

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL CARBOXILATO DE AMINA COMO
INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS
DE HORMIGÓN ARMADO (*)

Por Ing. Jorge Julián Peña Estrella

Director

Dr. Gustavo S. Duffó

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y
Tecnología de Materiales*

República Argentina

2022

A mi papi Jorge y a mi mami Oli.

A Vane.

A mis hijos Doménica, Andrea, Julián y Micaela.

AGRADECIMIENTOS

A la República Argentina, al alma mater UNSAM, CNEA e Instituto Sábato por acogerme con calidez y permitir ser un hijo más en esta noble tierra hermana.

Al Dr. Gustavo Duffó por brindarme su confianza a la distancia, apoyo incondicional, y su gran aporte al emprendimiento pues las metas y logros se hacen realidad.

Al Dr. Ricardo Carranza, Director del Postgrado del Instituto Sábato por llevar adelante tan prestigioso programa a niveles internacionales. A mis maestros que me prodigaron su sabiduría y conocimiento.

A la dulzura que irradia nuestra querida Dra. Alicia, que honor conocerla y haber sido su alumno.

A mi país Ecuador y a mi noble universidad ESPOL a la que le debo todo lo que he logrado en el largo camino de la vida. Al Dr. Andrés y Dra. Cecilia por su apoyo a esta gestión.

Al Centro Técnico del Hormigón del Ecuador, Dr. Hugo Eguez, por su apoyo con la infraestructura, logística y orientación en la fase de preparación de probetas y ensayos preliminares.

A ti Vane, por ser mi compañera por siempre. Que días tan lindos compartimos juntos en las aulas de CNEA y con nuestros hijos en tierras lejanas de casa, que experiencia tan hermosa.

RESUMEN

Ecuador, con algo más de 17,5 millones de habitantes (Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2020)⁽¹⁾, es un país que tiene un alto crecimiento demográfico en la región, con una industria de la construcción que busca fortalecerse; de ahí el interés por incursionar en técnicas y empleo de nuevos materiales que coadyuven a mejorar la calidad y durabilidad del hormigón en obras de infraestructura en el país.

El estudio que se pone en consideración evalúa durante un año la efectividad de un inhibidor de corrosión denominado como MCI, que por sus siglas en inglés significa Migratory Corrosion Inhibitor, formulado con "Carboxilato de Amina", el mismo que fue empleado como agregado durante la fase de construcción de muestras de hormigón con cemento Portland Tipo II, para estudiar el comportamiento frente a la corrosión de la armadura de acero de refuerzo ASTM-A615 G60, NTE INEN 102 grado A42 en norma ecuatoriana. La técnica cinética de suministrar corriente al sistema en forma Galvanostática fue empleada para obtener la resistencia por polarización lineal (RPL), la misma que es de carácter electroquímico, y así evaluar el comportamiento frente a la corrosión de las barras de acero de refuerzo bajo la influencia del inhibidor.

Se presenta una breve descripción de los mecanismos frecuentes de la corrosión en el hormigón y se analizan diversos tipos de inhibidores de corrosión tanto convencionales como modernos, relacionándolos con las técnicas electroquímicas para evaluar la velocidad de corrosión.

En la parte experimental, se construyeron testigos de hormigón, para múltiples ensayos: resistencia a la compresión, resistividad eléctrica, procesos de difusión de iones cloruros

en cámara de inmersión en agua al 3,5% NaCl y en cámara de CO₂ para evidenciar fenómenos de carbonatación.

Con el control de estas variables, se procedió con el análisis y evaluación del desempeño del inhibidor para posteriormente extrapolarlo a condiciones reales en términos de integridad y durabilidad de acuerdo al modelo de vida útil dado por Tuutti.

Finalmente, teniendo como objetivo fundamental la evaluación del inhibidor MCI, fue notorio y determinante apreciar en los resultados el efecto positivo que se tuvo con la inclusión del inhibidor ante la velocidad de corrosión a partir de los 150 días de exposición respecto a los 368 días que duró la experimentación en general.

ABSTRACT

Ecuador with over 17,5 million inhabitants, (Instituto Nacional de Estadística y Censos del Ecuador, 2020) ⁽¹⁾, is a country that has an increasing population growth and therefore a strong impetus and development of the construction industry. Hence the interest in the employment of new techniques and materials that contribute to improve the quality and durability of concrete in the infrastructure work of the region.

The following study evaluated for a year the effectiveness of a latest generation corrosion inhibitor called MCI that mean Migratory Corrosion Inhibitor), formulated with "Amine Carboxylate", an aggregate which was used during the construction phase of concrete samples with Type II Portland Cement in order to study the corrosion behