbono usualmente son menores del 2%.

Una de las características principales de estos residuos es que su comportamiento químico es variado, debido principalmente a las diferencias en composición química y mineralógica de cada ceniza. En la figura 2.3 se muestra esferas típicas de ceniza volante. [91].

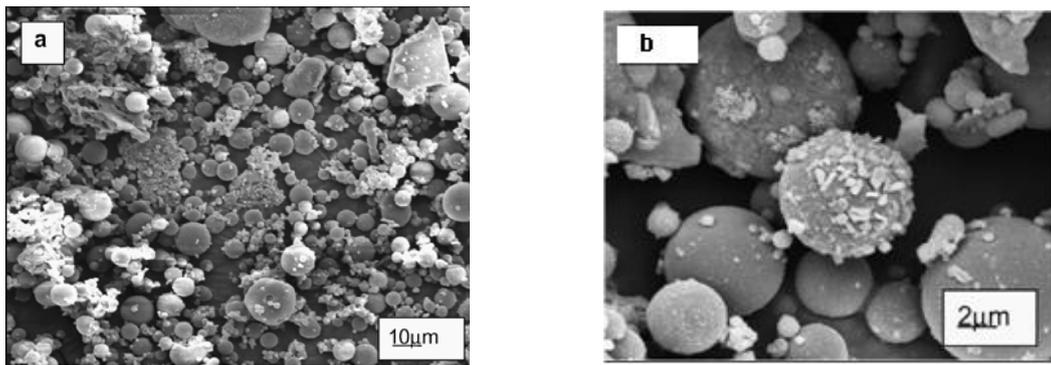


Figura 2.3. a) Vista general de una ceniza volante b) esferas típicas de ceniza volante [92].

Tabla 2.1. Requerimientos químicos de acuerdo a la norma ASTM C-618. Que deben de cumplir las cenizas volantes.

Requerimientos químicos	Clase de mezclas minerales		
	N	F	C
Dióxido de silicio(SiO_2) mas oxido de aluminio(Al_2O_3)	70.0	70.0	50.0
Mas oxido de hierro (Fe_2O_3) mínimo %			
Trióxido de azufre (SO_3), máximo %	4.0	5.0	5.0
Contenido de otras mezclas, máximo %	3.0	3.0	3.0
Perdida por ignición máximo %	10.0	6.0	6.0

2.3. Protección catódica

La protección catódica es un sistema contra el proceso de degradación que ha sido utilizado tiempo atrás en numerosas instalaciones, que debido a sus condiciones de operación requieren una integridad absoluta; tal es el caso de tuberías de conducción de hidrocarburos, plataformas marinas, barcos, muelles, etc. Sin embargo, es hasta la década de los setenta cuando se comienza a utilizar como medio de protección en sistemas concreto-metal [93].

Actualmente, en los Estados Unidos es el método de protección en edificaciones de concreto reforzado que más se utiliza tanto en reparaciones como en estructuras nuevas. Es el único método capaz de detener el proceso de corrosión, aún en concentraciones elevadas de cloruros y con deterioros muy avanzados en las estructuras.

Como es sabido, para que se den condiciones activas o pasivas en el acero, es necesario tener condiciones específicas tanto de pH como de potencial en el sistema electroquímico [94].

En el caso del acero embebido en concreto resulta que, debido a la alcalinidad del concreto y al potencial electroquímico del acero, se forma una película de óxido compacta y estable encargada de proteger al metal de ataques posteriores.

En condiciones normales de operación, la película evita una mayor degradación del acero; pero cuando las condiciones de pH o de potencial se alteran por diversos motivos, la película deja de proteger al metal, y la corrosión del mismo se acelera.

La corrosión se traduce en términos prácticos como una pérdida de electrones del metal, provocando la formación de iones metálicos cuya cinética de transformación depende de la cantidad de electrones perdida.

El nombre de protección catódica se da, porque el metal a proteger es obligado a comportarse como cátodo; es decir, la zona en donde se lleva a cabo la reacción de Reducción.

La protección catódica se basa en la existencia de un potencial dentro de la zona de inmunidad en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámica de potencial vs pH, más conocido como diagrama de Pourbaix como se muestra en la figura 2.4 [95].

El propósito primordial de la protección catódica es proveer al metal los electrones que él mismo pierde debido al proceso de oxidación.

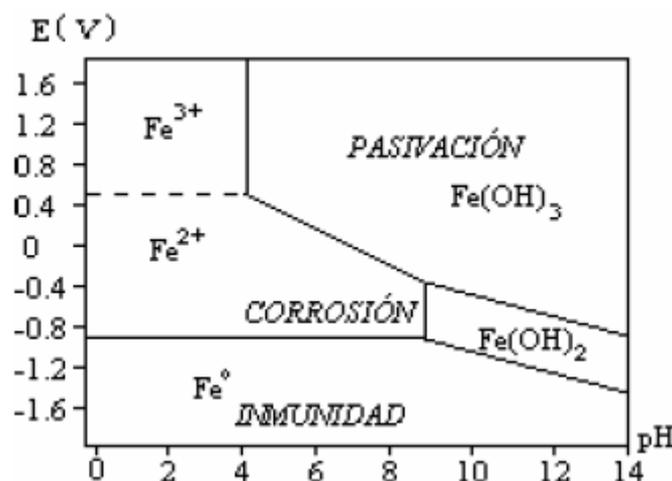


Figura 2.4. Diagrama de pourbaix para el hierro

2.3.1. Principios de la protección catódica

La corrosión es un proceso electroquímico capaz de destruir una estructura metálica por la acción de numerosas celdas galvánicas que se forman en su superficie cuando dicha estructura está inmersa en un medio acuoso conductor. Estas celdas son pilas y como tal están formadas por un ánodo y un cátodo inmersos en un electrolito y unidos eléctricamente.

Los metales tienen una tendencia natural a la corrosión, unos más que otros. Esta diferencia hace que existan metales "nobles" que no se corroen naturalmente y metales muy reactivos, que incluso no pueden existir en estado metálico porque se corroen con mucha facilidad en el aire o en agua.

Esta diferencia natural entre los metales produce el efecto de "corrosión galvánica" que es el responsable de la corrosión acelerada que sufre un metal bajo ciertas condiciones. Al estar en contacto eléctrico dos metales diferentes e inmersos en un electrolito agresivo como el agua de mar, se produce la aceleración de la corrosión por efecto galvánico.

El efecto de la Protección catódica es formar deliberadamente una pila similar a las pilas de corrosión, colocando ánodos para que entreguen corriente, haciendo que la estructura sea el cátodo como se muestra en la figura 2.5.

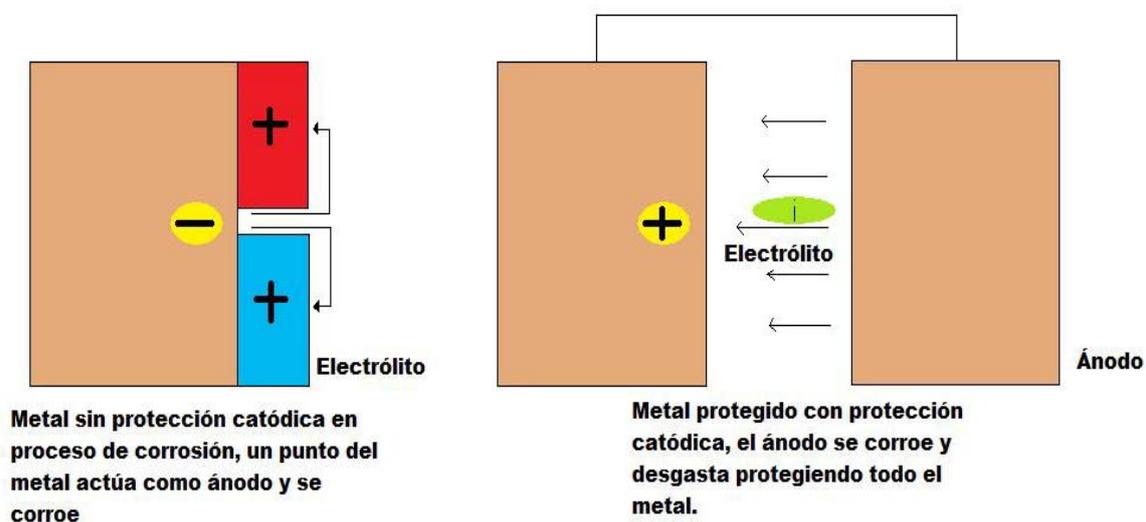
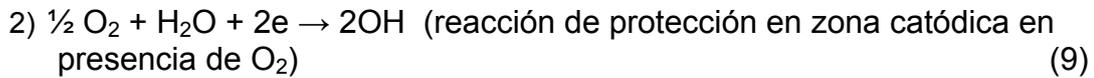
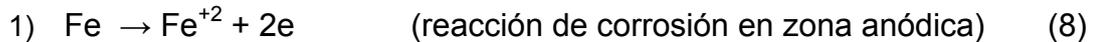


Figura 2.5 Protección catódica

Sin Protección Catódica, se producen las siguientes reacciones naturales:



Que es lo mismo que



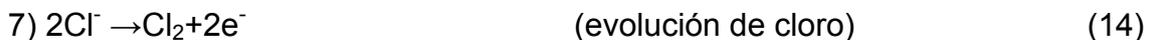
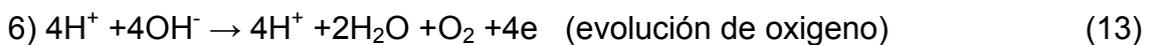
Con ánodos de sacrificio, la situación es la siguiente:



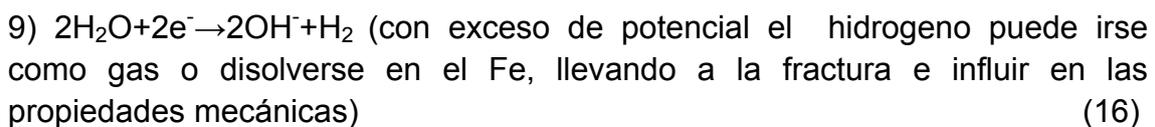
La reacción 4 reemplaza a la 1 que es la ecuación de corrosión.

Con corriente impresa la situación es la siguiente:

En el cátodo:



En el ánodo:



2.4. Criterios de protección catódica para el acero en concreto.

Cuando se aplica protección catódica a una estructura, es extremadamente importante saber si esta se encontrará realmente protegida contra la corrosión en toda su plenitud.

Varios criterios pueden ser adoptados para comprobar que la estructura en mención está exenta de riesgo de corrosión, basados en unos casos en función de la densidad de corriente de protección aplicada y otros en función de los potenciales de protección obtenidos.

El RP0290 Standart de NACE, "Proteccion Catódica del Acero de Refuerzo Expuestas a la Atmosfera " [96], especifica dos criterios para el acero de refuerzo en el concreto. Los autores aplicaron la teoría de la interrupción de la corriente y recomiendan procedimientos para la medida del potencial "Instant Off" (medir el potencial 15 segundos después de desconectar el sistema),

Este criterio se cumple cuando el acero se despolariza una cantidad mínima de 100 mV en dirección negativa al interrumpir la corriente protectora. Esta caída de potencial se monitorea contra un electrodo de referencia estable por un periodo de 4 horas.

El segundo criterio se refiere a la curva que relaciona el potencial de la estructura a la Corriente catódica. Un voltaje entre la estructura-electrolito por lo menos tan negativo (catódico) como aquel originalmente establecido en el comienzo del segmento Tafel de la curva E log i. Este voltaje entre la estructura-electrolito será medido entre la superficie de la estructura y un electrodo de referencia contactados por el electrolito en la misma ubicación donde la medición del voltaje es tomada para obtener la curva E log i.

La intersección de las dos líneas rectas (pendientes) extrapoladas desde las dos porciones de la curva E log i, denota la mínima densidad de corriente requerida para la protección ($i_{protección}$). En la obtención de datos de los ensayos, los potenciales medidos deben ser corregidos para el error de la caída óhmica, por lo que sólo los potenciales de polarización son graficados; la corriente debe aplicarse en escalones separados por incrementos de proporciones iguales.

Otros criterios de protección catódica teóricos y prácticos son utilizados para proteger el acero en concreto inmersos en agua de mar, manteniendo la estructura en un rango de potencial como se utilizo en este trabajo [97-101].

Tabla 2.2. Criterios de potencial de acero en concreto inmersos en agua de mar

Potencial	Autor
-850 a -1100 mV Instant off CSE	P. Fidjestol and N.Nilsen, H. Arup, N.J.M. Wilkins and P.F.Lawrence [97-99]
-865 a -1115 mV Instant off SSC	
-810 a -910 mV Instant off CSE	R.A. King, H. Nabizadeh and T.K. Ross [100]
-825 a -935 mV Instant off SSC	
-850 a -1130 mV Instant off CSE	Paul Chess, Gronvold and Karnov [101]
-865 a -1145 mV Instant off SSC	

2.5. Protección catódica mediante ánodos de sacrificio

En los últimos años se ha incrementado la investigación en el uso de ánodos de sacrificio para la protección catódica de la armadura en estructuras de concreto armado, debido principalmente a la simplicidad de su aplicación y el

bajo mantenimiento que este sistema requiere; la figura 2.6. muestra un sistema típico de protección catódica por ánodos de sacrificio. Se fundamenta en el mismo principio de la corrosión galvánica, en la que un metal más activo es anódico con respecto a otro más noble, corroyéndose el metal anódico.

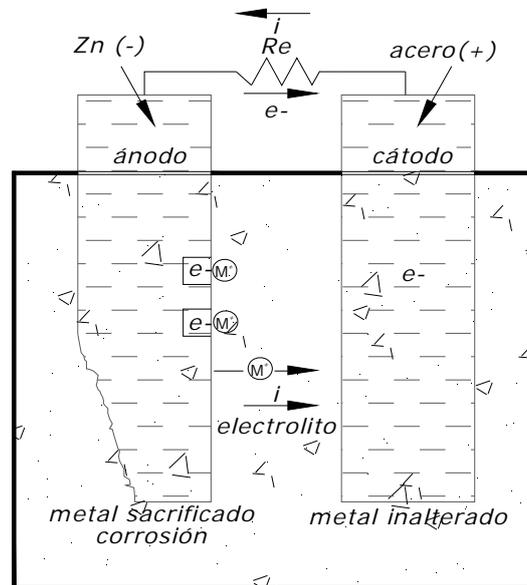


Figura 2.6. Sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio [102]

En la protección catódica con ánodos de sacrificio se utilizan metales fuertemente anódicos conectados a la estructura a proteger, dando origen al sacrificio de dichos metales por corrosión, descargando suficiente corriente, para la protección de la estructura [103]. Los metales mas usados como ánodos de sacrificio son el magnesio, zinc, y aluminio.

A continuación se enlistan las características de los ánodos de sacrificio:

- ✚ Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo para polarizar la estructura de acero (metal que normalmente se protege) a -0,8 V contra el electrodo de Ag/AgCl. Sin embargo, el potencial no debe de ser excesivamente negativo, ya que eso motivaría un gasto superior con un innecesario paso de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0,95 a -1,7 V vs Ag/AgCl.
- ✚ El metal debe presentar una pequeña tendencia a la polarización, no desarrollar películas pasivantes protectoras, y tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.

- ✚ El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes hora por kg de material (A-h/kg), lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
- ✚ En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
- ✚ El metal debe ser de fácil adquisición, y poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
- ✚ Bajo costo.

2.6. Protección catódica por corriente impresa

Este tipo de protección contra la corrosión involucra suministrar al sistema a proteger, la corriente necesaria para que la estructura se mantenga en un estado pasivo o inmune. Lo que se hace en sí es suministrar electrones mediante una fuente de poder a la varilla, de tal forma que se favorezca en su superficie la reacción de reducción del ion hierro a hierro metálico como se indica en la figura 2.7.

Este tipo de sistemas es el que se utiliza en forma más común en estructuras de concreto, ya que la elevada resistividad de estos sistemas puede vencerse mediante el uso de generadores eléctricos de potencia regulable.

Es por ello que actualmente numerosas estructuras cuentan con este tipo de protección aún en condiciones ambientales adversas. Dentro de las que cuentan con sistema de protección catódica por corriente impresa se incluyen puentes, muelles, plataformas, y una gran cantidad de estructuras de concreto-metal, que por su importancia requieren una integridad estructural absoluta.

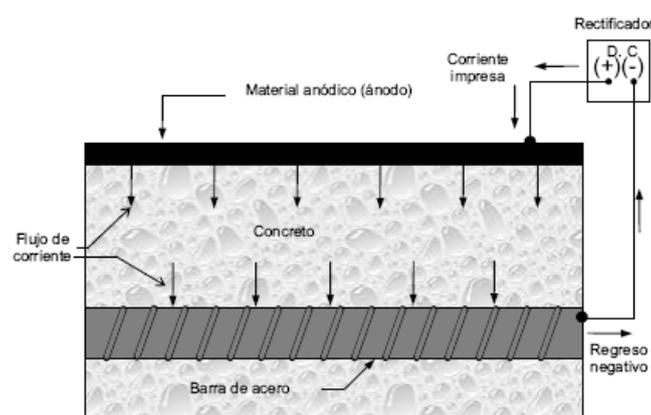


Figura 2.7 Protección catódica por corriente impresa en acero en concreto.

2.6.1 Tipos de ánodos en corriente impresa

De acuerdo a la NACE los ánodos utilizados en corriente impresa son [104]:

Grafito

Los ánodos de grafito son uno de los materiales inertes más empleados por su conductividad y bajo consumo. Se usan en suelos, agua de mar en movimiento. Son prácticamente inmunes al ataque del cloro. Los ánodos de grafito generalmente se impregnan con un sellador para evitar fallas mecánicas producidas por la evolución de gas en los poros. Las velocidades son de 0.45 kg/A-año en barro. Generalmente los ánodos de grafito son fabricados en forma de cilindros.

Polímero conductor

El carbón se usa como agregado en polímeros que tiene un núcleo de cobre para usarlos como ánodos de corriente impresa. Este tipo de ánodo parece un cable aislado pero la cubierta es conductora. Este material drena un máximo de 16 mA/pie de material (51 mA/metro).

El carbón también se ha utilizado como elemento conductor en revestimientos a base de agua o solvente como ánodo para proteger estructuras de concreto reforzado. (Nota: este tipo de ánodo no debe usarse cuando se necesita cable aislado dieléctricamente).

Aleaciones de hierro silicio-cromo

El hierro con alto contenido de silicio es una aleación químicamente resistente que contiene silicio, cromo y hierro. Estos ánodos se usan comúnmente en agua dulce, agua de mar o aplicaciones enterradas. Esta aleación es muy frágil y forma una película de SiO_2 en la superficie cuando está enterrado, lo que puede aumentar la resistencia del ánodo en medios relativamente secos. La velocidad de consumo del hierro silicio va de los 0.25 a 1 kg/A-año (0.55 a 2.2 libras/A-año)

Plomo

Las aleaciones plomo-plata se han usado para aplicaciones marinas. Cuando circula la corriente anódica, el plomo desarrolla una película conductora de PbO_2 que evita el deterioro del plomo. La velocidad del consumo de las aleaciones plomo-plata está en el orden de 0.09 kg/A-año (0.2 libras/A-año).

Mezcla de óxidos metálicos (Mixed-Metal Oxide ó MMO)

Los ánodos de mezcla de óxidos metálicos también llamados dimensiones estables, consisten en metales de tierras raras, depositados sobre un sustrato

de titanio. Estos ánodos se desarrollaron para la producción electrolítica de cloro e hipocloritos, pero ahora se usan en aplicaciones de protección catódica la velocidad de consumo esta en el orden de 1mg/ A-año. Este material anodico viene generalmente en forma de barra, cables tubos o malla.

Platino

El platino se usa como material anódico cuando se plaquea (clad) o bien deposita sobre un sustrato de titanio o niobio. El titanio y el niobio forman capas estables de oxidos al funcionar como ánodos. Estas capas son estables hasta los 12 V en el caso del titanio y 90 en el caso del niobio. La velocidad de consumo de los ánodos platinados esta en el orden de 6-10 mg/ A-año.

Metal de rezago

El acero o hierro de rezago pueden usarse como material anódico. Si los requerimientos de corriente son bajos, el hierro de rezago puede ser una opción económica. Las desventajas de este material son su velocidad de disolución relativamente rápida y la dificultad para mantener la integridad de la conexión entre la fuente y el anodo. La velocidad del consumo de hierro es de 6.8-9.1 kg/A-año (15 a 20 libras/A-año).

Titanio metalizado

El titanio metalizado se esta probando para usarlo en estructuras de concreto reforzado. Primero se rocía el titanio usando la técnica del spray por arco a la superficie del concreto y luego se aplica un catalizador liquido para activar el anodo.

Metalizado con aleaciones de zinc y aluminio

El Metalizado con aleaciones de zinc y aluminio se a usado como ánodos de corriente impresa en estructuras de concreto reforzado. El requerimiento relativamente bajo de corriente en este tipo de estructuras hace que el uso de estos ánodos sea practico en estas aplicaciones.

Magnetita

La magnetita es un material sinterizado hecho de Fe_3O_4 . Se usa en agua de mar, aguas salobres, agua dulce y suelos de alta resistividad. La velocidad de consumo de la magnetita es de 0.005-0.08 kg/A-año. Los electrodos de magnetita se presentan en forma cilíndrica.

Aluminio

El aluminio también se ha usado como anodo de corriente impresa, principalmente en aplicaciones de agua dulce como tanque de almacenamiento de agua. Su velocidad de disolución es de alrededor de 4.5 kg/A-año (10 libras/A-año).

2.7. Efecto de la protección catódica en el acero de refuerzo

Como se mencionó anteriormente la protección catódica si no es utilizada de forma adecuada puede generar migración de iones potasio, sodio y que de acuerdo a la literatura estos iones generan un suavizamiento en la interfase acero-concreto, así como la evolución de hidrógeno provocado por la corriente de sobreprotección catódica.

2.7.1 Evolución de hidrógeno (H₂)

El daño por hidrógeno en aceros ha sido un fenómeno muy estudiado tanto en metalurgia como en electroquímica debido a los efectos económicos vinculados a la degradación de sus propiedades mecánicas.

La aplicación de la protección catódica para el acero en concreto puede generar hidrógeno en la superficie del cátodo resultando una carga por hidrógeno si el potencial es muy negativo [105].

Para el acero en concreto la reacción catódica predominante a bajos niveles de protección es la reducción de oxígeno.



Con un excesivo potencial negativo por ejemplo si la polarización catódica excede el valor del potencial del hidrógeno, sucede una segunda reacción, la reducción de agua también ocurre:



El hidrógeno adsorbido puede continuar en forma de gas o disolverse en el metal.



ó



En el último caso el hidrógeno disuelto en el acero puede interactuar con el esfuerzo de la estructura del acero conduciendo a la fractura de este.

De acuerdo a la literatura la evolución de hidrogeno se da a potenciales mas negativos que -900mV vs Cu/CuSO₄ [106]

2.7.2. Suavizamiento en la interfase acero-concreto

Estudios previos mencionan que la protección catódica por el método de corriente impresa genera migración de iones Na⁺ y K⁺ en la interfase acero-concreto [15-16] provenientes de la solución de poro de la matriz del concreto [107-110].

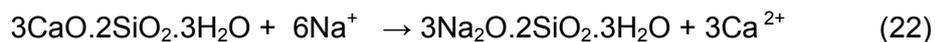
Estos iones reaccionan con los silicatos de calcio hidratados (C-S-H gel) [109-112] y con los hidróxidos de calcio, ambos obtenidos como productos de la reacción de hidratación, por medio de una reacción de desplazamiento donde el ion metálico Na⁺ y/o K⁺ desplaza al otro elemento metálico, en este caso el Ca²⁺; para formar silicatos de Na⁺ y/o K⁺ hidratados; así como Na⁺OH y/o K⁺OH respectivamente [113].

Los iones Ca²⁺ desplazados Permanecen en la solución de poro junto con los iones SO₄²⁻, que son de los principales elementos del concreto; así como los iones Cl⁻ que pudieron difundir desde el exterior hacia la matriz del concreto. Dando lugar a la reacción entre estos; formando cristales de CaSO₄ y/o CaCl₂.

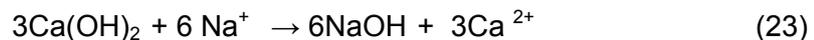
A continuación se describen las reacciones mencionadas:



Silicatos de calcio hidratados + agua → silicatos de calcio hidratados(CSH gel) + hidroxido de calcio



Silicatos de calcio hidratados(CSH gel) + iones sodio → silicatos de sodio hidratados(CNSH gel) + iones calcio



hidroxido de calcio + iones sodio → hidroxido de sodio + iones calcio



Silicatos de calcio hidratados + iones potasio → silicatos de potasio hidratados + iones calcio

CSH gel

CKSH gel



hidroxido de calcio + iones potasio → hidroxido de potasio + iones calcio



iones calcio + iones sulfato → sulfato de calcio





Los CKSH y CNSH son los productos formados a partir de la reacción alcali-silíce y tienen la capacidad de absorber agua [113]. Estos geles forman una membrana semipermeable que tiene una acción osmótica, en presencia de agua, y que por absorción de esta aumentan de volumen y generan importantes presiones disruptivas en la interfase acero-concreto; acelerando este proceso la corriente de protección catódica.

De acuerdo a trabajos realizados se dice que esta reacción se da bajo diferentes teorías: por difusión de iones [114-115], por presión de cristalización [116-117], teoría de dispersión de gel [113] y por la repulsión eléctrica de la doble capa [118-119].

2.8. Potencial de media celda

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

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

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

No obstante que la medición del potencial es un indicativo de la actividad electroquímica del refuerzo, no es posible saber con precisión la velocidad a la que se está corroyendo, para ello es necesario estudiar la cinética del sistema concreto-metal. La figura 2.8 Muestra la medición de potencial del acero en concreto.

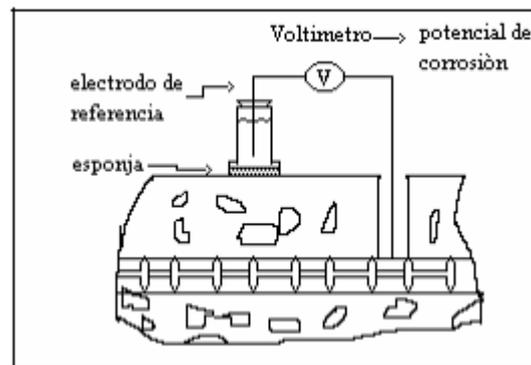


Figura 2.8. Medicion de potenciales en concreto

2.9. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

La técnica de EIE ha mostrado excelentes resultados en el estudio de la interfase metal-concreto [120-128] siendo útil la información que se obtiene para evaluar el comportamiento del sistema y proponer mecanismos de reacción [129-130].

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

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

Siguiendo la ley de Ohm:

$$R = V/I \quad (28)$$

En corriente alterna

$$Z = V(\omega)/ I(\omega) \quad (29)$$

Z es la impedancia del circuito, $V(\omega)$ es el potencial como función de la frecuencia y la $I(\omega)$ es la corriente como función de la frecuencia. Cuando se aplica una señal de voltaje en corriente alterna, se obtiene una respuesta en corriente de acuerdo a las ecuaciones:

$$V = V_{\max} \sin \omega t \quad (30)$$

$$I = I_{\max} \sin (\omega t + \theta) \quad (31)$$

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

Obtención de datos por Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (ϕ).
- Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir, los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode. Como se muestran a continuación en una celda típica del circuito equivalente de Randles modificado en la figuras 2.9-2.11.

El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (ϕ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (32)$$

$$\tan\phi = (Z''/ Z')$$
(33)

$$Z' = |Z| \cos\phi \quad (34)$$

$$Z'' = |Z| \sen\phi \quad (35)$$

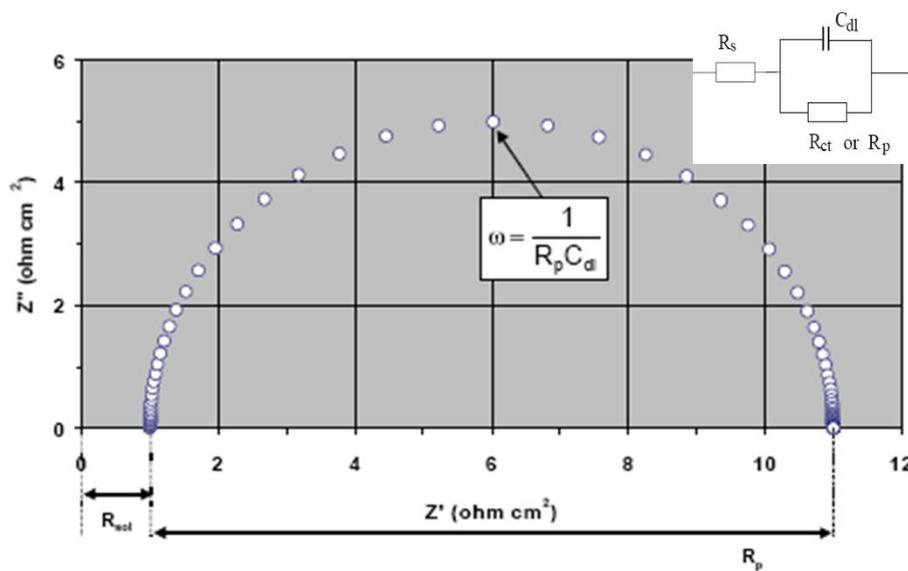


Figura 2.9. Diagrama de Nyquist, de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión. $R_{sol} = 1 \text{ ohm}$, $R_p = 10 \text{ ohm}$, $C_{dl} = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$.

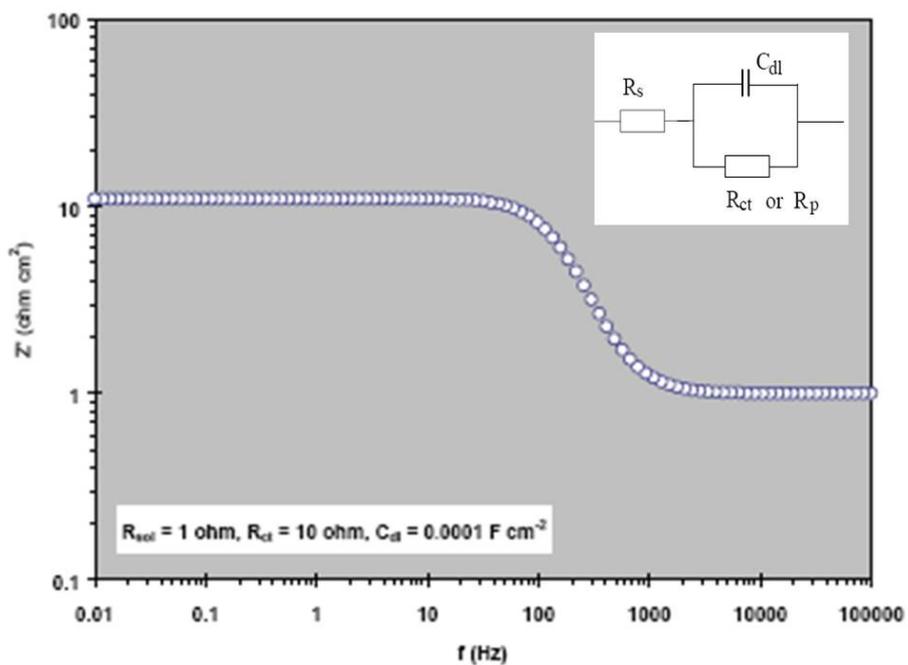


Figura 2.10. Gráfico de Bode del componente real de la impedancia total (Z') contra la frecuencia (f), correspondiente a un circuito serie - paralelo que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol}

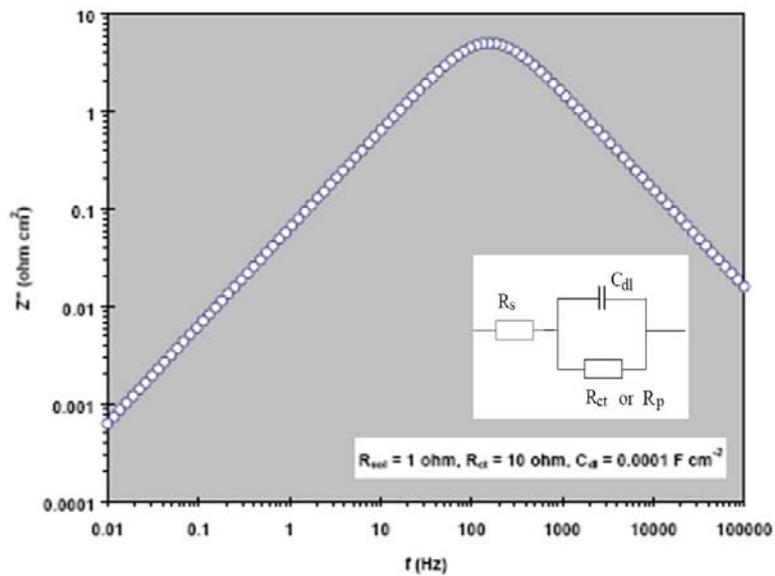


Figura 2.11. Gráfico de Bode del componente imaginario de la impedancia total (Z'') contra la frecuencia (f), correspondiente a un circuito serie - paralelo que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol}

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

Retomando el modelo de la interfase electrificada se tienen diferentes componentes que se asemejan a elementos eléctricos, como resistores, capacitores e inductores.

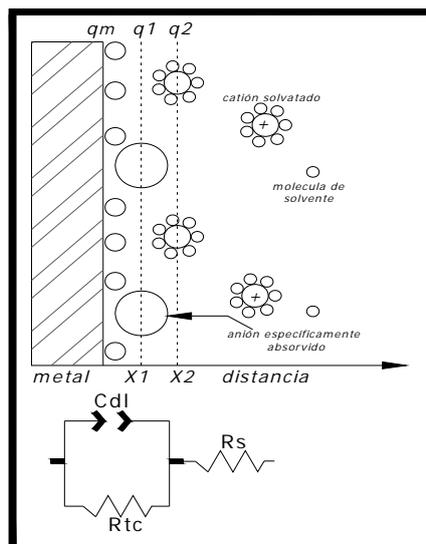


Figura 2.12. Similitud de la interfase electrificada con un circuito eléctrico equivalente

La corriente circulará por los elementos que presenten menor resistencia, y por tanto, origina menor caída de potencial. Si la corriente circula por R_{ct} , se dice que es un sistema resistivo; por ello la interfase estará activa; es decir, su resistencia a la transferencia de carga será pequeña, permitiendo el paso de corriente.

Cuando R_{ct} adquiere valores elevados, la corriente circulará por el capacitor, dando origen a la llamada corriente capacitiva, en la cual se tiene acumulación de carga en ambos lados del capacitor, pero no existe una transferencia de carga en la interfase. En este caso se habla de una interfase pasiva, en consecuencia de baja velocidad de corrosión.

Para sistemas controlados por difusión se ha propuesto un elemento llamado Warburg, cuya impedancia describe la resistencia que ofrece el sistema por difusión de especies a la interfase. Este es un término que se manifiesta a bajas frecuencias.

Con estos principios y análisis de respuesta a una señal de corriente alterna, investigadores de diversas partes del mundo, han elaborado modelos para explicar el fenómeno de corrosión en concreto [131-133].

Un circuito eléctrico equivalente es una aproximación a elementos eléctricos de los componentes de la interfase, como se muestra en la figura 2.9. El valor de R_s representa la resistencia del electrolito; R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga; y C_{dl} es la doble capa compacta en los límites de las fases.

2.9.1. Circuitos equivalentes para el acero en concreto

John et. al [134] realizaron estudios en muestras de concreto armado en agua de mar y agua destilada. Con esta experimentación de espectroscopía de impedancia electroquímica mostraron las ventajas y potencialidades de la técnica con respecto al uso de corriente directa. Proponen un circuito equivalente que asigna elementos eléctricos como resistencias y capacitores a elementos físicos del concreto como lo son las interfases oxido-concreto y acero-concreto mostrados en la figura 2.10. Indican la diferencia en los diagramas para casos en que se tenga la varilla activa y pasiva mediante la interpretación de los diagramas de Nyquist.

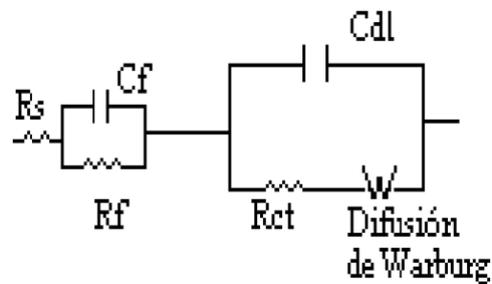


Figura 2.13. Modelo propuesto por John et. al

Hope et. al [135] en sus estudios encuentran resultados similares y mencionan la aproximación a un mecanismo de difusión en bajas frecuencias en que aparece una región lineal en el diagrama de Nyquist, que forma un ángulo de 45° .

Wenger et al. [136], Sagoe-Crentsil et al. [137], Avila mendoza et al [138], Andrade et al. [139], Matsuoka et al [123]. Han usado muestras de mortero para sus estudios, como aproximación a piezas de concreto, probando además geometrías cilíndricas y prismáticas.

Los intervalos de frecuencias utilizados van desde 0.1 mHz hasta 10kHz [136], encontrándose que de 100 Hz a 10 mHz son las frecuencias en las cuales es posible caracterizar a la interfase acero-concreto [131, 137, 140].

El circuito propuesto por John et. al [134] ha sido modificado por diferentes investigadores que proponen un mayor ajuste a la información experimental, aunque se continua considerando los elementos básicos lineales: resistencias capacitores acomodados de distinta forma.

Wenger et al. [136] Proponen otra constante de tiempo (R_oCa), como respuesta de una reacción inmediata o absorción superficial de alguna especie, esto no es observado en sistemas pasivos figura 2.11

Newton y Sykes [141] proponen un circuito, pero con una relación en alta frecuencia en el concreto ($ReCc$), y mencionan que nos es necesario el termino de difusión durante la pasividad figura 2.12.

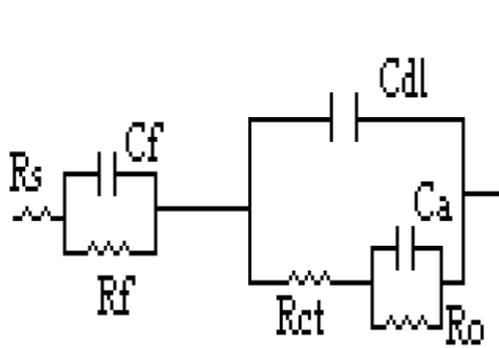


Figura 2.14. Modelo de Wenger

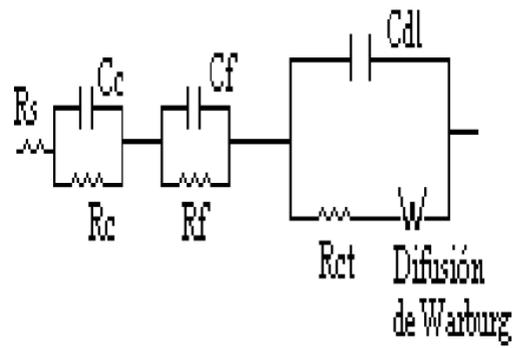


Figura 2.15. Modelo de Newton y Sykes

Sagoe-Crensil et al [137]. Hacen patente que a elevadas frecuencias la matriz de concreto presenta una constante de tiempo y la incorporan a su modelo; lo nombran: resistencia y capacitancia de la matriz de concreto figura 2.13.

Feliú et al. [142] ocupan una combinación en paralelo diferente, incorporando efectos dieléctricos en alta frecuencia en la masa de concreto figura 2.14.

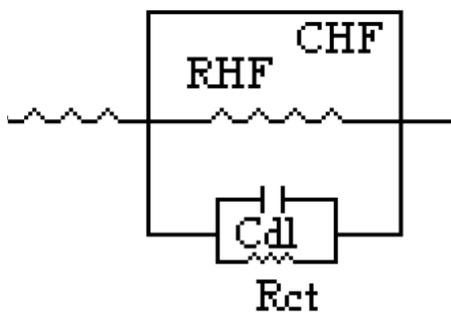


Figura 2.16. Modelo de Sagoe-Crensil

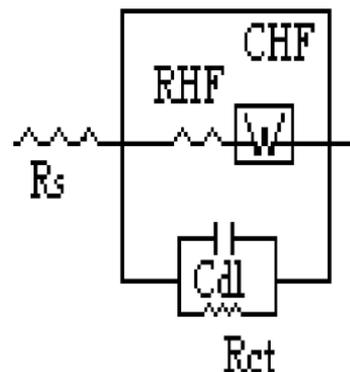


Figura 2.17. Modelo de Feliú

En el siguiente trabajo se realizara un circuito equivalente basado en los modelos de SONG y KOLEVA et al. [143-145]. Asi como conceptos de los circuitos ya mencionados, Para analizar el comportamiento de los especímenes expuestos en ambos niveles de protección.

SONG y KOLEVA et al.[143-145] Proponen modelos teóricos mediante un circuito equivalente interpretando las graficas experimentales de Nyquist para los sistemas de concreto. Tomando en cuenta tres tipos de trayectorias en la estructura del concreto trayectoria de conductividad continúa (TCC), trayectoria de conductividad discontinua (TCD), y la trayectoria aislante conductiva (TAC) como se muestra en la figura 2.15. Todas estas trayectorias contribuyen al transporte total de iones y de tal modo al electrolito y transporte de corriente en el sistema. Por lo tanto los valores de la capacitancia, atribuidas a estas

trayectorias, determinan las propiedades eléctricas de los materiales del concreto y de las interfases. Para ver más a detalle los modelos véase las referencias [143-145]. En este trabajo se verá la respuesta de las señales aplicadas desde el punto de vista de pérdida de adherencia así como de velocidad de corrosión en los especímenes expuestos.

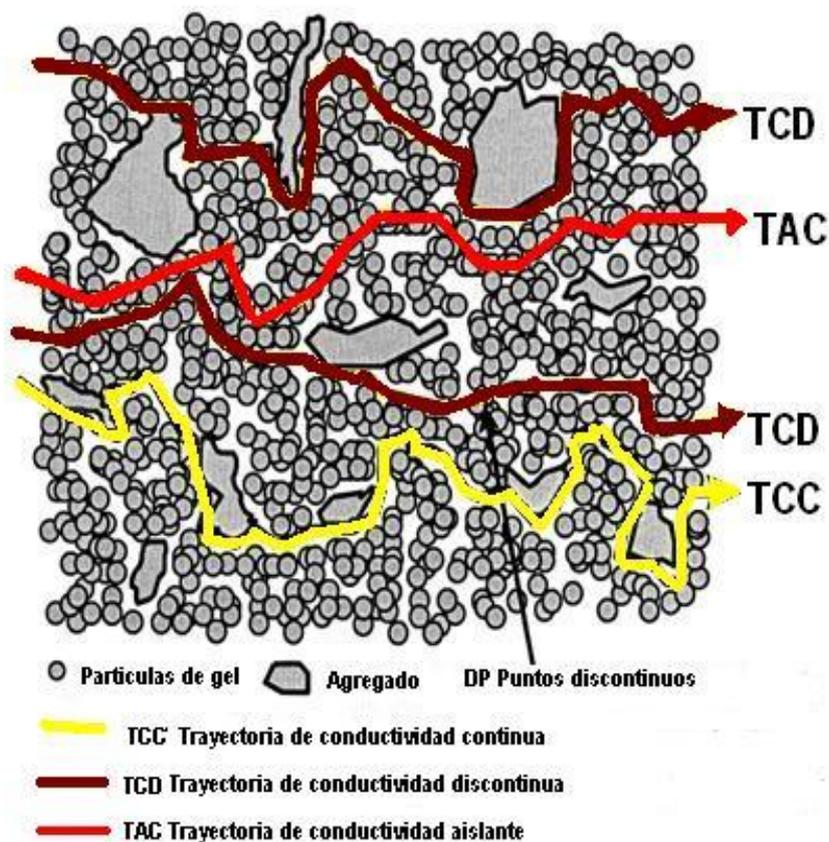


Figura. 2.18. Modelo de Song considerando tres trayectorias en la microestructura del concreto[143].

Los modelos eléctricos propuestos, se ajustan, mediante cálculos matemáticos, buscando aproximar los elementos eléctricos asignados por el modelo a los diferentes elementos del concreto.

Capitulo III

Metodología Experimental

En el siguiente capitulo se menciona los materiales utilizados y las dimensiones del espécimen expuesto en los diferentes parámetros de exposición; así como el diseño y elaboración del circuito eléctrico y pruebas de análisis químico, electroquímico, microscopia electrónica de barrido y mecánicas, realizadas a dichos especímenes, para posteriormente ser evaluada la perdida de adherencia con dichas pruebas.

3.1 Diseño y elaboración de especímenes y celdas de exposición

3.2 Parámetros de exposición

3.3 Diseño y elaboración del circuito eléctrico

3.4 Pruebas Electroquímicas

3.5 Pruebas mecánicas

3.6. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

3.7. Análisis químico

3.1. Diseño y elaboración de especímenes y celdas de exposición

Se elaboraron 32 especímenes cilíndricos con dimensiones de 15X7.5cm de concreto con cemento portland tipo I de acuerdo a la norma ASTM 150 un extremo de la varilla se recubrió con cinta aislante termoplástica dejando un área expuesta de 31.42 cm² como lo muestra la figura 3.1. Como ánodo se utilizaron barras de grafito de ¼ in. (0.635 cm) de diámetro y una longitud de 15 cm. Aplicado en dos mezclas la primera con cemento portland ordinario (CPO) y la segunda sustituyendo un 15% de cemento por ceniza volante (fly ash) (CPOFA). Ambas con relación agua cemento de 0.66

PUNTOS GENERALES

1. Elaboración de 32 cilindros
2. Dos mezclas CPO, CPOFA
3. Dos niveles de protección con los siguientes intervalos

Protección ($-1115\text{mV} \leq E \leq -865\text{mV}$ vs Ag/AgCl) sobreprotección ($E < -1115\text{mV}$ vs Ag/AgCl)

4. Relación agua cemento 0.66
5. Acero de refuerzo al carbono 1018 3/8" (0.95 cm) con modulo de elasticidad de 205 GPa (29700 ksi) y esfuerzo de fluencia de 370 MPa (53.7 ksi),.

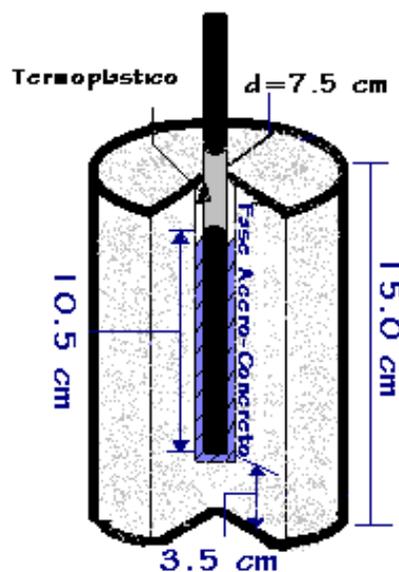


Figura 3.1 Dimensiones del cilindro de experimentación

La resistencia elegida fue con la finalidad de crear un concreto en condiciones relativamente desfavorables, con una red de poros extensa, y de esta manera promover el efecto de difusión de los iones cloruro, potasio y sodio (Cl^- , K^+ , Na^+), así como la evolución de hidrógeno (H_2) en la interfase acero-concreto, provocado por la corriente de protección catódica, ya que si se hubiera trabajado con relaciones agua/cemento bajas, sería muy posible que no se lograra observar el comportamiento de migración de iones y la efectividad de la protección catódica contra la corrosión.

El diseño de la mezcla de concreto se realizó mediante el método de volúmenes absolutos, publicado en ACI 211.1 [146], donde se ilustran los métodos para la dosificación por peso y por volumen. El método volumétrico es el más exacto.

Materiales:

- La ceniza volante fue donado por la planta carboeléctrica “José López Portillo” ubicada al norte del país, en la ciudad de Rio Escondido, Coahuila. Siendo esta ceniza de tipo F de acuerdo a sus características y lo mencionado en el capítulo 2.

Cemento Pórtland tipo I

- Agregado grueso. Grava de 19 mm de tamaño máximo que contiene partículas trituradas ASTM C 33-99 [147],
- Peso específico (S_s)= 2.68.
- Agregado fino. Arena natural ASTM C 33-99 con un peso específico (S_s) = 2.6, módulo de finura de (M.F) = 2,65.

Tabla 3.1. Dosificación de las mezclas para la relación a/c de 0.66, cemento portland Tipo I.

Mezcla	Agua kg/m^3	Cemento kg/m^3	Agregado grueso kg/m^3	Agregado fino kg/m^3	Fly ash kg/m^3
CPOFA	205	263.5	1049	781	46.5
CPO	205	310	1049	781	---

3.2. Parámetros de exposición

En la tabla 3.2 se enlistan el número de especímenes expuestos a niveles de protección ($-1115\text{mV} \leq E \leq -865\text{mV}$ vs Ag/AgCl) y sobreprotección ($E < -1115\text{mV}$ vs Ag/AgCl) en las dos mezclas, en la cual se expusieron dos con las mismas condiciones en cada tiempo de exposición que fueron de dos, tres

cinco y seis meses para obtener reproducibilidad y tomar como dato los valores más representativos de ambas mezclas.

Tabla 3.2. Lista de especímenes

Tiempo de exposición en meses	Cemento portland ordinario (CPO)		Cemento portland+ fly ash (15%) (CPOFA)		electrolito
	Protegidos	Sobreprotegidos	Protegidos	Sobreprotegidos	
2	2	2	2	2	3.5% NaCl
3	2	2	2	2	
5	2	2	2	2	
6	2	2	2	2	

Del total de los 32 especímenes expuestos en los diferentes tiempos y niveles de protección catódica se seleccionaron 16, teniendo estos los datos más representativos en las pruebas realizadas para su posterior análisis. La tabla 3.3. Muestra la nomenclatura de los especímenes seleccionados.

Tabla 3.3. Nomenclatura de los 16 especímenes seleccionados

Tipo de mezcla			
CPOFA		CPO	
2FAP	2FASP	2CPOP	2CPOSP
3FAP	3FASP	3CPOP	3CPOSP
5FAP	5FASP	5CPOP	5CPOSP
6FAP	6FASP	6CPOP	6CPOSP

2-6 = tiempo de exposición

FA= fly ash, P= protegido , SP = sobreprotegido

3.3. Diseño y elaboración del circuito eléctrico

Para poder mantener los especímenes en niveles de protección y sobreprotección se les instaló un sistema de protección catódica por corriente impresa basado en un circuito eléctrico como se indica en la figuras 3.2 y 3.3. y dejar fluir la corriente necesaria y alcanzar los potenciales requeridos de acuerdo al criterio de potencial de protección [148].

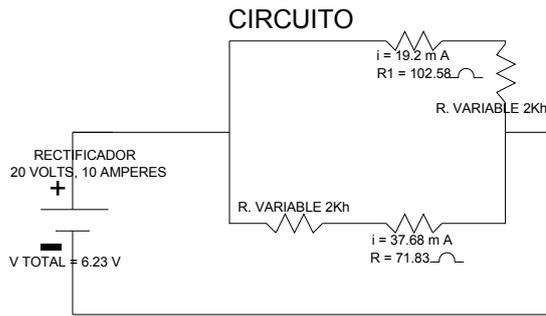


Figura 3.2. Circuito para mantener los especímenes en potenciales de protección y sobreprotección

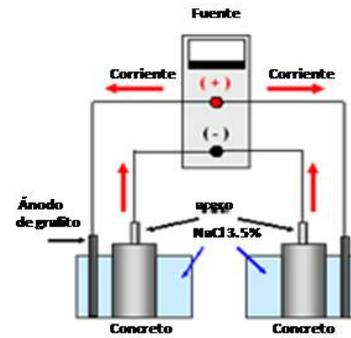


Figura. 3.3 Arreglo experimental del sistema de protección catódica para los especímenes

3.4. Pruebas Electroquímicas

El uso de técnicas electroquímicas se ha presentado como una opción para el estudio del acero de refuerzo embebido en concreto mediante señales eléctricas y el análisis de la respuesta del sistema. La rapidez de medición y sensibilidad son algunas ventajas de las técnicas electroquímicas.

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

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

3.4.1. Medición de potenciales

Las mediciones de potencial informan sobre la probabilidad de corrosión de una estructura de concreto. En la cual relaciona la estabilidad termodinámica del acero a través del potencial de corrosión, como una medida del inicio o de la severidad de la corrosión. Un estado pasivo se refleja en un potencial de corrosión noble, mientras el mismo material en un estado activo tiene un potencial menos noble.

Para mitigar el efecto de la corrosión en protección catódica todos los sitios catódicos deben polarizarse en dirección electronegativa hasta alcanzar el potencial a circuito abierto del ánodo más activo de la estructura [149] como se muestra en la figura 3.4.

La técnica de medición puede requerir medir primero el potencial de corrosión, una vez hecho esto se aplica la corriente hasta que la estructura se polarice entonces se interrumpe momentáneamente la corriente (instant off) para poder medir el potencial polarizado como lo muestra la figura 3.5.

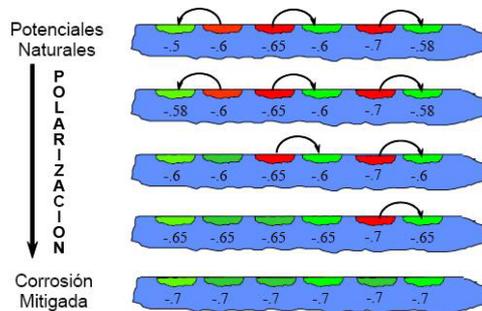


Figura 3.4. Polarización de una estructura

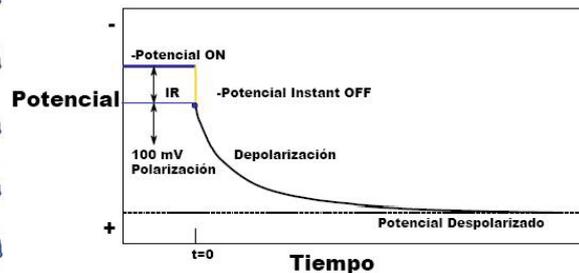


Figura 3.5. Curva de despolarización

De acuerdo al criterio de potencial este debe alcanzar $-850 \text{ mV vs Cu/CuSO}_4$ [148], y como en esta investigación se utilizara el electrodo de referencia Ag/AgCl que es para estructuras expuestas a agua de mar el potencial sera de -865 mV (instant off) [149] para especímenes expuestos a niveles de protección y para especímenes expuestos a sobreprotección con potenciales mayores a -1115 mV como lo marca el criterio de potencial.

Estos potenciales se midieron cada tercer día durante el transcurso de la prueba con el fin de mantenerlos en ambos niveles de protección

Para la medición de los potenciales de polarización, se empleo un voltímetro digital de alta impedancia como se indica en la figura 3.6 y un electrodo de referencia Ag/AgCl y utilizando la misma varilla de refuerzo como electrodo de trabajo, de acuerdo a la norma ASTM C-876-91 .



Figura 3.6 Multímetro de alta impedancia para medición de potenciales

3.4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

Posterior a la etapa de exposición se llevaron a cabo las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica dejando los especímenes durante 48 hrs para despolarizar el sistema y no llegue a afectar los resultados de estas pruebas.

Tabla 3.4 Parámetros para las pruebas de (EIE) en especímenes

Para las mediciones de EIE se llevaron acabo con los siguientes parámetros	
Frecuencias	1mHz a 10 KHz
Amplitud	10 mV
Electrodo de referencia	Ag/AgCl

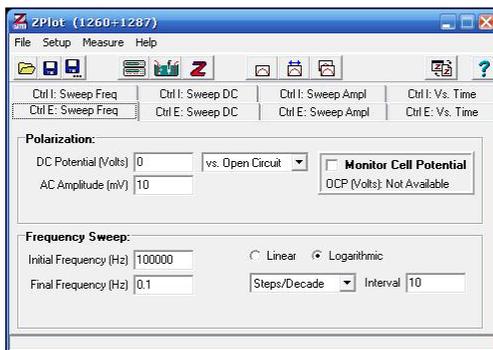


Figura 3.7. Software Zplot versión 2.3a

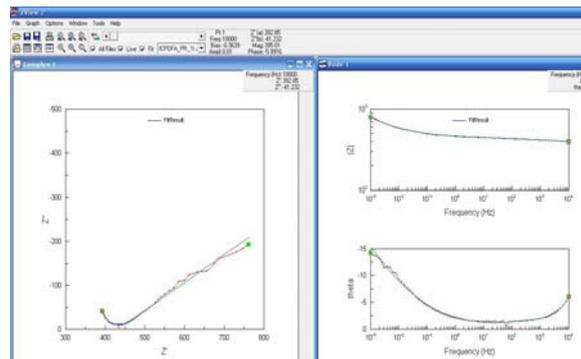


Figura 3.8. Software ZView versión 2.3

Las mediciones se realizaron con un equipo de electroquímica marca solartron modelo SI 1260. Para llevar acabo el procesamiento de datos se utilizo el software Zplot for window version 2.3^a cpomo se indica en la figura 3.7, y para los ajustes de los diagramas de Nyquist mediante circuitos equivalentes se realizo con el software ZView2 version 2.3 mostrado en la figura 3.8

3.5. Pruebas mecánicas

Las mezclas de concreto se pueden diseñar de tal manera que tengan una amplia variedad de propiedades mecánicas y de durabilidad que cumplan con los requerimientos de diseño de la estructura. La resistencia a la compresión del concreto es la medida más común de desempeño que se emplea para

diseñar estructuras. En este caso se realizaran solo las pruebas de tensión (pull out) ya que en este trabajo se investiga la perdida de adherencia en la interfase acero-concreto en ambos niveles de protección catódica.

3.5.1. Ensayo de tensión (pull out)

En la actualidad existen varias pruebas para medir la fuerza de adherencia que dan resultados parecidos o aproximados entre una y otra, como se menciono anteriormente. En este trabajo se realiza con una de las mas utilizadas que es la prueba de tensión (pull out), esta prueba se realizo con la maquina Instron 4469 mostrada en la figura 3.9, este ensayo se realizo de acuerdo a la norma ASTM E8 [150], para poder realizar le prueba se fabrico un dispositivo que permite colocar adecuadamente los especímenes en la maquina como lo muestra la figura 3.10. El procesamiento de datos se realizo con el software 790-90 test work

Posterior a la prueba mecánica pull out se sacan los valores de tensión con la siguiente formula

$$F=C/A \quad (36)$$

Donde:

F= Esfuerzo de adherencia o de fatiga

C= Carga aplicada por la maquina instron

A= Area de la varilla expuesta la cual fue de 31.42 cm²

Las unidades de tensión esfuerzo o fatiga son unidades de fuerza divididas por unidades de superficie en el sistema internacional vendrá dada por pascales o mega pascales.



Figura 3.9. Maquina Instron 4469



Figura 3.10. Dispositivo para especímenes

3.6. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para realizar la caracterización por microscopia electrónica de barrido se cortaron pequeñas muestras de los especímenes en la interfase acero-concreto para analizar la microestructura de ambas mezclas, identificando los silicatos de calcio hidratados (S-C-H gel) por medio de la relación Ca/ Si. Esto con los resultados arrojados por medio del microanálisis EDAX. Así como correlacionar este microanálisis con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), en base a los modelos mencionados en el capítulo 2

El análisis por MEB, se realizó con un microscopio electrónico de Barrido, marca JEOL, modelo JSM 5800-LV, con un sistema de microanálisis marca EDAX modelo DX prime; sistema de electrones retrodispersados marca TSL; que recubre las muestras DENTON VACUMM Desk II.

3.7. Análisis químico

EL análisis químico se realizó con un espectrofotómetro modelo Avanta Sigma extrayendo un gramo de polvo de la interfase acero-concreto como se muestra en la figura 3.11 con el fin de conocer su concentración de iones potasio y sodio (K^+ y Na^+), así como su pH de cada mezcla en estudio.

Previamente a estas muestra se les hace un aforamiento de 1g a 100 ml y se les deja agitando mediante 24 horas; esto con el fin de alcanzar una mejor disolución.



Figura 3.11. Muestras del polvo extraído de la interfase acero-concreto

Capítulo IV

Análisis de Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las pruebas realizadas en ambas mezclas y niveles de protección en el cual se realiza un análisis de pérdida de adherencia mediante la concentración de iones K^+ y Na^+ y la prueba de adherencia pull out.

Análisis de la adherencia y la velocidad de corrosión mediante el modelo del circuito equivalente propuesto para el ajuste de datos. También se realiza un análisis de la microestructura de ambas mezclas mediante microscopía electrónica de barrido y el efecto de la concentración de H^+ en la interfase acero-concreto por medio de los diagramas de Bode obtenidos.

4.1. Potenciales de protección y sobreprotección

4.2. Efecto de la concentración de iones K^+ y Na^+ en la interfase acero-concreto

4.3. Medición de la pérdida de adherencia mediante la prueba pull out

4.4. Influencia del pH en la pérdida de adherencia

4.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

4.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

4.7. Efecto de la concentración de H^+ mediante diagramas de Bode en la interfase acero-concreto.

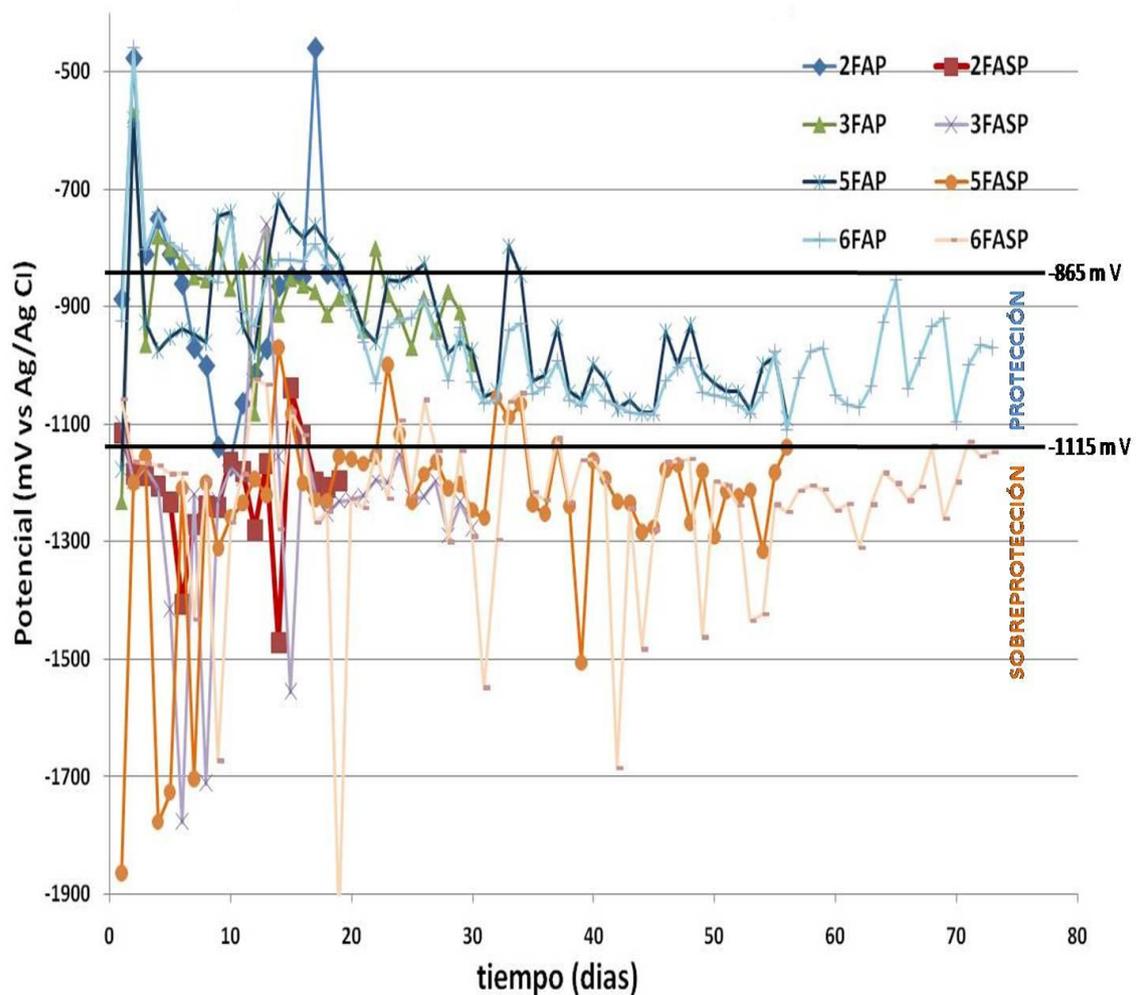
4.8. Evaluación de la velocidad de corrosión

4.1. Potenciales de protección y sobreprotección

Con base a los resultados obtenidos de las mediciones del potencial en esta investigación se obtuvo un comportamiento de los mismos para saber si tenían protección o sobreprotección por lo cual se obtuvieron los siguientes resultados

En la grafica .4.1. se puede observar que los especimenes con mezcla con fly ash que se les sometio a nivel de sobreprotección no mantuvieron un potencial estable; teniendo variaciones de potenciales en instant off de sobreprotección de -1200 a -1800 mV, y teniendo algunos potenciales que no sobrepasaban el nivel de sobreprotección de acuerdo al criterio de potencial [148], esto se observa a dos y tres meses de exposición , ya que en los dos restantes sus variaciones son menores y manteniendo potenciales solo de sobreprotección, esto se le puede atribuir a que el sistema ya se encuentra totalmente polarizado.

Por otro lado tambien se puede observar que los potenciales en instant off con niveles de protección tambien tienen variaciones en los mismos tiempos de exposición y de igual manera teniendo en momentos algunos potenciales con sobreprotección como de aproximadamente de -1180 mV y algunos que no alcanzan el nivel de protección aproximadamente de -500 mV lo cual nos indica tambien que el sistema todavía no se encontraba totalmente polarizado, se puede abservar tambien que los potenciales de los cilindros con nivel de protección se mantuvieron con potenciales mas estables que los que tuvieron potenciales de sobreprotección.

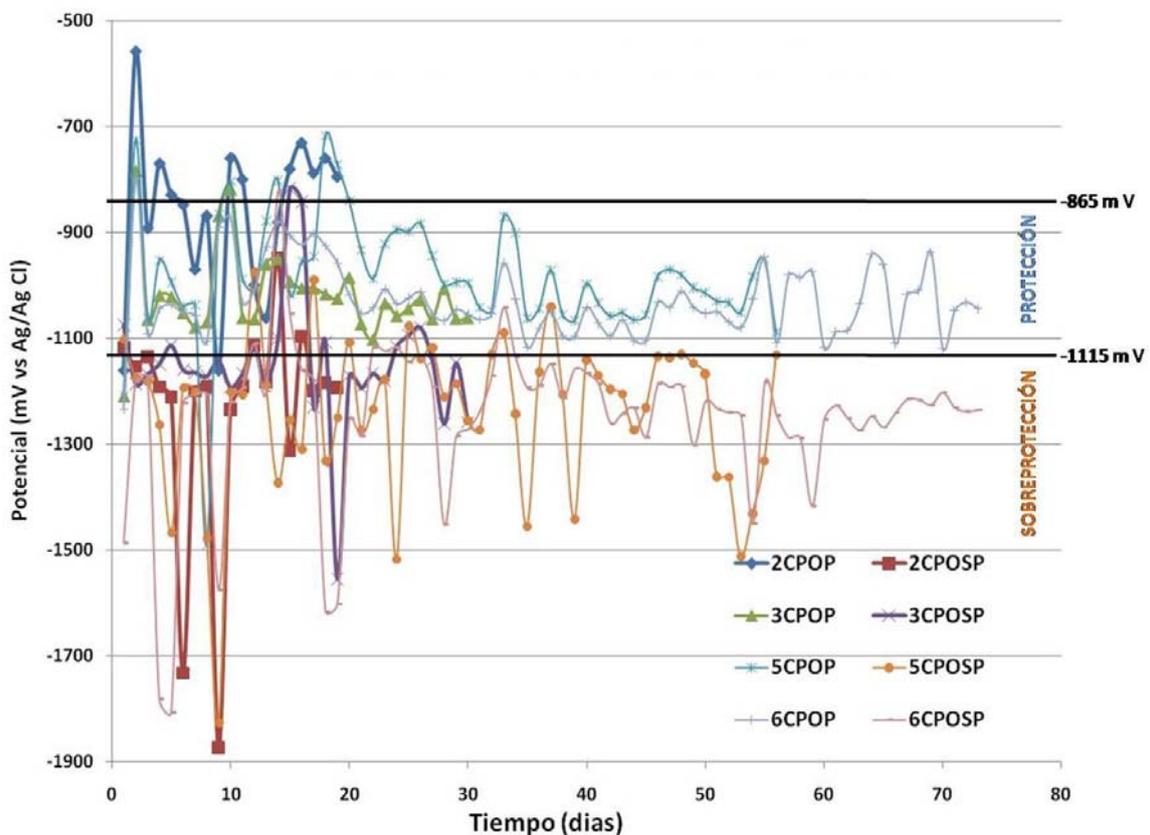


Grafica 4.1. Potenciales “instant off” a circuito abierto de la mezcla CPOFA

En la grafica 4.2. se observan los potenciales en instant off de la mezcla de CPO en el cual indican el mismo comportamiento en los cilindros con niveles de sobreprotección en los dos primeros tiempos de exposición , lo cual se le puede atribuir a que el sistema aun no se encuentra polarizado.

Se puede notar tambien que los especimenes con nivel de proteccion a los cinco y seis meses de exposicion sus potenciales son mas estables a diferencia de los que se encontraban con nivel de sobreproteccion.

A diferencia de la mezcla CPOFA la de CPO alcanzo su polarizacion mas facilmente ya que mostro potenciales mas acorde al criterio en ambos niveles de proteccion en todos los tiempos exposicion asi como mas estables; teniendo mas variaciones el especimen 2CPOSP.



Grafica 4.2. Potenciales “instant off” a circuito abierto de la mezcla CPO.

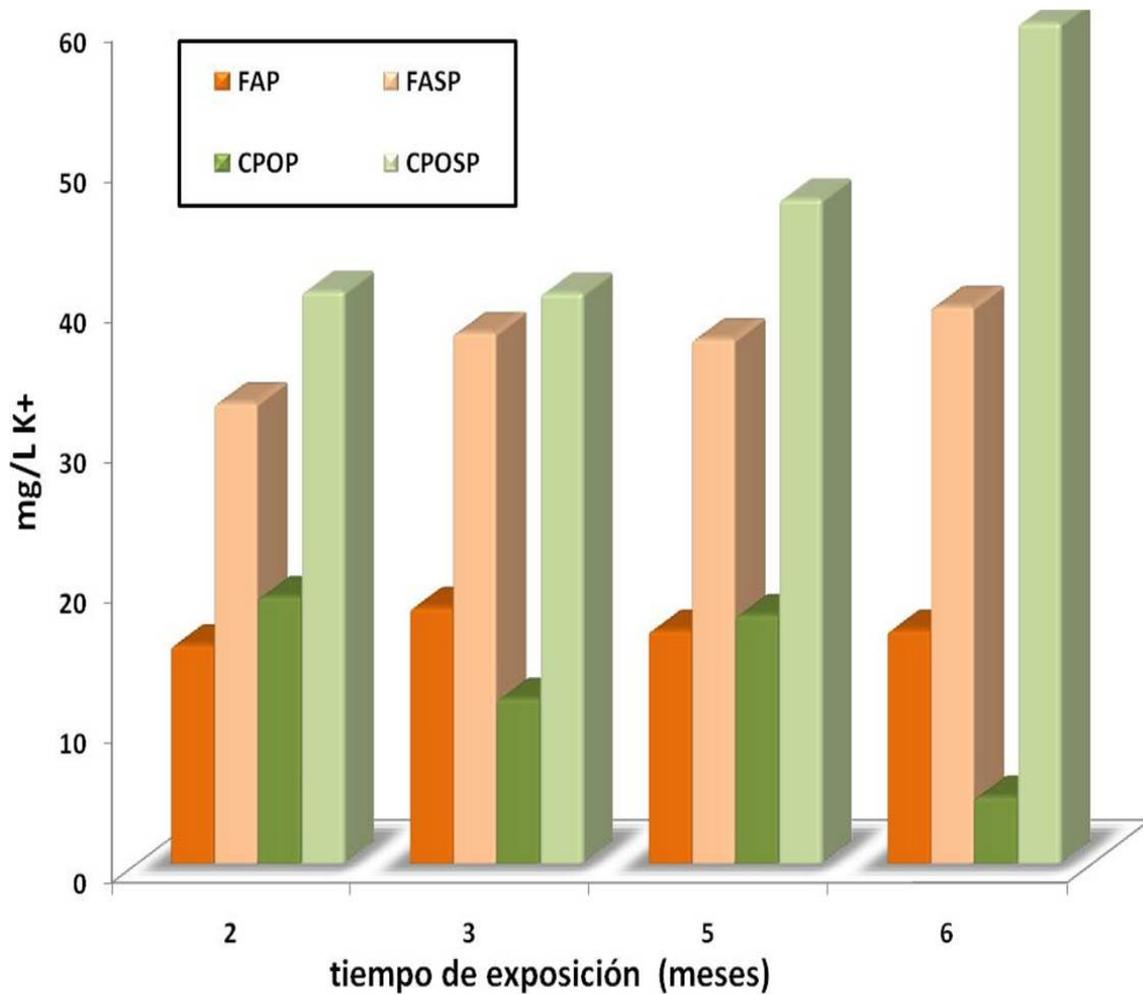
De acuerdo a las graficas 4.1 y 4.2 ambas mezclas se mantuvieron en la zona de protección y sobreprotección del criterio de potencial utilizado en esta experimentación.

4.2. Efecto de la concentración de iones K^+ y Na^+ en la interfase acero-concreto

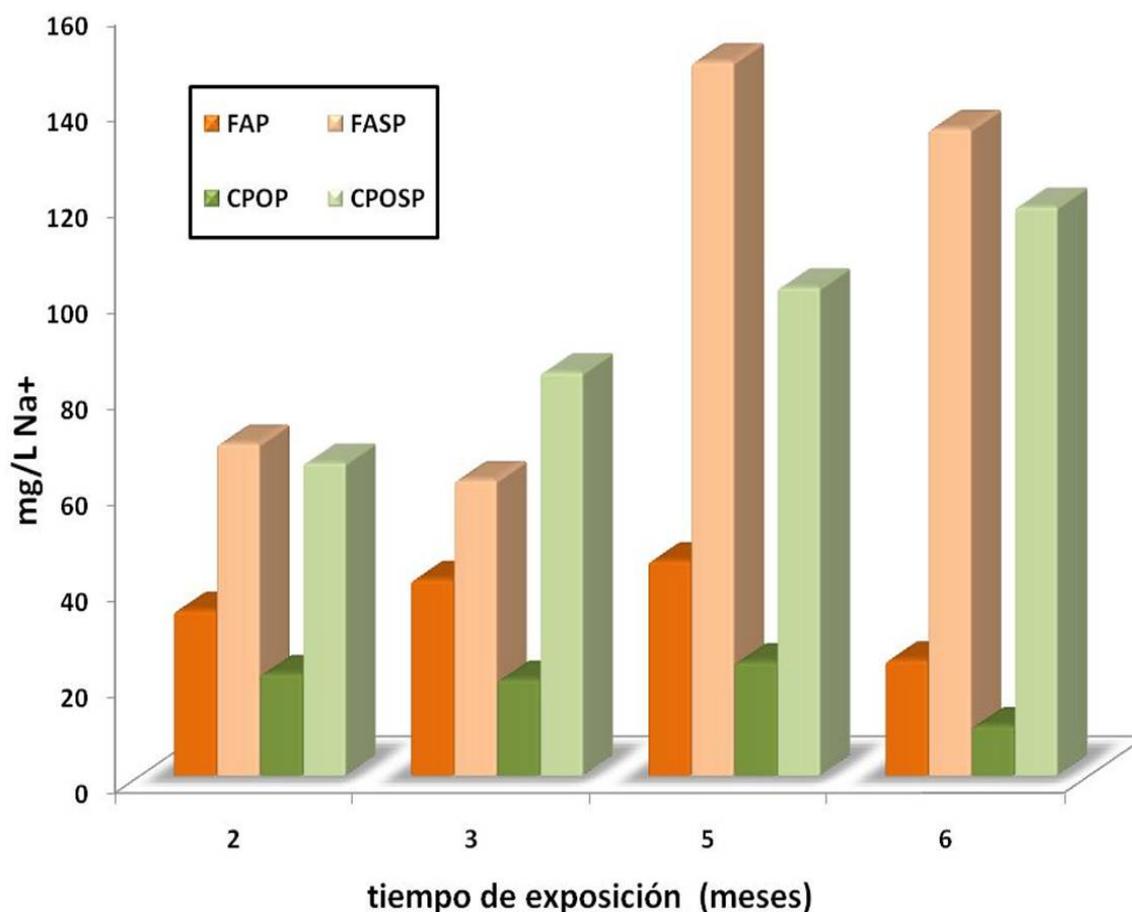
En la grafica 4.3 se observa la concentración de iones K^+ y se aprecia que en los especímenes con nivel de protección en la mezcla con CPOFA se mantuvieron muy parecidos los valores; a diferencia de la mezcla de CPO donde fue muy variado su comportamiento; teniendo menos concentración a seis meses de exposición. Con niveles de sobreprotección se observa un incremento de la concentración de K^+ en la interfase con el paso del tiempo; siendo mas marcado en la mezcla CPO, y en menor grado en la de CPOFA. Lo cual es de esperarse, ya que la mezcla de CPO es mas porosa.

En la grafica 4.4 se muestra la penetración de iones Na^+ que migran en mayor cantidad a la interfase acero-concreto, sobre todo en las mezclas fabricadas con fly ash y con nivel de sobreprotección. Por otro lado se puede observar que en la mezcla con CPO con nivel de sobreprotección es acendente con el paso

del tiempo, a diferencia de los protegidos que fueron variables en ambas mezclas. Sin embargo lo que si es evidente, que al aplicarle un potencial de sobreproteccion se genera mayor migracion de iones K^+ y Na^+ en la interfase acero-concreto.



Grafica 4.3. Concentración de K^+ en la interfase acero- concreto en función del tiempo.



Grafica 4.4. Concentración de Na⁺ en la interfase acero-concreto en función del tiempo.

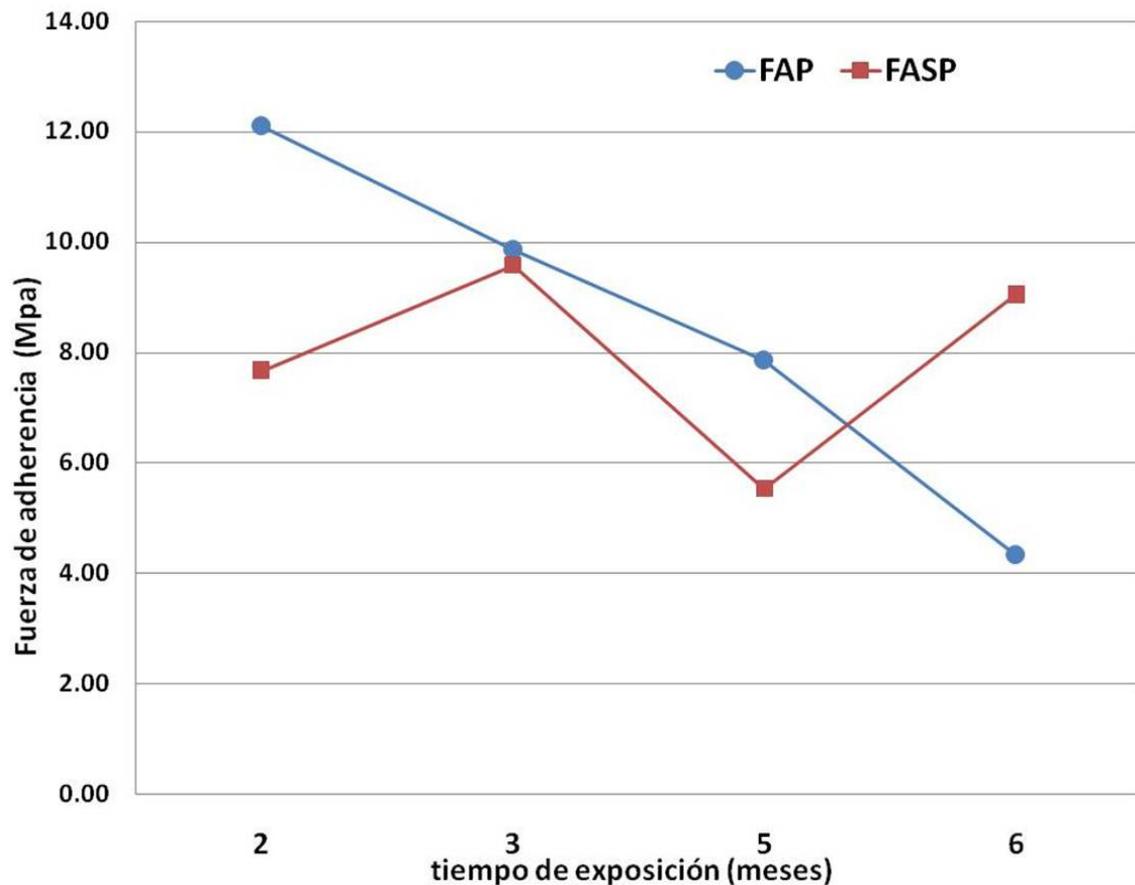
4.3. Medición de la pérdida de adherencia mediante la prueba pull out

En la grafica 4.5 se muestran los resultados de las pruebas pull out, en la mezcla CPOFA en función del tiempo y se observa una tendencia a disminuir en el esfuerzo de adherencia, por lo que se puede aseverar que la ceniza volante no mejora sus propiedades de adherencia con el paso del tiempo en el caso de los especímenes con potencial de protección, y de acuerdo a la grafica 4.4 la concentración de iones Na⁺ es mayor en esta mezcla.

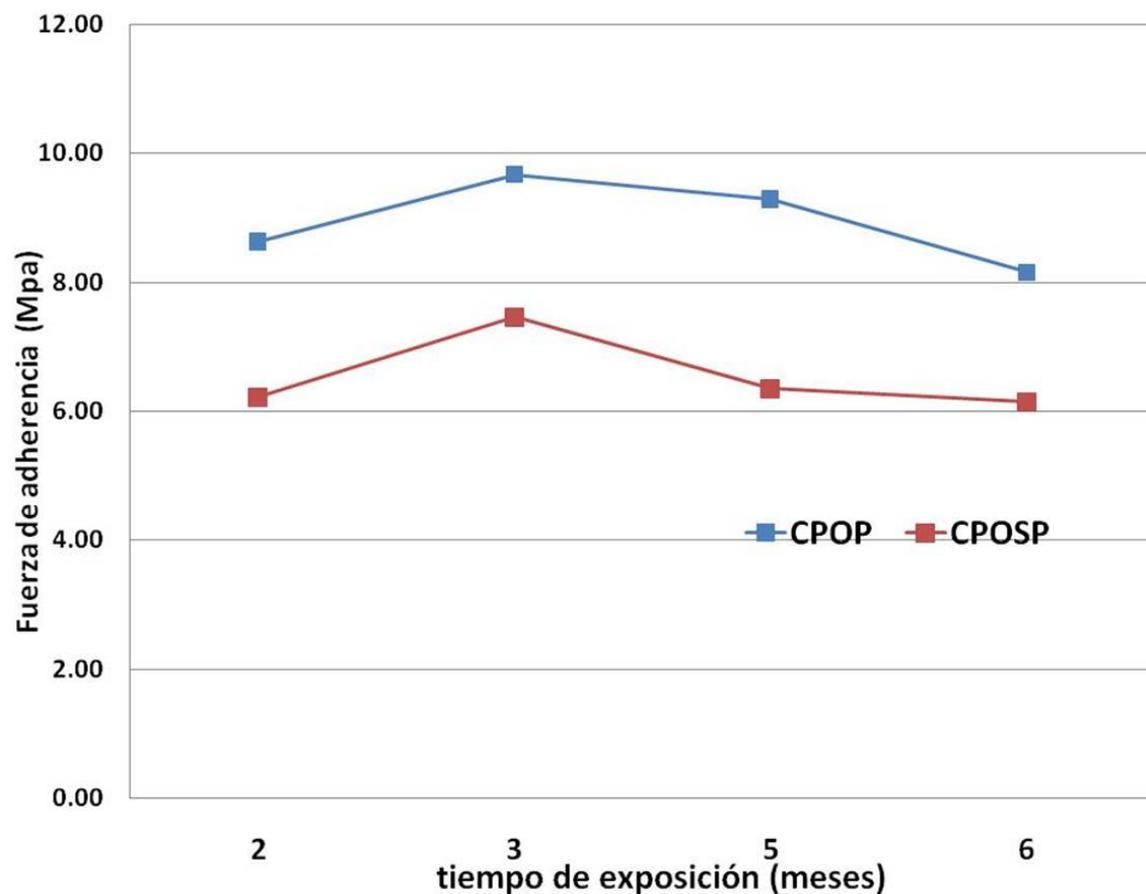
Los especímenes con nivel de sobreprotección mostraron valores de fuerza de adherencia en la prueba pull out variables acorde a la concentración de iones K⁺ y Na⁺, ya que no muestran ninguna tipo de tendencia.

La grafica 4.6. se muestra los valores fuerza de adherencia de la mezcla CPO, observando que la sobreprotección si genera una pérdida de adherencia,

como lo marcan los valores obtenidos. Al contrario de la mezcla con fly ash, esta muestra mayor cantidad de penetración de iones K^+ con nivel de sobreprotección, y en forma ascendente. Tomando en cuenta la literatura ya que en el presente trabajo no se realizaron pruebas de porosidad, se puede pensar que los microporos en esta mezcla son mayores [7] dando mas facilidad de migración a los iones K^+ , y que esto no sucede con nivel de protección en los iones Na^+ .



Grafica 4.5. De fuerza de adherencia en la mezcla CPOFA en función del tiempo



Grafica 4.6. De fuerza de adherencia en la mezcla CPO en función del tiempo

4.4. Influencia del pH en la pérdida de adherencia

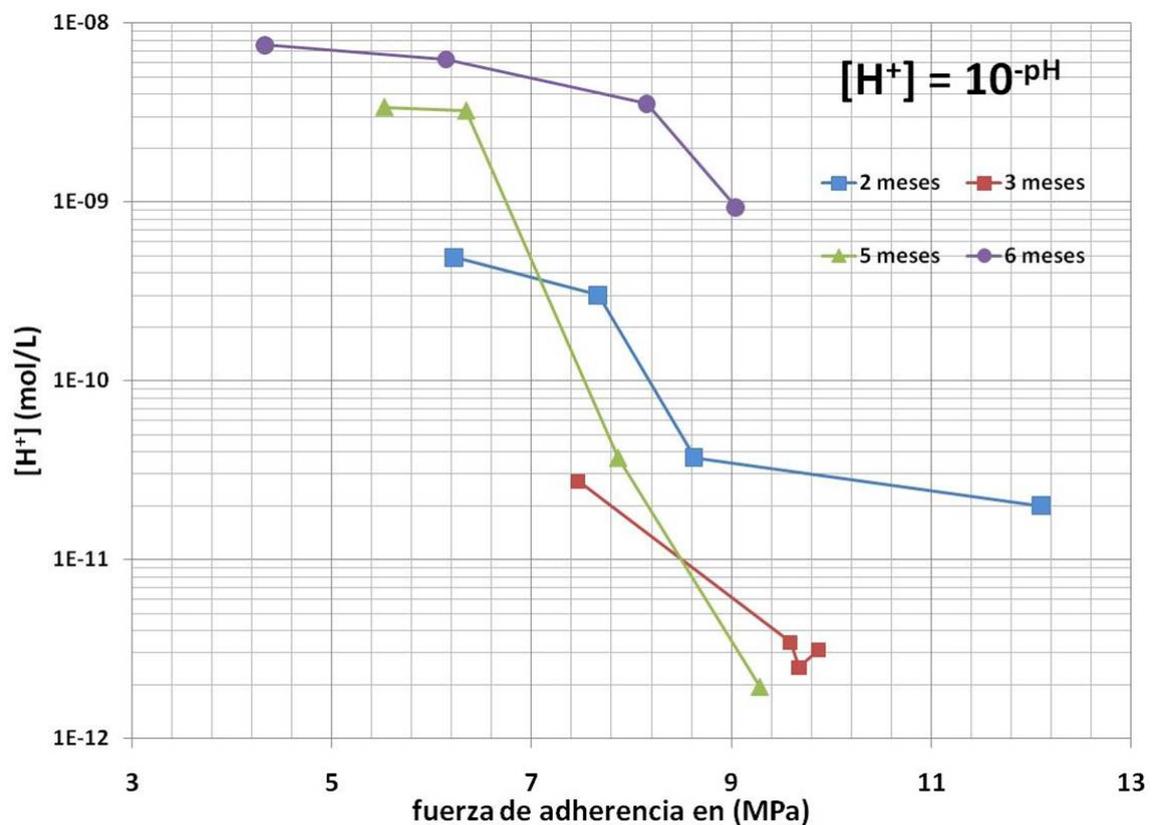
La grafica 4.7 se muestra los resultados de la fuerza de adherencia en la prueba pull out, contra la concentración de ion H^+ obtenidos por el antilogaritmo del pH, del análisis químico realizado al polvo extraído en la interfase acero-concreto. Independiente del tipo de cilindro y/o tiempo de exposición, a mayor concentración de H^+ en la interfase acero-concreto el esfuerzo disminuye con el tiempo.

En la grafica 4.8 se muestra el comportamiento de acuerdo al tipo de espécimen y tiempo de exposición y se puede notar que a dos meses de exposición el que tiene menor H^+ es el espécimen FAP y que también tiene mayor fuerza de adherencia en la prueba de adherencia pull out, a diferencia del que tuvo potencial de sobreprotección FASP que fue menor, mostrando el mismo comportamiento los especímenes con CPO.

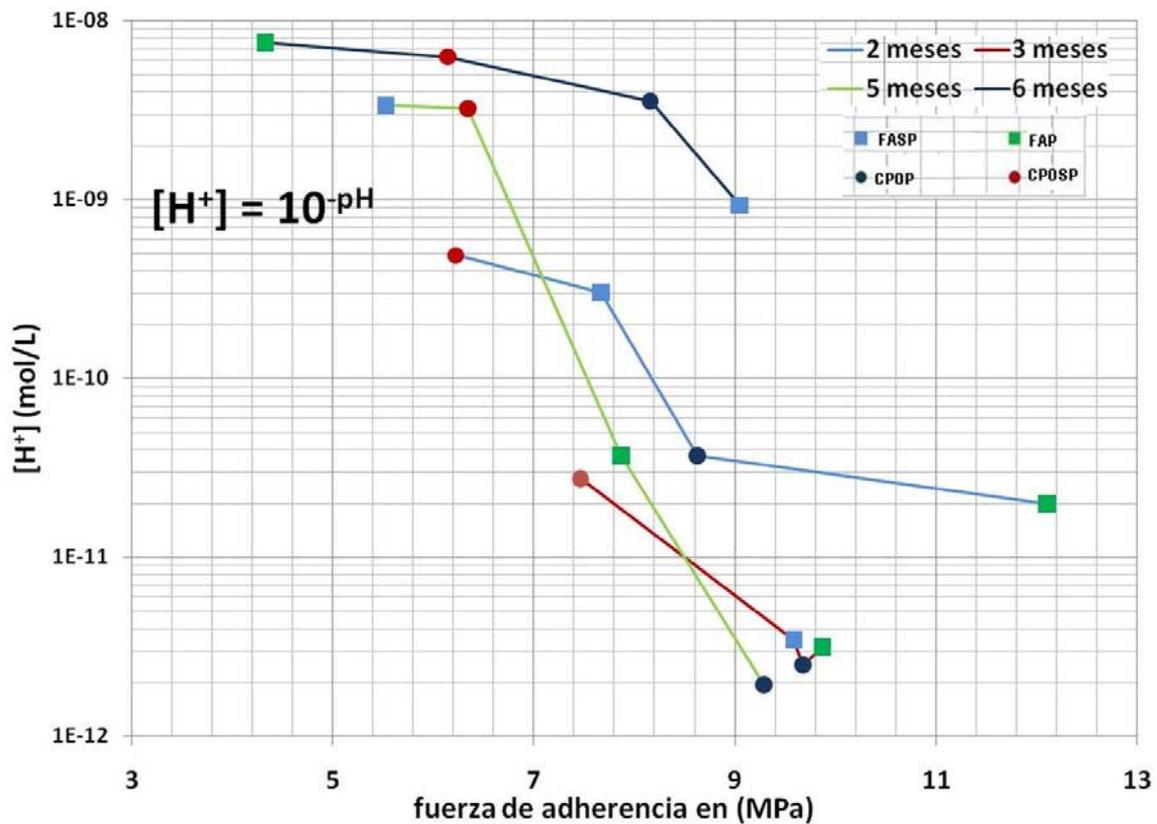
En cuanto a los especímenes evaluados a tres meses sus valores de H^+ y fuerza de adherencia son muy parecidos con excepción del CPOSP que tuvo un menor valor de fuerza de adherencia.

Los especímenes expuestos a cinco meses muestran comportamiento similar a los expuestos a tres meses, con esfuerzos menores de la prueba pull out, dado que con el tiempo su esfuerzo disminuye en ambas mezclas.

Sin embargo el espécimen FAP expuesto a seis meses mostró un menor esfuerzo de adherencia así como una concentración de H^+ mayor, que en los demás, tomando en cuenta que el espécimen FASP tuvo mejor adherencia por confinamiento [29,151]. Los especímenes con CPO mostraron el efecto de la sobreprotección catódica teniendo mayor concentración en los especímenes con este nivel de protección, por lo que se puede aseverar que la corriente de sobreprotección catódica genera la evolución hidrogeno [152-155] en la interfase acero-concreto.



Grafica 4.7. Concentración de H^+ en la interfase acero-concreto a los tiempos de exposición



Grafica 4.8 Concentración de H⁺ en la interfase acero-concreto por tipo de espécimen

4.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

Como se menciona en el capítulo 2 varios circuitos equivalentes se han propuesto para interpretar la corrosión en concreto, utilizando piezas de concreto con geometrías diferentes, la cual proponen resistencias y capacitores acomodados de distinta forma y con diferentes constantes de tiempo, especificando los elementos físicos del concreto tal como la interfase acero-óxido y acero-concreto. Obteniendo resultados igualmente buenos en estos circuitos equivalentes.

Ciertos trabajos también mencionan los efectos de difusión a bajas frecuencias y las frecuencias en que se puede caracterizar la interfase acero-concreto [131,137, 140].

En el siguiente trabajo se realizara un circuito equivalente basado en los modelos de Song y Koleva et al. [143-145]. Así como conceptos de los

circuitos mencionados en el capítulo 2, Para analizar el comportamiento de los especímenes expuestos en ambos niveles de protección.

4.5.1. Modelo de circuito equivalente para ajuste de datos

Como ya se comentó las mediciones de EIE se realizaron en el rango de Frecuencias de 1mhz a 10 KHz, Amplitud 10 mV, la alta frecuencia dominante (entre 10KHz a 1 KHz) es usualmente relatada para las propiedades del concreto y la baja frecuencia dominante para las propiedades de la interfase acero concreto [156-161].

Los elementos del circuito eléctrico equivalente son atribuidos para definir parámetros físicos, correspondiendo a cada interfase. Como se presenta en la figura. 4.1. R1 corresponde a la alta frecuencia dominante es asociada a la resistencia del electrolito, lo cual también permite una contribución como cubierta interfacial electrolito-concreto y son considerados de menor importancia, comparado con la resistencia del concreto, el cual en este estudio se considera análogo a la porosidad y conectividad entre poros del concreto.

La resistencia R2 corresponde a la frecuencia intermedia dominante, (en el rango de 1kHz a 40 Hz) esta es empleada para representar la resistencia de la solución de poro. El elemento de fase constante CPE1 representa la capacitancia no ideal de la doble capa en la red de poros y las zonas de transición interfacial agregado/pasta. Formando el primer tiempo constante del circuito.

La baja frecuencia dominante (entre 40Hz a 1mHz) es normalmente usada para evaluar los procesos de transferencia de carga en combinación con los procesos de transporte de masa [162] y corresponde a Rct y CPE2 es usada para determinar la capacitancia no ideal interfacial de la superficie del acero. La capacitancia es sustituida por un elemento de fase constante el cual es aceptado por sistemas como en este estudio [163-164]. El remplazo de C con el CPE2 es denotado por las irregularidades de la superficie rugosa del acero. La heterogeneidad de la matriz del concreto etc. El CPE es una descripción matemática empírica que representa varios elementos eléctricos y es definida por $Z=Z_0(j\omega)^{-n}$ [165].

De acuerdo a Feliu [157] la difusión W afecta significativamente a las señales aplicadas en el sistema acero-concreto. Por esta razón se considera este efecto en el circuito equivalente, el cual forma el segundo tiempo constante.

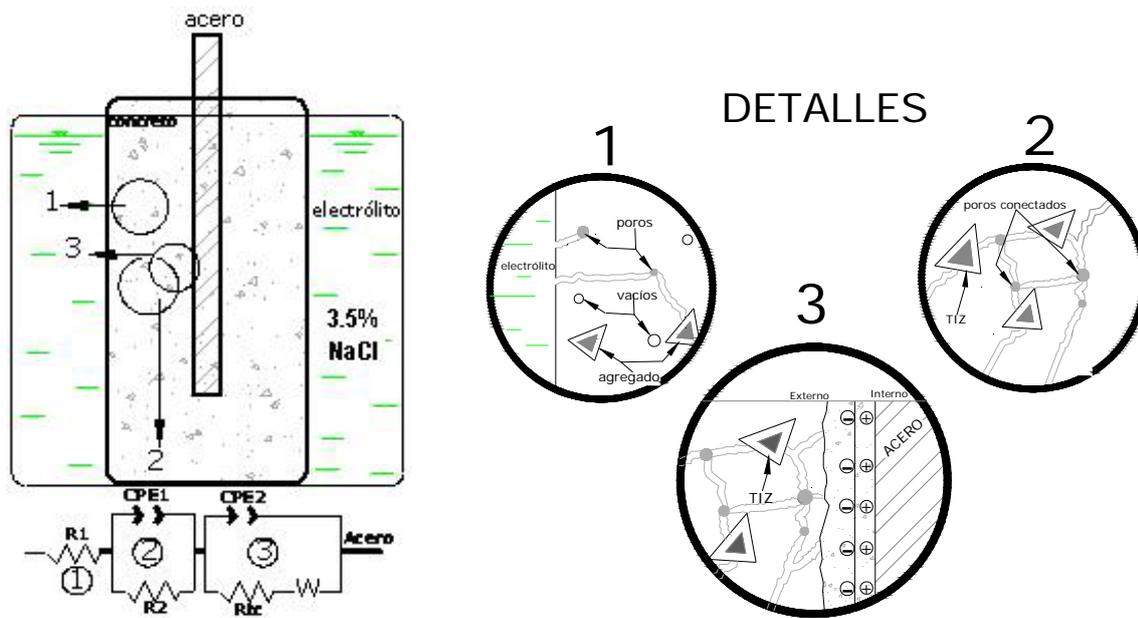


Figura. 4.1. Modelo del circuito equivalente usado para los ajustes de los datos experimentales de EIE.

las respuestas del sistema a altas frecuencias dominantes (10KHz a 1KHz) corresponden a las propiedades interfaciales asociadas con la zona electrolito/mortero, traslapándose con las características del mortero. La correlación de los valores de la resistencia derivada en estas frecuencias dominantes (como R1 Y R2).

Del ajuste realizado se obtuvieron los valores de los elementos que conforman el circuito equivalente mostrado en la figura 4.1 mostrados en las tablas 4.1 y 4.2.

Los valores obtenidos son los siguientes: R_{TCC} que es la suma de R1 y R2 que se refiere a la porosidad y conectividad entre poros, CPE1 F/cm^2 representa la capacitancia no ideal de la doble capa en la red de poros y las zonas de transición interfacial agregado/pasta, siendo estos dos, los principales parámetros para analizar la adherencia acero-concreto en base a los modelos de Song y Koleva. Finalmente se muestran las resistencias de transferencia de carga (Rtc) para calcular la velocidad de corrosión y saber si la protección catódica fue efectiva en los especímenes expuestos.

Por otro lado los valores de CPE2 no se muestran ya que se refiere al proceso de transporte de masas en conjunto con Rtc siendo este parámetro más importante para el análisis. En cuanto al efecto de difusión este parámetro se utilizó para las señales aplicadas en el sistema acero concreto [157] y que para nuestro estudio de pérdida de adherencia no se utilizara.

Tabla 4.1. Valores obtenidos del circuito equivalente en la mezcla CPFA

Tipo de cilindro	$R_{TCC} = R1+R2 \Omega\text{-cm}^2$	CPE1 F/cm ²	$R_p = R_{tc} \Omega\text{-cm}^2$
2FAP	409.10	4.83E-08	2419
2FASP	363.70	1.30E-08	6033
3FAP	345.30	1.08E-07	5577
3FASP	264.50	3.77E-08	3277
5FAP	395.94	6.06E-08	2367
5FASP	301.30	5.19E-07	1283.3
6FAP	514.50	8.77E-08	1529.8
6FASP	205.80	1.11E-06	1075

Tabla 4.2. Valores obtenidos del circuito equivalente en la mezcla CPO

Tipo de cilindro	$R_{TCC} = R1+R2 \Omega\text{-cm}^2$	CPE1 F/cm ²	$R_p = R_{tc} \Omega\text{-cm}^2$
2CPOP	306.10	5.84E-08	2337.3
2CPOSP	148.82	1.98E-07	1117
3CPOP	242.13	2.26E-07	2738
3CPOSP	100.10	6.65E-08	4001
5CPOP	261.00	2.85E-07	1905
5CPOSP	207.00	3.54E-07	2992
6CPOP	357.90	9.10E-08	6179.1
6CPOSP	275.10	5.33E-08	1886

4.5.2. Correlación entre EIE y la adherencia acero-concreto

Teóricamente, la conducción de corriente a través TCC ocurre por migración de iones en la solución de poro. Por lo tanto la impedancia total de toda la trayectoria de conductividad continua (TCC) en el concreto podrá describirse estadísticamente como una resistencia R_{TCC} . Esto puede esperarse que la R_{TCC} sea inversamente proporcional a la porosidad y a la conectividad del poro. La resistencia de R_{TCC} podrán asociarse con los valores experimentales de R1 y R2 del circuito equivalente por $R_{TCC} = R1+R2$.

De acuerdo a Song. En un sistema de pasta de cemento, los principales iones son OH⁻, K⁺, Na⁺ y Ca²⁺. Estos iones emigran a la interfase de la solución de poro y pasan a través de la interfase, después continúan viajando en la fase sólida siendo un ion conductor.

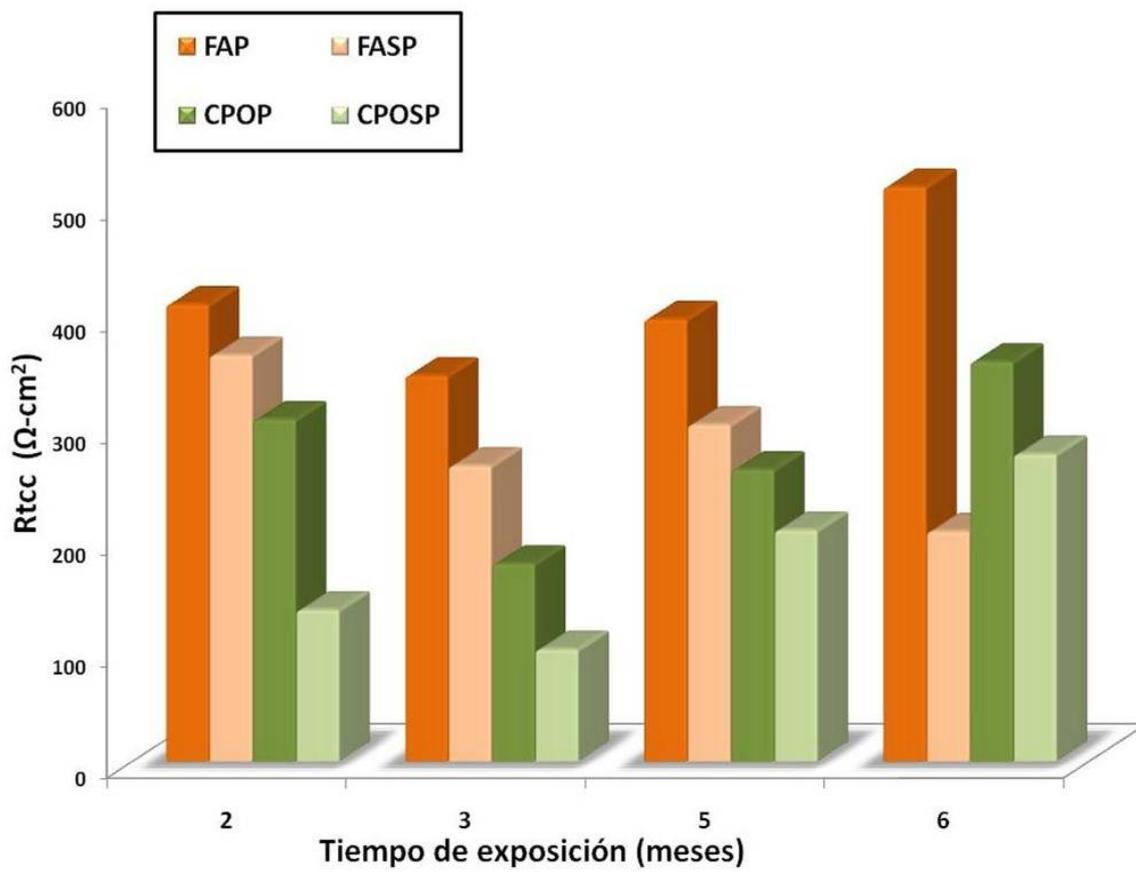
Estudios realizados por D.A Koleva et. al, mencionan que la corriente de protección catódica produce alteraciones adicionales en la superficie de carga de los silicatos de calcio hidratados(C-S-H gel), la cual es influenciada para la expulsión del ion cloruro lejos de la superficie del acero. En estos casos los

iones libres de cloruro estarán limitados, el (C-S-H gel) atrapa la carga llevada (Na^+ , K^+ , OH^-) junto con la porosidad reducida y conectividad, y tendrá una capacitancia eléctrica más baja en la red del poro.

En la gráfica 4.9. Se muestran los valores de R_{TCC} y se puede observar que en ambas mezclas en los especímenes con nivel de protección mostraron menor conectividad de poros.

Por otro lado también se puede observar que a partir de los tres meses de exposición en los especímenes con nivel de protección en ambas mezclas la conectividad y porosidad tiende a disminuir, y que de acuerdo con el estudio de porosidad y conectividad en la microestructura del concreto en el modelo de Koleva en especímenes expuestos a Cl^- y bajo protección catódica, se le atribuye a los productos de hidratación formados en la microestructura que llenan un vacío y abren espacio para bloquear una parte de la trayectoria conductiva que genera una mayor resistencia R_{TCC} , así como los cambios favorables de los silicatos de calcio hidratados (C-S-H gel) la cual es influenciada por la impulsión del ion cloruro lejos de la superficie del acero por medio de la protección catódica [143-145].

Sin embargo en los especímenes con nivel de sobreprotección con mezcla con CPO muestra el mismo comportamiento con valores menores, a diferencia de la mezcla de los especímenes sobreprotegidos con mezcla con CPOFA que es variable.



Grafica. 4.9. Resistencia de la Trayectoria de conductividad continua $R_{tcc}=R1+R2$ en ambas mezclas de experimentación

En términos de microestructura del concreto la relación típica de Ca/Si de los silicatos de calcio hidratados (C-S-H gel) varía de 1.5 a 2 [166]. Para concreto fabricadas con ceniza volante, las relaciones Ca/Si disminuyen con la edad de hidratación y el porcentaje de fly ash utilizado. Actualmente la relación reportada en la literatura es variable pero se utilizará la de 1.45 de acuerdo al tiempo de hidratación de los especímenes [167].

Según D.A Koleva et. al en su modelo menciona que para una alta relación Ca/Si en valores de 2.19-2.95 contrarrestan los aspectos positivos de una baja porosidad en la matriz del concreto [143-145]. Como se muestran a continuación en las figuras siguientes realizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB), en la interfase acero-concreto de algunos especímenes los silicatos de calcio hidratados en la matriz del concreto mostrando relaciones Ca/Si dentro de los intervalos mencionados que son de 1.5-2 para concreto, 1.45 para ceniza volante y 2.19-2.95 según Koleva.

4.6. Microscopia electrónica de barrido en la interfase acero-concreto

En la figuras 4.3-4.5 se muestran algunas muestras de los especímenes con la mezcla fabricada con fly ash y se puede apreciar que los especímenes a dos meses de exposición, el que tiene potencial de protección tiene la relación $Ca/Si=1.68$ como se muestra en la figura 4.2 esta dentro del intervalo óptimo del C-S-H gel de un concreto mostrando una esfera de ceniza volante con silicatos de calcio hidratados alrededor de su superficie, a diferencia del espécimen con potencial de sobreprotección mostrada en la figura 4.3 que tiene una relación $Ca/Si= 2.45$ debido a la mayor porosidad en la microestructura del concreto y la reducida cantidad de productos de hidratación en este espécimen.

Sin embargo en la figura 4.4 en el espécimen expuesto a cinco meses con potencial de sobreprotección tiene una relación óptima de $Ca/Si= 1.79$ y se observan productos de hidratación de S-C-H gel en forma de algodón, pero también se observan pequeñas grietas en estos productos los cuales pudieron ser producidas por productos de expansión generadas por los iones álcali que emigraron a la interfase acero-concreto (K^+ y Na^+) y absorbidos por el C-S-H gel [143-145]. teniendo como resultado una reacción de desplazamiento y posterior suavizamiento de este gel, y que de acuerdo al análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos x, se obtuvo mayor porcentaje en peso (wt) de este espécimen de K^+ y Na^+ son mayores que las demás especímenes mostrados con fly ash lo cual refuerza esta aseveración.

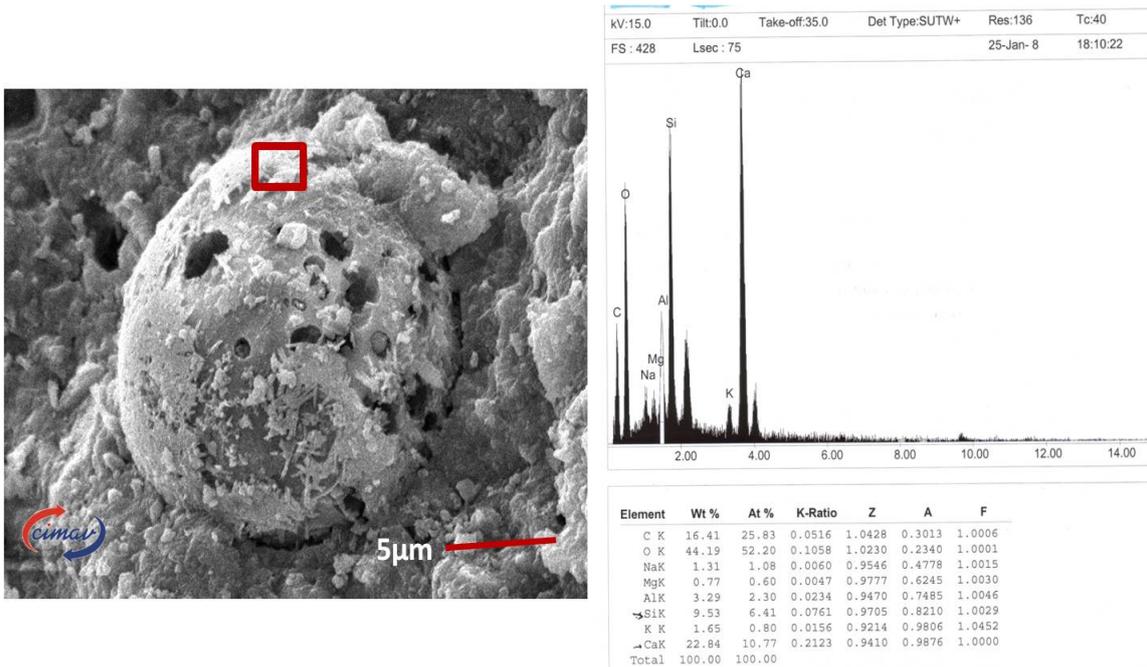


Figura 4.2. Micrografía del espécimen 2FAP Ca/Si= 1.68 a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

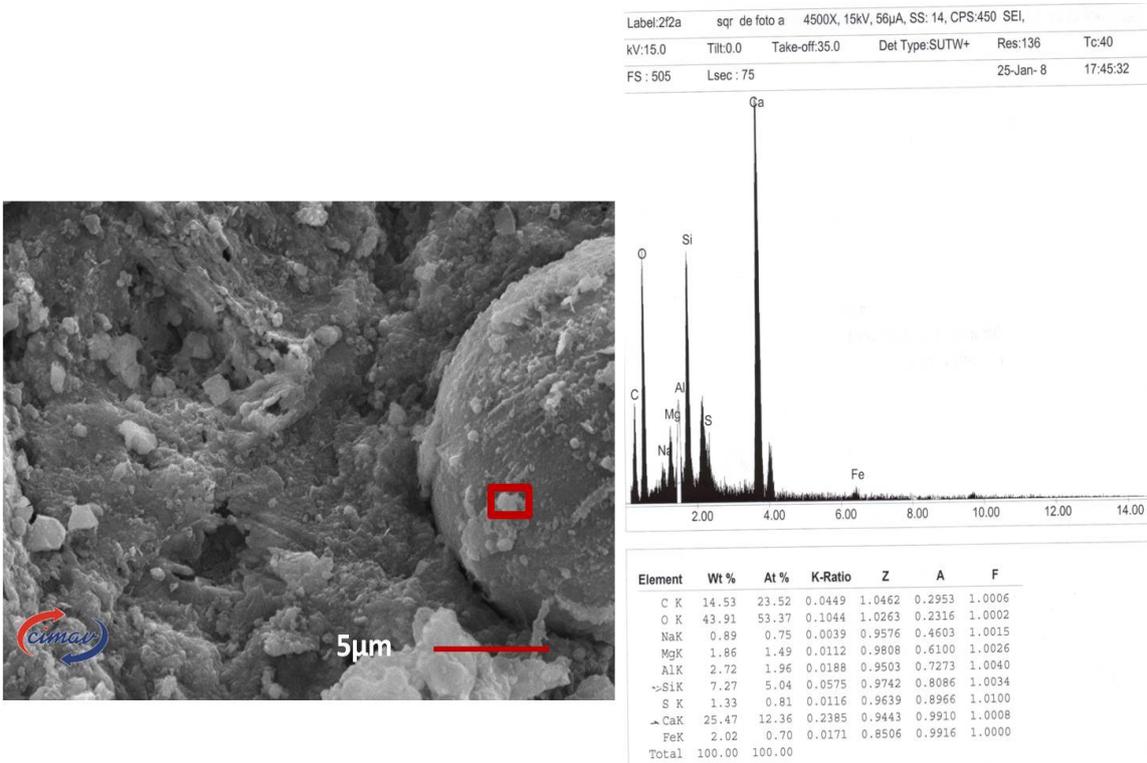


Figura 4.3. Micrografía del espécimen 2FASP Ca/Si= 2.45 a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

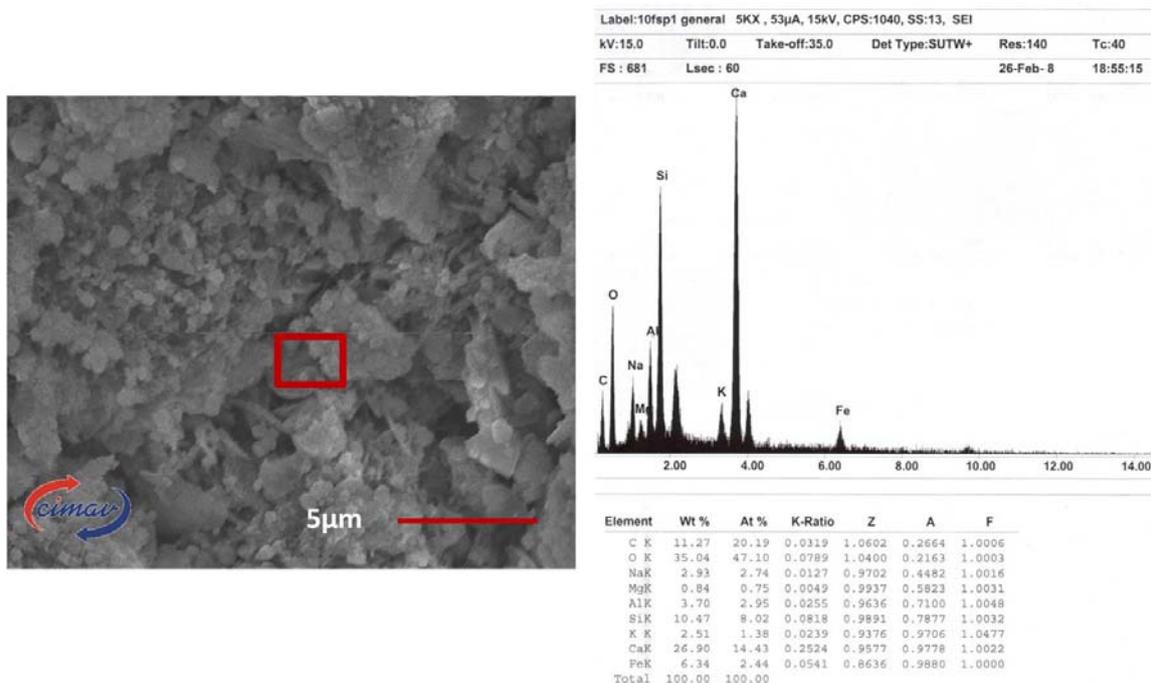


Figura 4.4. Micrografía del espécimen 5FASP Ca/Si= 1.79 a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

En las figuras 4.5-4.8 se muestran las micrografías de la microestructura de la mezcla con CPO a diferentes tiempos de exposición. Basándonos de las relaciones Ca/Si se puede observar que se encuentran en el intervalo de valores de un concreto poroso como se menciona en el modelo de Koleva et. al. Mostrados en las figuras de 4.5-4.7. Siendo reforzados estos resultados por análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos x, así como por la grafica 4.7 que en esta mezcla mostro valores de R_{TCC} menores a diferencia de la mezcla con CPOFA

Sin embargo en la figura 4.8 en el espécimen expuesto a seis meses de exposición con una relación optima de Ca/Si= 1.78 de los silicatos de calcio hidratados, muestra una grieta muy pronunciada los cual pudo generarse por presiones disruptivas ocasionada por la reacción de desplazamiento por la emigración de los iones Na^+ , K^+ en la interfase acero-concreto y tomando en cuenta el análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos x su porcentaje en peso (wt) de K^+ y Na^+ son mayores en este espécimen a diferencia del resto mostrados en las figuras 4.5-4.7 con mezcla de CPO.

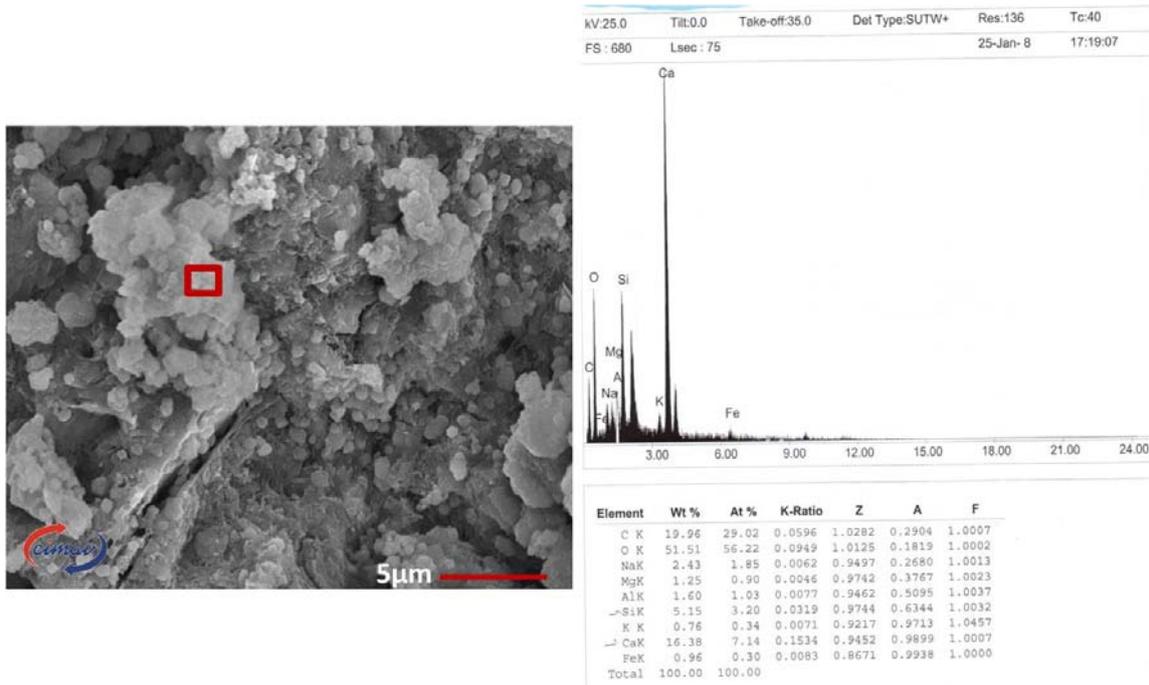


Figura 4.5. Micrografía del espécimen 2CPOSP $Ca/Si= 2.23$ a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

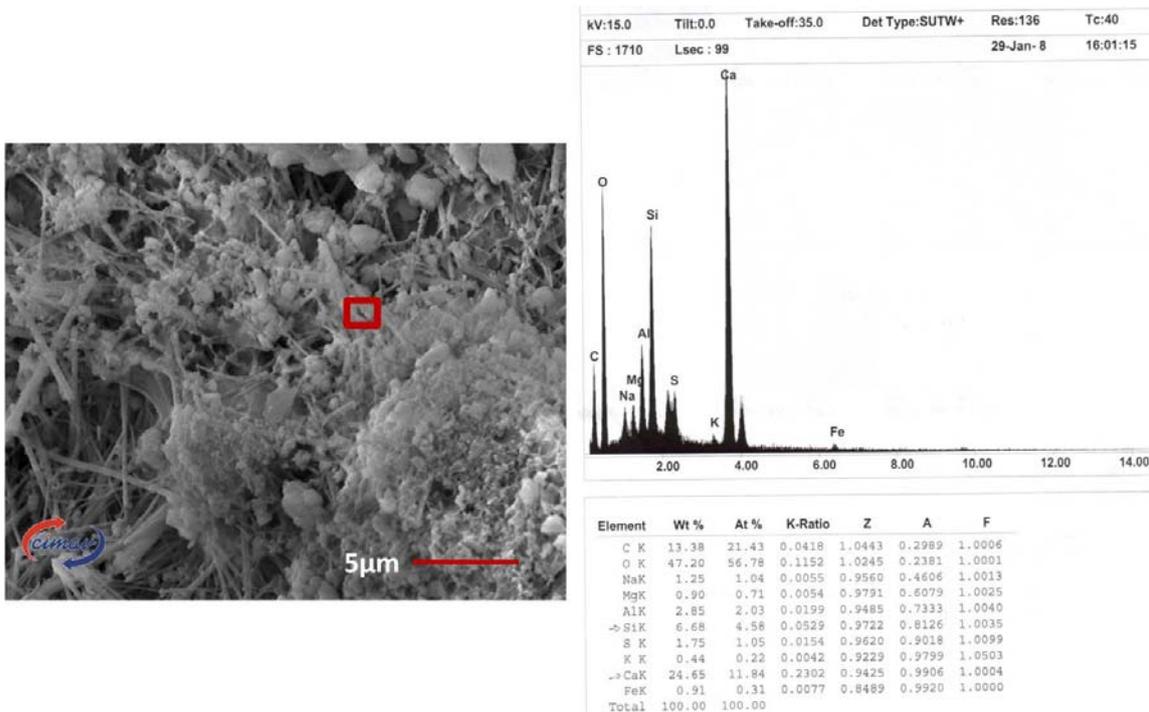


Figura 4.6. Micrografía del espécimen 5CPOP $Ca/Si= 2.58$ a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

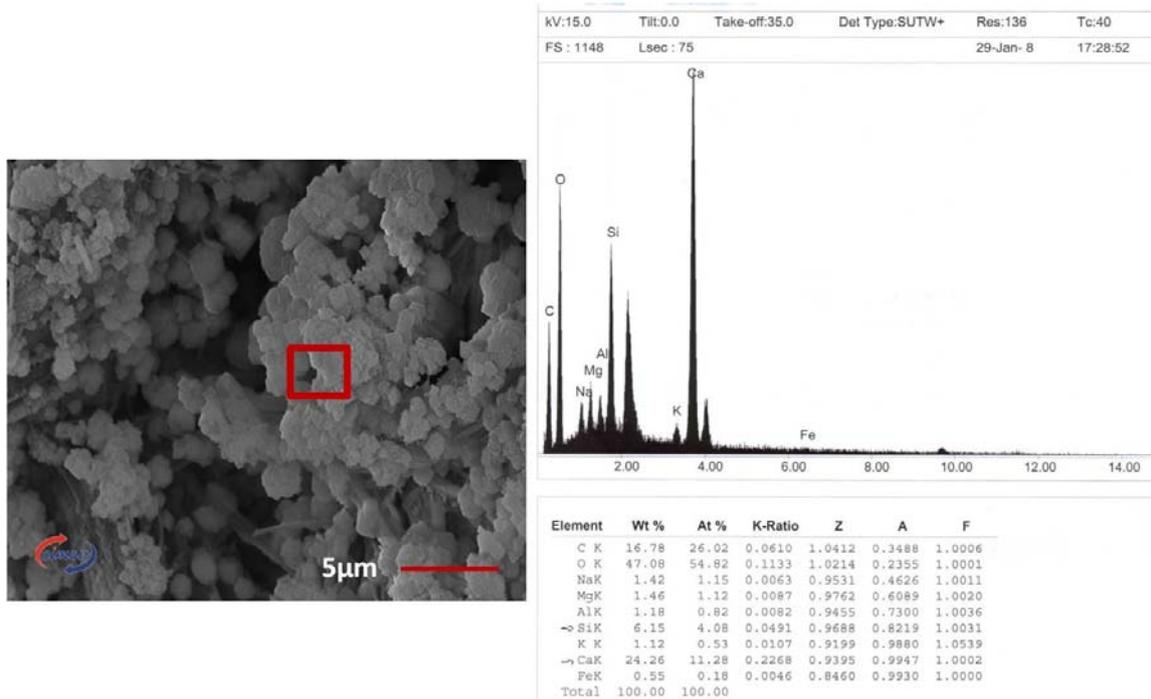


Figura 4.7. Micrografía del espécimen 5COSP Ca/Si= 2.76 a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

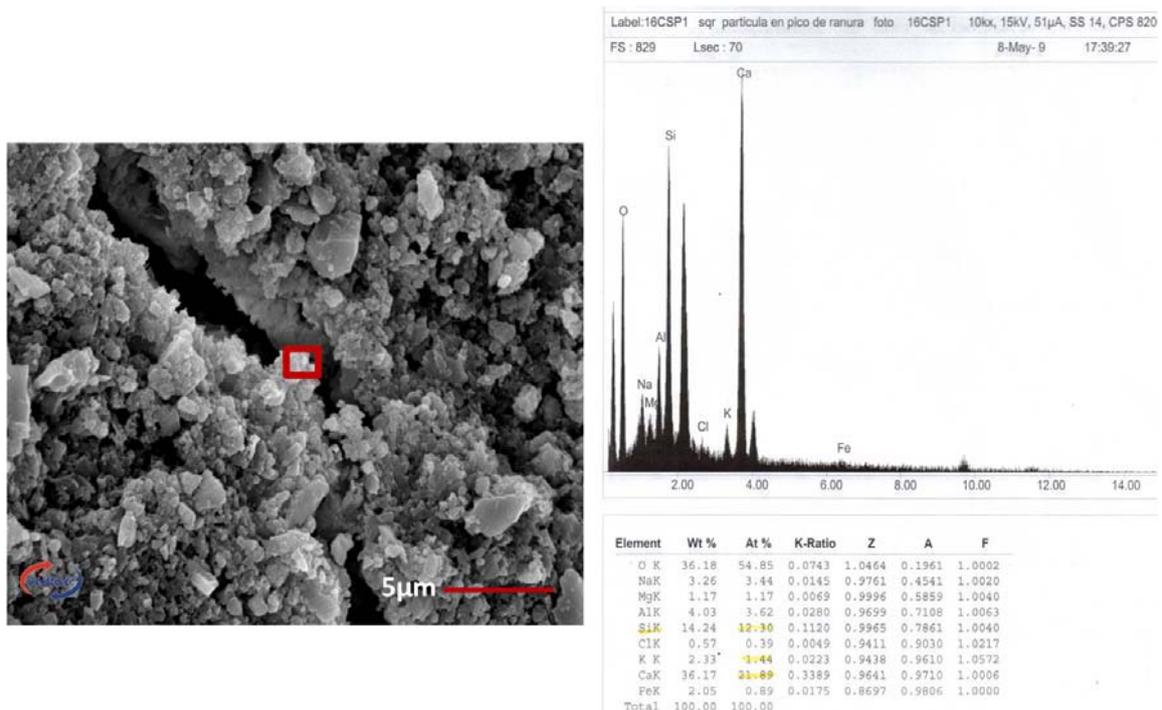


Figura 4.8. Micrografía del espécimen 6COSP Ca/Si= 1.78 a 5000X y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

De acuerdo a las pruebas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y el análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EDAX) mostraron la microestructura de cada mezcla, obteniéndose también la relación Ca/Si, se refuerzan los resultados de R_{TCC} obtenidos del circuito equivalente; mostrando mayor porosidad y conectividad de poros en la mezcla con CPO.

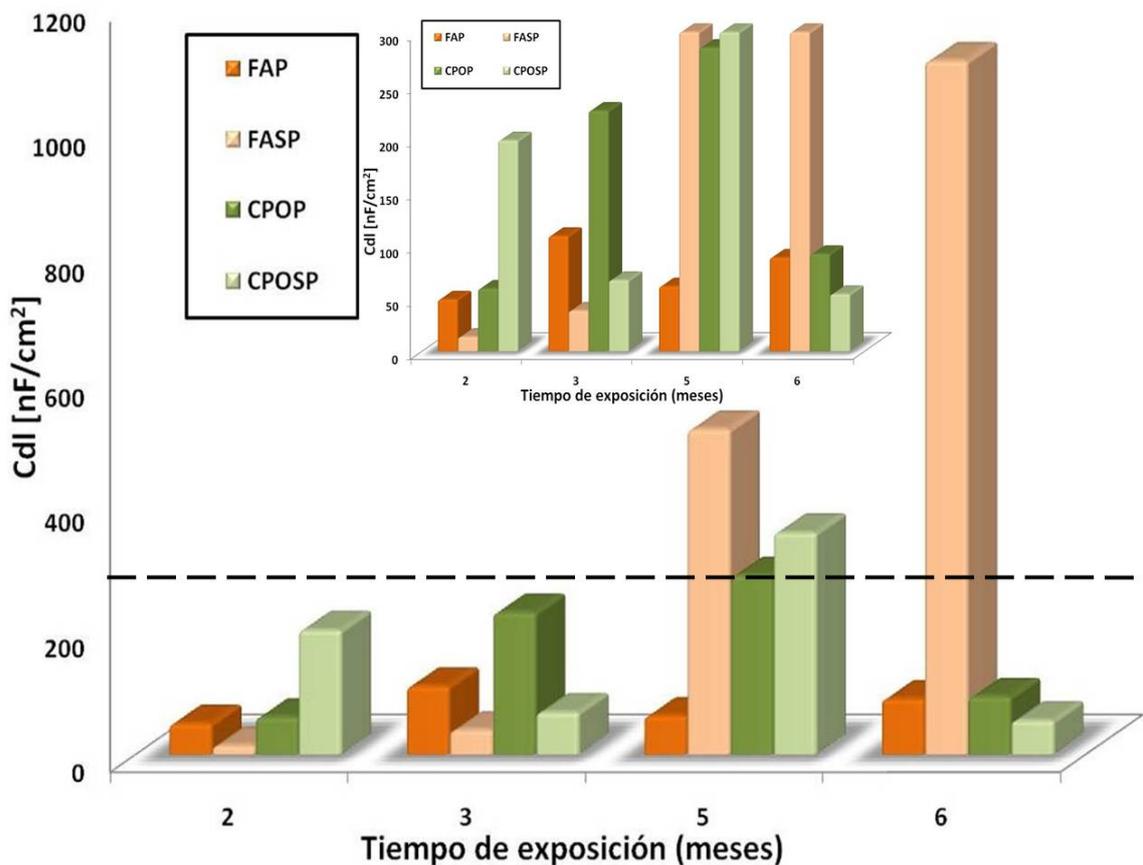
Usando los mejores parámetros de ajuste que tienen el menor error de los datos experimentales EIE y considerando al primer tiempo constante del circuito equivalente, el concreto en términos de capacitancia de red de poros se obtuvieron los siguientes valores como lo muestra la grafica 4.10. Se puede observar que los valores son muy pequeños en ambas mezclas y en ambos niveles de protección los especímenes de FAP y CPOP muestran variaciones muy pequeñas en los cuatro tiempos de exposición que van de (48.2 a 108 nF/cm²) y (58.4-285.3 nF/cm²) a diferencia de los FASP y CPOSP que tuvieron diferencia mayores de (13-1109 nF/cm²) y (53.2-354 nF/cm²), y se puede observar que en los dos primeros tiempos de exposición en la mezcla con fly ash tuvieron una pequeña diferencia a favor de los protegidos, al contrario de los tiempos posteriores de exposición que la diferencia fue a favor de los sobreprotegidos.

En cuanto a la mezcla con CPO se puede apreciar que no tiene ninguna tendencia ya que es muy variable.

De acuerdo a lo mencionado a D.A Koleva et. al, la baja capacitancia se debe a que en la microestructura de la matriz del concreto los silicatos de calcio hidratados (C-S-H gel) atrapan los iones (Na^+ , K^+ , OH^-) así como la porosidad y conectividad y el incremento de la capacitancia se genera por los productos de expansión formados en el C-S-H gel. Lo cual viéndolo desde el punto de pérdida de adherencia esto puede llevar a la reacción de desplazamiento en el (C-S-H gel) que genera el suavizamiento en la interface acero-concreto ya mencionada en el capítulo 2

Por otro lado de acuerdo a la grafica 4.9 la mezcla de CPO mostro mayor porosidad y conectividad en la matriz del concreto, el cual pudo generar mayor migración de iones en la interfase acero-concreto y estos siendo absorbidos por el C-S-H gel teniendo como resultado una reacción de desplazamiento y suavizamiento en la interfase.

Cabe mencionar que este análisis se hace desde el punto de vista químico y electroquímico sin tomar en cuenta las propiedades mecánicas del concreto y otras variantes.



Gráfica 4.10. Capacitancias derivado de los valores de CPE1 en la primera constante de tiempo del circuito equivalente.

4.7. Efecto de la concentración de H⁺ mediante diagramas de Bode en la interfase acero-concreto.

De acuerdo a lo resultados mencionados en el punto 4.4 entre mas concentración de H⁺ tenga; disminuirá el pH del concreto así como su alcalinidad y por lo tanto pierde propiedades mecánicas en la interfase acero-concreto.

Por otro lado si se le aplica una corriente de sobreprotección, esto contribuiría a la evolución de hidrogeno en la interfase acero-concreto, ocasionando una menor resistencia a la migración de hidrogeno en el acero, ya que por su pequeña dimensión se puede decir que el acero es permeable al H. [168].

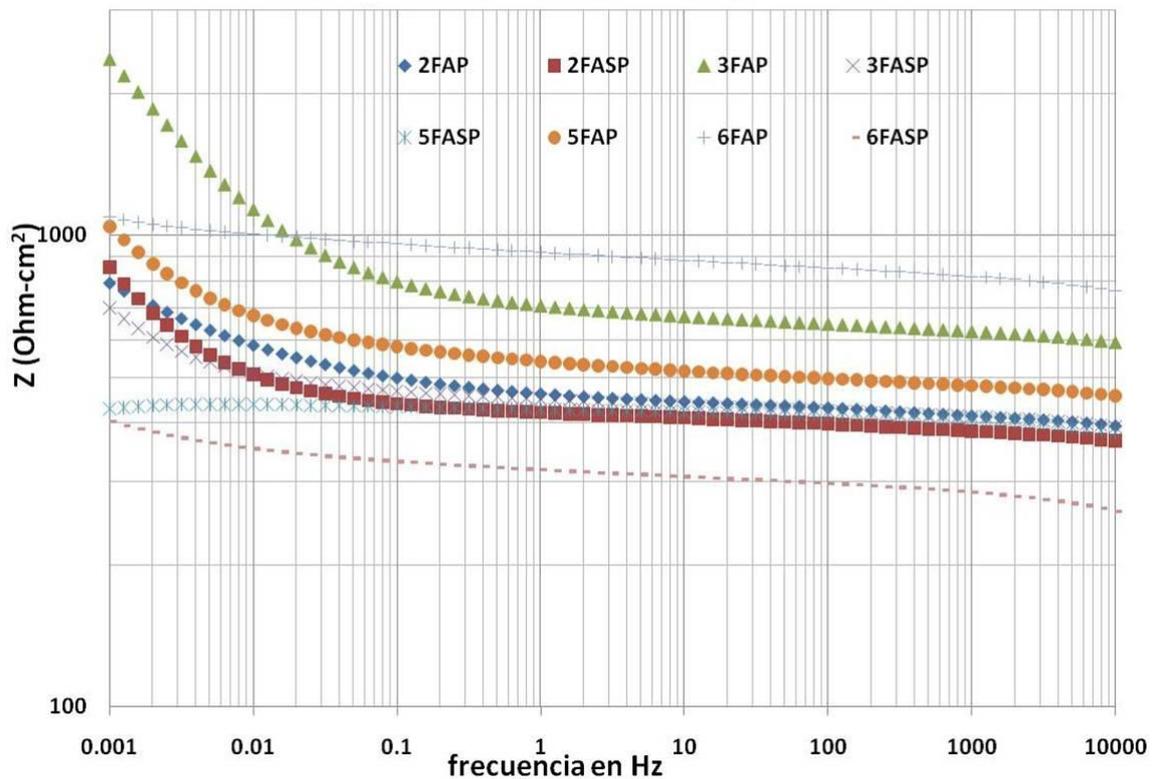
En la grafica 4.11 se muestran los diagramas de Bode con mezcla CPOFA con niveles de protección y sobreprotección en todos los tiempos de exposición, y se puede observar que los especímenes a dos meses tienen una pequeña diferencia en el valor de la impedancia a favor del espécimen sobreprotegido FASP, y que este tuvo mayor concentración de H⁺ y menor esfuerzo en la prueba de adherencia pull out. Esta diferencia se puede atribuir a la fácil

migración del H^+ hacia la interfase acero-concreto; y posterior evolución de H , que llegan a la red cristalina del acero [168-170], generando que en los diagramas de Bode no se aprecie un valor más pequeño de la magnitud de la impedancia en el espécimen con nivel de sobreprotección.

Relacionando la fórmula del pH ($pH = -\log[H^+]$), la corriente (I) y el valor de la magnitud de la impedancia (Z), a mayor concentración de H^+ el pH del concreto será menor y tomando en cuenta las gráficas 4.7, 4.8 mostradas en el punto 4.4 y la ley de Ohm ($E = IZ$), esto se genera a mayor corriente aplicada ($I > Z$) se obtendrán valores menores de la magnitud de la impedancia ($I > Z$) en los diagramas de Bode.

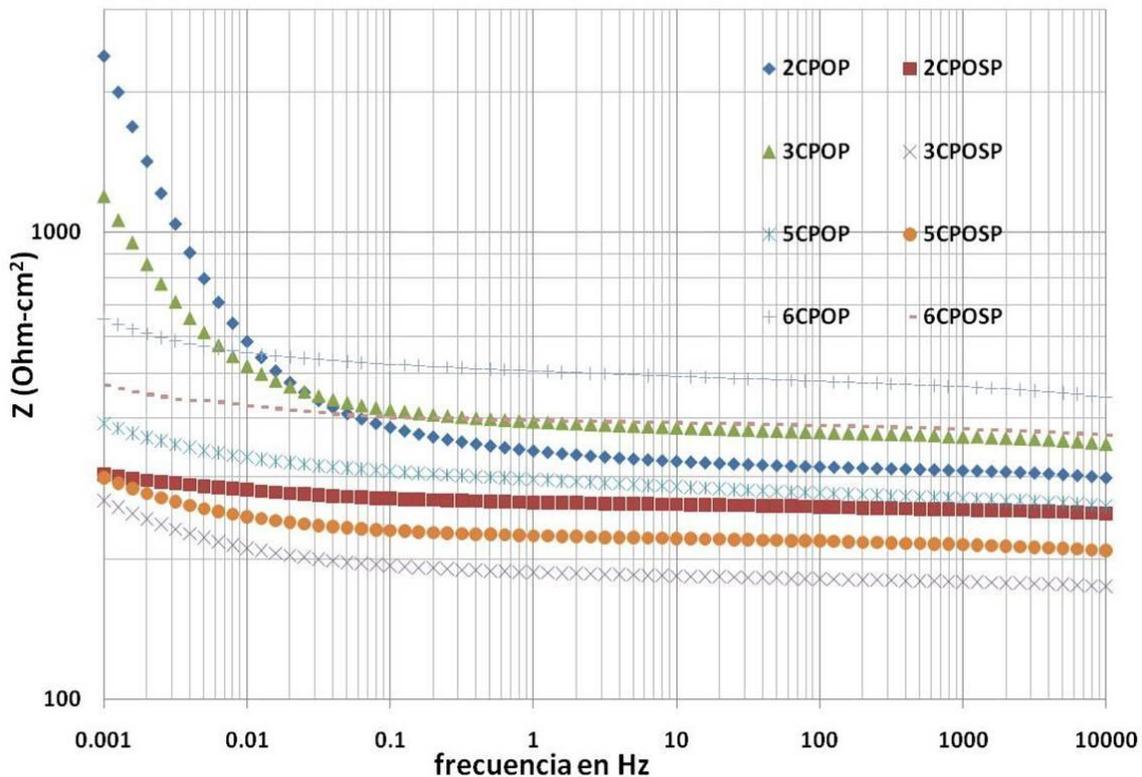
Para los especímenes con tres y cinco meses de exposición se observa que si cumplen con esta relación, mostrando diferencia entre los especímenes con nivel de protección y sobreprotección en los valores de magnitud de impedancia, y esfuerzos de adherencia en la prueba de pull out acorde a estos resultados.

Los especímenes con seis meses de exposición si mantuvieron la diferencia del valor de la impedancia solamente, ya que en la concentración de H^+ el espécimen FASP mostró una menor concentración H^+ , y por consecuencia un mayor esfuerzo en la prueba pull out lo cual se puede atribuir al efecto de confinamiento [29,151]; como los productos de hidratación que se pudieron formar en la pasta del cemento con la ayuda de la ceniza volante (fly ash) de este espécimen [171].



Grafica. 4.11 Diagramas de Bode en la mezcla CPOFA

En la grafica 4.12 se muestran los diagramas de Bode con la mezcla CPO con ambos niveles de protección y todos los tiempos de exposición y se observa que todos los especímenes mantuvieron su diferencia de valor en la magnitud de impedancia acorde a la relación mencionada, tanto en nivel de protección como en sobreprotección.



Grafica. 4.12 Diagramas de Bode en la mezcla CPO

4.8. Evaluación de la velocidad de corrosión

Posterior a evaluar el comportamiento de la adherencia acero-concreto mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se obtuvo la densidad de corrosión (i_{corr}) en $\mu A/cm^2$ mediante la ecuación de Stern-Geary [172].

$$i_{corr} = B/R_p \quad (37)$$

B es la constante de stern-Geary y es usualmente de 26 mV [173-177] Derivada de la ley de faraday [178]. Y posteriormente la velocidad de corrosión en ambas mezclas con la ecuación 26.

$$V.C. \text{ (mm/año)} = i_{corr} (\mu A/cm^2) * 0.011 \text{ [179]} \quad (38)$$

El criterio que se empleó para evaluar el nivel de corrosión fue el que propone la Red Durar [180] donde presenta cuatro niveles de corrosión; que van de despreciables hasta niveles muy elevados de corrosión como se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 nivel de corrosión de cuerdo a la Red Durar

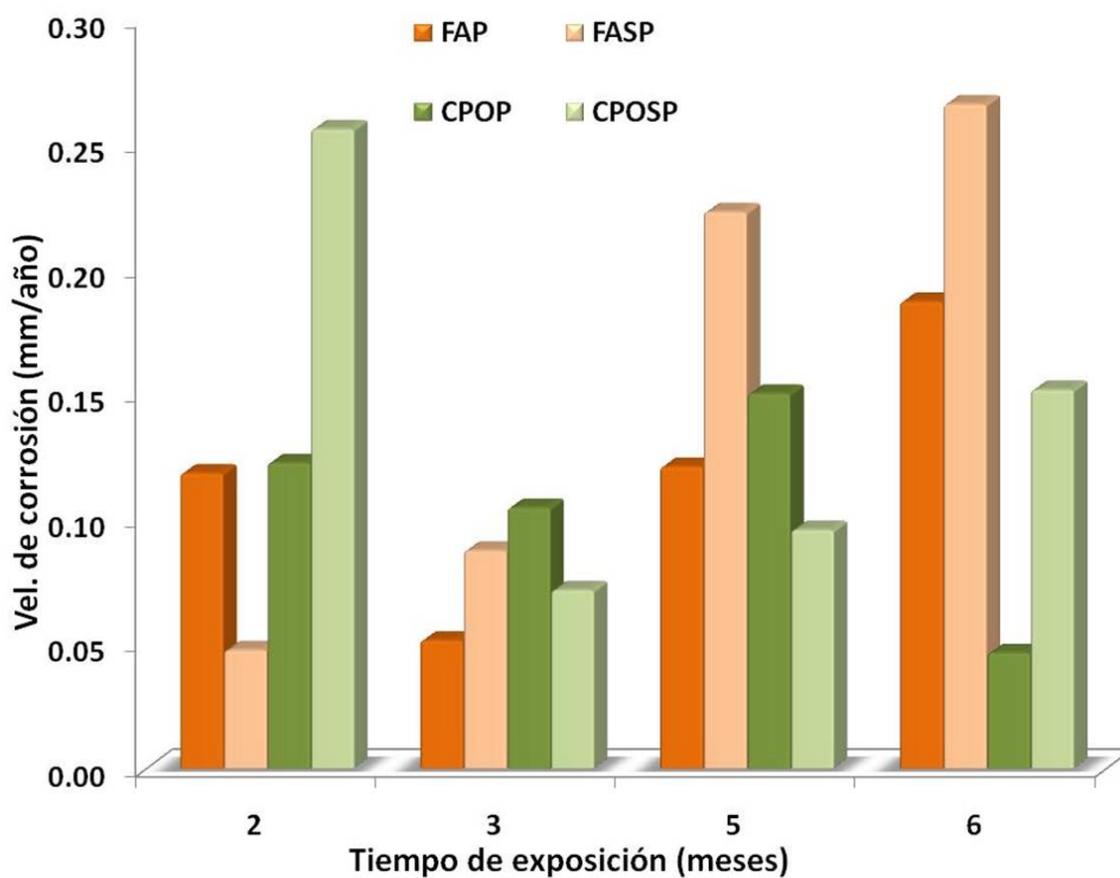
I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Nivel de corrosión
<0.1	Despreciable
0.1-0.5	Moderado
0.5-1	Elevado
>1	Muy elevado

De los ajustes realizados con el programa Zplot se obtuvieron los valores de Rp representados por la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) enlistadas en las tablas 4.1 y 4.2 mediante la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica, realizándose este análisis con el fin de evaluar la efectividad de la protección catódica y el efecto de la sobreprotección con las velocidades de corrosión obtenidas, por lo que no se considera necesario el análisis de diagramas de nyquist en este trabajo.

En la grafica 4.13 presenta las velocidades de corrosión, y se puede observar que la velocidad de corrosión en la mezcla con CPO son variables ya que se encuentra en niveles de valores despreciables y moderados.

Para la mezcla con fly ash se puede observar que a dos meses de exposición el espécimen con nivel de sobreprotección mostro una velocidad de corrosión despreciable a diferencia del que tiene nivel de protección el cual se encuentra en corrosión moderada. A tres meses de exposición se puede observar que ambos niveles de protección se mantuvieron en un nivel de corrosión despreciable teniendo menor corrosión el espécimen protegido, en cuanto a los cinco y seis meses de exposición muestran velocidades de corrosión moderada siendo mayor en los especímenes sobreprotegidos.

En términos de velocidad de corrosión se puede observar que la protección catódica mostro mejor eficiencia a tres meses de exposición en ambas mezclas teniendo velocidades de corrosión despreciables. En cuanto a los tiempos restantes la máxima velocidad de corrosión fue de 0.26 mm/año en ambas mezclas, sin embargo en términos generales su comportamiento fue el adecuado ya que la relación agua-cemento utilizada fue muy grande.



Grafica 4.13 Velocidad de corrosión en las dos mezclas en función del tiempo

CONCLUSIONES

5.1. Potenciales de protección y sobreprotección

- El criterio de protección catódica de potencial de corrosión fue eficaz durante la experimentación para ambas mezclas mostrando una estabilidad de potencial en instant off a partir del segundo tiempo de exposición.
- La mezcla que mostro más facilidad de polarización, así como potenciales mas estables en ambos niveles de protección fue la mezcla con CPO.

5.2. Análisis químico

- Mediante el análisis químico se pudo observar que los iones K^+ tuvieron mas facilidad de emigrar hacia la interfase acero-concreto en la mezcla con CPO. Al contrario de los iones Na^+ que fue en la mezcla con CPOFA y en mayor cantidad.
- Los niveles de protección catódica mostraron que al aplicarles un potencial de sobreprotección a los especímenes genera una mayor migración de iones K^+ y Na^+ en la interfase acero-concreto en ambas mezclas.

5.3. Pruebas mecánica de adherencia pull out.

De la prueba de adherencia pull out realizada en ambas mezclas se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- En la mezcla con CPOFA en especímenes con niveles de protección la ceniza volante no mejora las propiedades de adherencia con el paso del tiempo en esta relación agua-cemento.
- En los especímenes con nivel de sobreprotección en la mezcla con CPOFA mostro un comportamiento variable acorde a la concentración de iones K^+ y Na^+ en la interfase acero-concreto.
- En la mezcla con CPO mostro el efecto de la protección catódica teniendo mayor perdida de adherencia en los especímenes con nivel de sobreprotección.
- Los resultados del antilogaritmo aplicado al pH obtenido mediante análisis químico mostraron que a mayor tiempo de exposición aumentaba la concentración de H^+ en la interfase acero-concreto y como consecuencia una disminución en la fuerza de adherencia acero-concreto en ambas mezclas

5.4. Microscopia electrónica de barrido

Del análisis de microestructura en ambas mezclas por microscopia electrónica de barrido y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EDAX) se tienen las siguientes conclusiones:

- En la mezcla con CPOFA mostro una microestructura con mayor silicatos de calcio hidratados en la interfase acero-concreto a diferencia de la mezcla con CPO, siendo respaldado con la relación Ca/Si obtenida por el análisis de energía dispersiva (EDAX).
- Independientemente del tipo de mezcla y/o espécimen el porcentaje en peso (wt) de K^+ y Na^+ se vio reflejado en el agrietamiento de la microestructura del concreto.
- En términos generales la mezcla con CPOFA mostro los mejores resultados de microestructura en la interfase acero-concreto teniendo relaciones de Ca/Si dentro de los intervalos de los silicatos de hidratación C-S-H gel, a diferencia de la mezcla de CPO que mostro intervalos típicos de un concreto poroso.

5.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Modelo de circuito equivalente

- Al aplicarle un potencial de sobreprotección en ambas mezclas, se observo una resistencia R_{TCC} menor, generando mayor conectividad entre los poros de la microestructura del concreto.
- La mezcla con CPOFA mostro valores de resistencia R_{TCC} mayores traduciéndose en una menor porosidad y conectividad entre poros a diferencia de la mezcla con CPO.
- Los valores de capacitancia de red de poros obtenidos mostraron comportamientos muy variables. Sin embargo fueron acorde al modelo de Koleva ya que en términos generales presentaron valores muy bajos en ambas mezclas, lo cual se puede concluir que si hubo absorción de iones K^+ y Na^+ en los silicatos de calcio hidratados (C-S-H gel).

Diagramas de Bode

- En los diagramas de Bode se observo el efecto de la sobreprotección catódica relacionando la ley de Ohm, con los valores de las concentraciones del ion H^+ ; obteniendo magnitudes de impedancia y esfuerzos de adherencia menores en los especímenes con nivel de sobreprotección.

- Los diagramas de Bode en la mezcla con CPO mostraron más evidente el efecto de la sobreprotección catódica acorde a la relación mencionada, a diferencia de la mezcla con CPOFA que vario en magnitud de impedancia y esfuerzos de adherencia.

Velocidad de corrosión

- Las velocidades de corrosión marcaron la diferencia de la protección catódica para los niveles de protección y sobreprotección, siendo más altas las velocidades en su mayoría para los especímenes con nivel de sobreprotección.

5.5. Conclusiones generales

- Basado en los análisis realizados se puede sostener que la protección catódica por corriente impresa genera migración de iones K^+ y Na^+ en la interfase acero-concreto en una mezcla con ceniza volante, siendo en mayor cantidad con niveles de sobreprotección.
- La mezcla que resalto el efecto de la protección catódica en la perdida de adherencia fue la mezcla fabricada con CPO teniendo esfuerzos de adherencia menores en los especímenes expuestos con nivel de sobreprotección.
- La ceniza volante no mejoro las propiedades de adherencia acero-concreto en esta relación agua-cemento; sometidas a protección catódica. Sin embargo si reflejo un mejoramiento en la microestructura de la mezcla con CPOFA reforzados por los análisis de microscopia electrónica de barrido y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EDAX)
- El circuito equivalente mostro valores de R_{TCC} mayores en la mezcla con CPOFA reforzándose estos resultados con las pruebas de microscopia electrónica de barrido, en cuanto a los resultados de capacitancias de red de poros se mostraron acorde al modelo de Koleva.
- Las velocidades de corrosión obtenidos por el circuito equivalente mostraron la eficacia de la protección catódica teniendo velocidades de corrosión despreciables y moderadas.

5.6. Recomendaciones

- En estudios posteriores realizar un estudio con una relación agua-cemento menor, así como un análisis de porosimetría por inclusión de mercurio con el objetivo de estudiar la porosidad y conectividad de poros en la matriz del concreto.
- Complementar el estudio con un análisis petrográfico de la matriz del concreto para conocer la composición mineralógica y su estructura.
- Efectuar un estudio de penetración de cloruros a determinados tiempos y distancias del espesor del cilindro para conocer la resistencia de la ceniza volante a la penetración de estos.
- Realizar estudios de microscopia electrónica de barrido a la varilla expuesta con el fin de observar el daño por hidrogeno en la superficie de la varilla.
- Realizar pruebas de tensión a las varillas de los especímenes expuestos, así como a una varilla no expuesta con el fin de hacer un análisis cuantitativo de pérdida de propiedades mecánicas en dicha varilla.

REFERENCIAS

- [1] Garcia, M.D.; Gutierrez, J.P.; Rodriguez J. "Influencia de la corrosión sobre la adherencia acero/hormigón" En revista Hormigón y Acero nº 210, (1998) p. 23-40.
- [2]. P. Jiménez, A. Garcia Meseguer, F. Moran Cabre, "El hormigón Montoya-mesenguer-moran " 1(145-168)
- [3]. Edward G. Nawy, "Concreto Reforzado un Enfoque Básico", Prentice Hall 10 (409-417) 1988.
- [4] A.L.A. Fraay, J.M. Bijen, Y.M. de Haan, "The reaction of fly ash in concrete a critical examination" Cement and Concrete Research. 19 (1989) 235.
- [5] P.S. Mangat, K. Gurusamy, "Chloride diffusion in steel fibre reinforced concrete containing PFA " Cement and Concrete Research. 17 (1987) p.p 640-650.
- [6] S.H. Lin, J. Corros. 46 (1990) 964.
- [7] Yoon-seok Choi, Jung-Gu Kim, Kwang-Myong Lee, "Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete" Corrosion Science 48 (2006) p.p. 1733-1745
- [8] C. Andrade, Calculation of Chloride Difusion Coefficients in Concrete from ionic Migration Cement and Concrete Research, 23(1993) p.p. 724-742.
- [9] P. Pedferri, "Cathodic Protection and Cathodic Prevention", Construction and Building Materials,10 (1996) p.p. 391–402.
- [10] Svolvær, Norway, "Cathodic Protection of Reinforced Concrete—Principles and Applications", Proceedings of the International Conference on Repair of Concrete Structures. From Theory to Practice in a Marine Environment (1997) p.p 123–131.
- [11]B.S Wyatt,D.J. Irvine, "A review of Cathodic Protection of Reinforced Concrete" Materials Performance, 26(1987) p.p.12-21
- [12] J.A. Lehmann, "Cathodic Protection of Reinforced concrete structures" Materials Performance, 26 (1987) p.p. 79-81
- [13] C.E. Locke, C. Dehghanian, L. Gibbs, Effect of Impressed Current on Bond Strength Between Steel Rebar and Concrete, NACE Corrosion 83, Paper No. 178 (1983). pp 178/1–178/16 .
- [14] J.J. Chang, W. Yeih, R. Huang, "Degradation of the Bond Strength Between Rebar and Concrete due to the Impressed Cathodic Current", Journal of Marine Science and Technology 7, No. 2 (1999) p.p. 89-93

- [15] J.J. Chang, "A study of the Bond Degradation of Rebar due to Cathodic Protection Current" *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) p.p.657–663.
- [16] Rasheeduzzafar, M.G. Ali, G.J. Al-Sulaimani, "Degradation of Bond Between Reinforcing Steel and Concrete due to Cathodic Protection Current" *ACI Mater Journal* 90 (1993) p.p.8– 15
- [17]. Cairns, J Abdullah R.B. Bond strength of black and epoxy-coated reinforcement—a theoretical approach. *ACI Mater Journal* 93 (1996) p.p 362–369]
- [18] Kapilesh Bhargav, A.K. Ghosh, Yasuhiro Mori, S. Ramanujam "Corrosion-induced bond strength degradation in reinforced concrete Analytical and empirical models", *Nuclear Engineering and Design* 237 (2007) p.p. 1140–1157
- [19]Palbol L. "Optimización de los agregados para concreto. construcción y tecnología," (México) 9, 100 (1996), p.30.
- [20]Özturan T., Çeçen C. "Effect coarse aggregate type on mechanical properties of concretes with different strengths", *Cement and concrete research*, (U.S.A.) 27 2 (1997), p. 165.
- [21]Chan P. "Quantitative analysis of aggregate shape based on fractals. "ACI Materials journal," (U.S.A.) 90, 4 (1993) p. 357.
- [22] (Kosmatka y Panarese, "Design and control of concrete mixtures, Portland Cement Association" 13 th ed. 1988 with 1994 revisions.
- [23] Neville, A.M., "Tecnología del concreto". Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto A.C. , México Tomo I (1977).
- [24] Fernandez Canovas "Hormigon, Servicio de publicaciones del colegio de ingenieros de caminos canales y puertos de madrid" 3ª edicion (1993)
- [25]. M. Kosmatka "Concrete: the advanced Industrial Material of the 21st Century" *Metallurgical and Materials Transactions* 26 (1995) p.p. 1321-1341
- [26] A.M.Neville "Properties del concreto" fourth and final edition, cap 1 p.p.12
- [27] J.I. Escalante "Materiales Alternativos al Cemento Portland" *Avance y Perspectiva*" 21 (2002) p.p.79-88
- [28] LAS REACCIONES EXPANSIVAS Disponible en línea <http://www.envejecimiento+de+presas+por+reacciones+expansivas+en+el+hormigon> [Accesado el 20 febrero 2009]
- [29] Huamán Cevallos Víctor Michael "Mecanismo adherentes hormigón-acero pasivo: Fundamentos y sistemas de evaluación" *Canales de construcción y materiales avanzados Curso 2007-2008* (7) p.p.205-225

-
- [30] Treece RA, Jirsa JO. "Bond strength of epoxy-coated reinforcing bars. *ACI Mater Journal* 86 No 2 (1989) p.p167_74.
- [31] Hamad, B.S. "Bond strength improvement of reinforcing bars with specially designed rib geometries", *ACI Structural Journal*, No.1, 92 (1995) p.p. 3-13.
- [32] CEB Bond Action and Bond Behaviour of Reinforcement. State-of-the-Art Report, Bulletin d'Information N° 151, 1982
- [33] CEB-FIP fib Fédération Internationale de Béton Bond of reinforcement in concrete, Stateof-art report, Bulletin No. 10. Ed. by Fib Task Group 4/2 bond models, Convener Ralejs Tepfers, (2000) p.p. 427.
- [34] Rehm G., Eligehausen R. (1979): "Bond of ribbed bars under high-cycle repeated loads" *ACI Journal*, 76, No 2, p.p. 297-309
- [35] Bâzant Z. P., Li Z., Thomas M. "Identification of stress-slip law for bar or fiber pullout by size effect tests" *Journal of Engineering Mechanics*, 121, No 5 (1995) p.p. 620-625.
- [36] Gambarova P. G., Rosati, G. P. "Bond and splitting in bar pull-out behavioural laws" *Magazine of Concrete Research*, Vol. 49, No 179(1997) p.p. 99-110.
- [37] Vandewalle L. "Theoretical prediction of the ultimate bond strength between a reinforcement bar and concrete. *Proceedings International Conference Bond in Concrete*" from Research to Practice, CEB-RTU (Riga Technical University), Riga, Latvia, (1992) p.p. 1.1-1.8.
- [38] Walker P. R., Batayneh M. K., Regan P.E. "Measured and design bond strength of deformed bars, including the effect of lateral compression". *Magazine of Concrete Research*, Febrero 51 No 1(1999) p.p.13-26
- [39] Cairns J., Jones K. (a): "The splitting forces generated by bond" *Magazine of Concrete Research*, 47, No 171 (1995) p.p. 153-165.
- [40]Tepfers R. "A theory of bond applied to overlapped tensile reinforcement splices for deformed bars" *Chalmers University of Technology. Division of Concrete Structures, Publication 73:2. (1973) Göteborg, p.p. 328*
- [41] Ache "Armaduras pasivas en la Instrucción EHE". Comisión 2. Grupo de trabajo 2/1 armaduras. Monografía M1 (2000) p.p. 85
- [42] Tilantera T., Rechartd T. "Bond of reinforcement in light-weight aggregate concrete" *Otanjemi, Helsinki University of Technology, Division of Structural Engineering, Publication 17 (1977) p.p. 1-36.*

- [43] Rehm G. "Adherencia y anclaje. Monografías del Instituto Eduardo Torroja de la construcción y del cemento" Conferencia pronunciada en Madrid en enero 282(1969) p.p. 27.
- [44] Balazs G. "Bond behaviour under repeated loads" Studie recherche. Milan university of technology, Milan. Italy 8 (1986) p.p. 395-430.
- [45] Malvar L. J. "Confinement stress dependent bond behaviour. Part I: Experimental Investigation" Proceedings International Conference Bond in Concrete: from Research to Practice, CEB-RTU (Riga Technical University), Riga, Latvia (1992) p.p. I.79-I. 88.
- [46] Cairns J., Jones K. (b) "Influence of rib geometry on strength of lapped joints" an experimental and analytical study, Magazine of Concrete Research, 47, No 172 (1995) p.p. 253- 264.
- [47] Darwin D., Graham E.K. "Effect of deformation height and spacing on bond strenght of reinforcing bars". ACI Structural Journal, 90 No 6 (1993) p.p. 646-657.
- [48] Zuo J., Darwin D. "Bond slip of high relative rib area bars under cyclic loading" ACI Structural Journal 97, No 2 (2000) p.p. 331-334.
- [49] Plizzari G. A., Deldossi M. A., Masimo S. "Transverse reinforcement effects on anchored deformed bars" Magazine of Concrete Research, 50 No 2 (1998) p.p. 161-177.
- [50] Shih T.S., Lee G.C., Chang K.C. "High strength concrete-steel bond behavior at low temperature" ASCE, Journal of Cold Regions Engineering 2, No 4 (1988) p.p. 157-168.
- [51] Cairns J., Abdullah R" Bond strength of black and epoxy coated reinforcement- theoretical approach, ACI Materials J.,93 No 4, p.p. 362-369.
- [52] Vasquez Quintero, Uribe Perez Ivan. "Absorción de Hidrogeno en Acero de Refuerzo Expuesto a Ambientes que Simulen la Solución Dentro del Concreto" Disponible en línea <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10072/index.html>
- [53] CEB "Anchorage Zones of Prestressed Concrete Members" Bulletin d'Information N° 181, 1987.
- [54] Leonhardt, F.; Mönning, E. "Vorlesungen über Massivbau - Teil 3: Grundlagen zum Bewehren im Stahlbetonbau". Springer Verlag, Berlin, 1977.

-
- [55] ASTM C234-91a "Standard Test Method for Comparing Concretes on the Basis of the Bond Developed with Reinforcing Steel".
- [56] Bond test for reinforcement steel. 2. Pull-out test, RILEM Recommendations For the Testing and use of Construcción Materials 1983
- [57] Torres Acosta, A.A. "Durabilidad de estructuras de concreto expuestas a un ambiente marino" Parte 1-periodo de iniciación de la corrosión (T1), Construcción y Tecnología, 13 No. 157 (2001) p.p. 24-35, IMCYC México D.F..
- [58] Pérez Quiroz, J. T. "Seguimiento por la Técnica de Impedancia Electroquímica de la Protección Catódica del Acero de Refuerzo en Concreto Modificado por un Agente Humectante" Universidad Nacional Autónoma de México, (2001).
- [59] Torres Acosta, A.A. y Martínez Madrid, M. "Diseño de estructuras de concreto con criterios de durabilidad" publicación técnica IMT No. 181, Instituto Mexicano del Transporte, Sanfandila, Querétaro. (2001)
- [60] Ki Yong Ann, Ha-Won Song "Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete" Corrosion Science 49 No 11 (2007) p.p. 4113-4133
- [61] S. Erdog̃du, I.L. Kondratovab, T.W. Bremner "Determination of chloride diffusion coefficient of concrete using open-circuit potential measurements" Cement and Concrete Research 34 No 4 (2004) p.p. 603-609
- [62] Angélica del Valle Moreno Tezozómoc Pérez López Miguel Martínez Madrid , "El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado" Publicación Técnica No. 182 Sanfandila, Qro, 2001
- [63] Kobayashi, K. And Uno, Y. "Influece of alcali on carbonation of concrete. Part I. Preliminary tests with mortar specimens". Cement and Concrete Research. Vol. 19, 1989, pp. 821-826.
- [64] Fattuhi, N. "Concrete carbonation as influenced by curing regime". Cement and Concrete Research 18 (1988) p.p. 426-430,
- [65] Ho, D. and Lewis, R. "Carboantion of concret and its prediction" Cement and Concrete Research 17 (1987) p.p. 489,-504.
- [66] Suzuki, K, Nishikawa, T. and Ito, S. "Formation and carboantion of C-S-H in water" Cement and Concrete Research 15 (1985) p.p. 213-224,
- [67] Blenkinsop, R., Currel, B., Midgley, H and Parsonage, J. "The carboantion of high alumina cement, Part I". Cement and Concrete Research 15 (1985) p.p. 276-284.

-
- [68] Blenkinsop, R., Currel, B., Midgley, H and Parsonage, J. "The carbonation of high alumina cement, Part II". Cement and Concrete Research 15 (1985) p.p. 385-390,
- [69] Alcocer, I. "Carbonatación en estructuras de concreto". Tesis, UNAM, 1994.
- [70] Rodríguez, A. "Carbonatación en concreto armado : efecto del medio de curado y exposición en diferentes ambientes en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo". Tesis, UNAM, 1995.
- [71]. ACI 116R "Cement and Concrete Terminology" American Concrete Institute (2000)
- [72] "Química del Cemento Portland" Bogue, Robert H. ed. Dossat. S.A 1952
- [73] H. Le Chatalier V. Ch. Dunot "Constitution des mortiers hydrauliques " 1904
- [74]. M.G. Alexander, B.J. Magee "Durability Performance of Concrete Condensed Silica Fume" Cement and Concrete Research 29 No. 6 (1999) p.p. 917-922
- [75]. ACI 233R-03 "Slag Cement in Concrete and Mortar" American Concrete Institute
- [76]. V.S. Ramachandran "Concrete Admixtures Handbook, Properties, Science, and Technology" Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, Noyes Publications. Second Edition. Canada (1995)
- [77]. ASTM C 1240-05 "Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures" American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards volume information West Conshohocken USA (2005)
- [78]. ACI 234 "Silica Fume in Concrete" American Concrete Institute
- [79]. J. Andrew, A.J. Mass, H.I. Jason, C.G. Maria, "Alkali Silica Reactivity of Agglomerated Silica Fume" Cement and Concrete Research 37 No. 2 (2007) p.p. 166-174
- [80]. A. Chaipanich "Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT-Silica Fume Cement Composites" Current Applied Physics 7 No. 5 (2007) p.p. 532-536
- [81]. Ji Yajun, J.H. Cahyadi "Effects of Densified Silica Fume on Microstructure and Compressive Strength of Blended Cement Pastes" Cement and Concrete Research 33 No. 10 (2003) p.p. 1543-1548

-
- [82]. V.M. Malhotra, V.S. Ramachandran, R.F. Feldman, P.C. Aitcin "Condensed Silica Fume in Concrete" CRC Press, Boca Raton, FL, (1987)
- [83]. M. Sarıdemir "Prediction of compressive Strength of Concretes Containing Metakaolin and Silica Fume by Artificial Neural Networks" Advances in Engineering Software (2008), doi:10.1016/j.advengsoft.2008.05.002
- [84]. W.Y. Vivian, C.M. Tam "Diversifying Two-Stage Mixing Approach (TSMA) for Recycled Aggregate Concrete: TSMA and TSMA^{sc}" Construction and Building Materials 22 No. 10 (2008) p.p. 2068-2077
- [85]. Huang, C.Y. Feldman "Resistance of Mortars Containing Silica Fume to Attack by a Solution Containing Chlorides " Cement and Concrete Research 15 No. 3 (1985) 411-420
- [86]. Kosmatka, S.H. Panarese, W.C. "Design and Control of Concrete Mixtures" Portland Cement Association (1988).
- [87] Moreno N "Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa" Aplicaciones ambientales Tesis doctoral de la Universidad Politécnica de Cataluña (2002).
- [88] ASTM C 618-99 "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral admixture in Concrete" American Society for Testing Materials, Annual, Book of ASTM Standards, Vol. 14.01 West Conshohocken USA (1999)
- [89]. ACI 116R Op cit
- [90]. Manmohand, D Mehta "Influence of Pozzolanic, Slag and Chemicals Admixtures on Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Pastes Cement and Concrete Aggregates 3 No. 1 (1981) p. 68
- [91]. Vassilev S.V. and Vassileva C.GA "new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties and behavior. Fuel" 86 (2007) p.p. 149-1512
- [92] P. Smichowski, G. Polla, D Gómez, F.A. Fernández, A. Calleja "A Three-Step Metal Fractionation Scheme for Fly Ashes Collected in an Argentine Thermal Power Plant" Fuel 87 No. 7 (2008) p.p. 1249-1258
- [93]. Del Valle, A. "Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería" Universidad Autónoma de Querétaro, (2004).
- [94]. Poblano Salas, C. Instituto Mexicano del Transporte, Sistemas de protección contra la corrosión, investigaciones recientes, Publicación Técnica No 158, Sanfandila, Qro, Méx (2000).

- [95] DURAR, "Manual de Inspección, Evaluación y Diagnostico en Estructuras de Hormigón Armado". CYTED Programa iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Troconis, O, Ed Maracaibo, Venezuela (1998).
- [96] NACE Standard, (1999). "Standard Recommended Practice RP090-90: Cathodic Protection of Reinforcing steel in Atmospherically Exposed Concrete Structures." National Association of Corrosion engineers, Houston, Texas, USA.
- [97] P. Fidjestol and N.Nilsen, H. Arup, N.J.M. Wilkins and P.F.Lawrence, "Conference on corrosion of steel in concrete", Trondheim (1979).
- [98] H. Arup, "Steel in concrete-Electrochemistre and Corrosion" No 2 Korrosioncentralen, Glostrup, Copenhagen (1979).
- [99] N.J.M. Wilkins and P.F.Lawrence, "Proc. Sym. on Corrosion of reinforcements in Concrete Construction" Society of Chemical Industry London (1979).
- [100] R.A. King, H. Nabizadeh and T.K. Ross, "Corros, Prev. and Control" (april), 11 (1977).
- [101] Paul Chess, Gronvold and Karnov, "Cathodic Protection of Steel in Concrete" E & FN SPON (1998).
- [102] Ávila, J; Genescá, J., "Más allá de la herrumbre II", 3ª. Edición, La ciencia para todos. México (2003)
- [103] <http://www.selec-ee.com.ar/catodica.htm> [Accesado el 18 demarzo 2009]
- [104] NACE 2006 NIVEL 2 CAPITULO 3 PAG. 11
- [105] Oriani, R.A. "Whitney award lecture 1987 – hydrogen – the versatile embrittler" Corrosion, 43 (1987) p.p. 390-397
- [106] D.G. Enos, A.J. Williams, Jr., and J.R. Scully "Long-Term Effects of Cathodic Protection on Prestressed Concrete Structures: Hydrogen Embrittlement of Prestressing Steel" Corrosion 53 No 11 1997 NACE International
- [107] J.M. Ponce, O.R. Batic, "Different manifestations of the alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate" Cement and Concrete Research, 36 (2006) p.p.1148-1156
- [108] M. Ben Haha, E. Gallucci , A. Guidoum, K.L. Scrivener, "Relation of expansion due to alkali silica reaction to the degree of reaction measured by SEM image analysis" Cement and Concrete Research, 37 (2007) p.p.1206-1214

- [109] E. Garcia-Diaz, J. Riche , D. Bulteel , C. Vernet, “Mechanism of damage for the alkali–silica reaction” *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) p.p. 395-400
- [110] Andreas Leemann, Barbara Lothenbach, “The influence of potassium–sodium ratio in cement on concrete expansion due to alkali-aggregate reaction” *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) p.p.1162-1168
- [111] D.W. Hobbs, “Influence of mix proportions and cement alkali content upon expansion due to the alkali-silica reaction” Technical Report — Cement and Concrete Association 534 (1980).
- [112] R. Narayan Swamy, M.M. Al-Asali, “Expansion of concrete due to alkali silica reaction” *ACI Mater. Journal*. 85 No 1 (1988) p.p. 33–40.
- [113] J.K. MacGowan, H.E. Vivian “Cement aggregate reaction. The correlation between crack and expansion mortar” *Aust. J. Appl. Sci.* 3 (1952) p.p. 228–232
- [114] S. Chatterji, Mechanisms of alkali– silica reaction and expansion, in: K. Okada, S. Nishibayashi, M. Kawamura (Eds.), *Proceedings of the 8th International Conference on Alkali– Aggregate Reaction in Concrete*, Kyoto (Japan), (1989) p.p. 101– 105.
- [115] S. Chatterji, N. Thaulow, Some fundamental aspects of alkali– silica reaction, in: M.A. Berube, B. Fournier, B. Durand (Eds.), *Proceedings of the 11th International Conference on Alkali–Aggregate Reaction in Concrete*, Quebec (Canada), (2000) p.p. 21– 29.
- [116] R. Dron, F. Brivot, T. Chaussadent, “Mecanisme de la reaction alcali–silice” *Bull. Liaison Lab Ponts et Chausse es*, 214 (1998) p.p. 61– 68.
- [117] R. Dron, Thermodynamique de la reaction alcali –silice, *Bull. De Liaison des Lab. Ponts et Chausse ´es*, 166 (1990) p.p. 55– 59.
- [118] M. Prezzi, J.M. Monteiro, G. Sposito, “The alkali –silica reaction, Part 1: use of the double-layer theory to explain the behaviour of reaction products gels” *ACI Materials Journal* 94 No 1 (1997) p.p. 10–17.
- [119] F.A. Rodriguez, J.M. Monteiro, G. Sposito, “The alkali– silica reaction: the surface charge density of silica and its effect on expansive pressure” *Cement and Concrete Research* 29 (1999) p.p. 527– 530.
- [120] Hladki, K., Callow, L. M. and Dawson, J. L. “Corrosion rates from impedance measurements : an introduction”. *British Corrosion Journal*, 15, No. 1 (1980) p.p. 20-25,

- [121] John, D., Searson, P. C. and Dawson, J. L. "Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions". British Corrosion Journal 16 No. 2 (1981) p.p. 102-106.
- [122] Wenger, F., Galland, J. and Lemoine, L. "Application of electrochemical impedance measurements to the monitoring of corrosion of reinforced concrete structures in marine environment". EUROCOR '87, Karlsruhe, Germany, 1987.
- [123] Matsuoka, K., Kihira, H. and Murata, T. "Monitoring of corrosion of reinforcing bar in concrete". Proceedings of the Corrosion/87.Symposium on corrosion of metals in concrete. NACE UNIT committee T-3K.
- [124] Sagoe-Crentsil, K. K., Glasser. F. P. and Irvine J. T. " Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy" . British Corrosion Journal 27, No. 2 (1992) p.p. 113-118.
- [125] Hachini, L., Fiaud, C., Triki, E. and Raharinaivo, A. "Characterisation of steel/concrete inter-phase by electrochemical impedance spectroscopy " British Corrosion Journal 29, No 2 (1994) p.p. 122-127.
- [126] Andrade, C., Soler, L., Alonso, C., Nóvoa, X. and Keddam, M. "The importance of geometrical considerations in the measurements of steel corrosion in concrete by means of AC impedance" Corrosion Science, 37, No. 12 (1995) p.p. 2013-2023.
- [127] Jafar, M, I, Dawson, J, L, And John, G, D, Electrochemical impedance and harmonic analysis measurements on steel in concrete"Electrochemical impedance : Analisis and Interpretation, ASTM STP 1188, J, R, Scully, D, C, Silverman and M, W. Kending, Eds, American Society for testing and materials, Philadelphia, 1993 p.p. 384-403.
- [128] Hachini, L. D., Triki, E., Grandet, J. and Raharinaivo, A. "Comparing the steel-concrete inter-phase state and its electrochemical impedance", Cement and Concrete Research 26, No. 2 (1996) p.p. 253-266.
- [129] Keddam, M., Nóvoa, X. R., Soler, L., Andrade, C. and Takenouti, H. "An equivalent electrical circuit of macrocell activity in facing electrodes embedded in cement mortar", Corrosion Science 36, No. 7 (1994) p.p.1155-1166.
- [130] Andrade, C., Soler, L. and Nóvoa, X. R. "Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete", Materials Science Forum, Vols. 192-194 Trans Tech Publications, Switzerland (1995) p.p. 843-856,.
- [131] Beaverd, J.A., Thomson, N. G. and Silverman, D.C. "Corrosion engineering applications of electrochemical techniques: Laboratory testing". Corrosion 93, NACE, Paper No 348.

- [132] Sagues, A, "Corrosion measurement techniques for steel in concrete" Corrosion 93, NACE, Paper No 353.
- [133] Hladki, K., Callow, L. M. and Dawson. J.L. "Corrosion rates from impedance measurements: an introduction" British Corrosion journal 15 No. 1 (1980) p.p. 20-25.
- [134] John, D ., Searson, P. C and Dawson, J.L. "use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions", British corrosion journal 16 No. 2 (1981) p.p 102-106,
- [135] Hope, B., Page, J. A. and Ip, A. "Corrosion rates of steel in concrete" Cement and concrete research 16 (1986) p.p. 771-781.
- [136] Wenger. F., Galland, J. and lemoine. L. "Aplication of electrochemical impedance measurements to the monitoring of corrosion of reinforced concrete structures in marine environment". EUROCOR 87, Karlsruhe, Germany, 1987.
- [137] Sagoe-Crentsil. K.K., Glasser. F.P. and Irvine J. T. "Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy" British Corrosion journal 27 No. 2 (1992) p.p. 113-118
- [138] Avila-mendoza, j, Cano, U. and Flores, J.M. "Effect of superficial oxides on corrosión of steel reinforcement embedded in concrete", Corrosion 50 No.11 (1994) p.p. 879-885
- [139] Andrade, C., Soler, L., Alonso, C., Novoa, X. and Keddam. "The importance of geometrical considerations in the measurements of steel corrosion in concrete By menas of AC impedance" Corrosion Science 37, No. 12 (1995) p.p. 2013-2033.
- [140] Hope, B. B., page. J.A. and Ip, A. K. "Corrosion of steel in concrete" Cement and concrete Research 16 (1986) p.p. 771-781
- [141] Newton C.J. y Sykes, J.M., Corrosion science. Vol 28. p.p. 1051,1988.
- [142] Feliu, S., Gonzales, J. A., and Andrade. C. Corrosion science, Vol. pp. 961-1970,1986
- [143] Guangling Song , "Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete" Cement and Concrete Research 30 (2000) p.p.1723-1730
- [144] D.A.Koleva, K. Van Breugel, J.H.W. de Wit, E. Van Westing , O. Copuroglu, L. Veleva, A.L.A. Fraaij "Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part I: Microstructural observations and electrical properties" Materials characterization 59 (2008) p.p.290-300

-
- [145] D.A.Koleva, J.H.W. de Wit, K. Van Breugel, L.P. Veleva, E. Van Westing , O. Copuroglu, A.L.A. Fraaij “Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response” *Materials characterization* 59 (2008) 801 – 815
- [146]. ACI 211.1 “Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete” American Concrete Institute (1991).
- [147]. ASTM C 33-99 “Standard Specification for Concrete Aggregates” American Society for Testing Materials Annual, Book of ASTM Standards, Vol. 04.02 West Conshohocken USA (1999).
- [148] J. H Morgan, Imber Grove, Esher July, “Cathodic Protection” , 10 (1959) 448-449
- [149]Manual de proteccion catodica nivel 2 capitulo 2 pag. 4
- [150] ASTM E8M Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric]1, 2 Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.02.,3 Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.03.,2000
- [151] Yeih W, Huang R, Chang JJ,Yang CC. “A Pullout Test for Determining Interfase Properties between Rebar and Concrete” *Advanced Cement Based Materials* 5 (1997) p.p.57-65
- [152] Pangrazzi R, Hartt W, Kessler R “Cathodic polarization and protection of simulated prestressed pilings in seawater” *Corrosion* 50 No 3 (1994) p.p.186-196
- [153] Scannell W, Sohanchpurwala A, Powers R, Hartt, W. “Cathodic protection of prestressed concrete bridge piles in a marine environment”. *Corrosion* 94, No. 305. Houston, TX: Nace 1994.
- [154] Enos, D., Williams, A. and Scully, J. “Long term effects of cathodic protection on pre-stressed concrete structures”. *Corrosion* 94 No. 307. Houston, TX: Nace 1994.
- [155] Hu, R., Manolatos, P., Jerome M., Meyer, M. and Galland, J. “Hydrogen absorption by catodically protected underground steel piping in thiosulfate containing media”. *Corrosion Science* 40, No. 45 (1998) p.p. 619-629
- [156] Andrade C, Soler L, Alonso C, Nóvoa RX, Keddam M “The importance of geometrical considerations in the measurement of steel corrosion in concrete by means of AC impedance” *Corrosion Science* 37 (1995) p.p. 2013–23

- [157] Feliú V, González JA, Andrade C, Feliú S “Equivalent circuit for modeling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions” *Corrosion Science* 40 (1998) p.p. 975–93.
- [158] Montemor MF, Cunha MP, Ferreira MG, Simões AM “Corrosion behavior of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides” *Cement & Concrete Composites* 24 (2002) p.p.45–53
- [159] Poupard O, Aït-Mokhtar A, Dumargue P “Corrosion by chlorides in reinforced concrete: determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy” *Cement and Concrete Research* 34(2004) p.p.991–1000
- [160] Wenger F, Galland J “Analysis of local corrosion of large metallic structures or reinforced concrete structures by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)” *Electrochimical Acta* 35(1990) p.p.1573–1578.
- [161] Fedrizzi L, Azzolini F, Bonora PL. “The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways’ concrete structures contaminated by chlorides” *Cement and Concrete Research* 35 (2005) p.p. 551–561
- [162] Andrade C, Keddam M, Nóvoa XR, Pérez MC, Rangel CM, Takenouti H. “Electrochemical behavior of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry” *Electrochimical Acta* 46 (2001) p.p. 3905–3912
- [163] Sagüés AA, Pech-Canul MA, Shahid Al-Mansur AKM “Corrosion macrocell behavior of reinforcing steel in partially submerged concrete columns” *Corrosion Science* 45 (2003) p.p. 7–32.
- [164] Sagues AA, Kranc SC, Moreno EI. The time-domain response of a corroding system with constant phase angle interfacial component: application to steel in concrete. *Corrosion Science* 37 (1995) p.p. 1097–1113
- [165] Mendoza J. Durán R. y Genésca J. “Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión” *Notas. UNAM. México.* 2006
- [166] A.M.Neville “Properties del concreto” fourth and final edition, cap 1 p.p.12
- [167] J. Bensted and P. Barnes, “Structure and performance of cement”, second edition, p.p. 353-370
- [168] Carlos Ferrer Giménez, Vicente Amigó Borrás, *Tecnología de materiales*, Publicado por Ed. Univ. Politéc. Valencia, 2003
- [169]. P.E.V. de Miranda and F.D. Fassini, *J. Mater. Sci.*, 28 (1989) 231.

-
- [170]. M.A. Zampronio, F.D. Fassini y P.E.V. de Miranda, Surface and Coatings Technology, Vol. 70, pp. 203,(1995).
- [171] Hanifi Binicia, Ismail H. Cagatayb, Tahir Shahc, Selim Kapurd, “Mineralogy of Plain Portland and Blended Cement Pastes”. Building and Environment 2008;43:1318-1325
- [172] Stern M, Geary AL. “Electrochemical polarization, No. 1 theoretical analysis of the shape of polarization curves” Journal Electrochemical Society 104 No 1(1957) p.p 56
- [173] Andrade C, Gonzalez JA “Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarisation resistance measurements” Werkst Korros 29(1978) p.p. 515–519
- [174] Flis J, Sabol S, Pickering HW, Sehgal A, Osseo-Asare K, Cady PD. “Electrochemical measurements on concrete bridges for evaluation of reinforcement corrosion rates” Corrosion 49 No 7 (1993) p.p.601–613
- [175] Bjegovic D, Miksic BA, Stehly RD “Test protocols for migrating corrosion inhibitors (MCI) in reinforced concrete” Mater Corrosion 51(2000) p.p 444–452
- [176] Morris W, Vico A, Vazquez M, De Sanchez SR “Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements” Corrosion Science 44 (2002) p.p. 81–99.
- [177] Pech-Canul MA, Castro P “Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere” Cement and Concrete Research 32 (2002) p.p.491–498
- [178] Dean SW. Electrochemical methods of corrosion testing “Electrochemical techniques for corrosion” Houston: National Association of Corrosion Engineers; 1977 p.p. 52–60.
- [179]. Sagües A “Critical Issues in Electrochemical Corrosion Measurement Techniques for Steel in Concrete”. The NACE Annual Conference and Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1991, paper 141
- [180] Red DURAR “Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado” CYTED Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Río de Janeiro (1997)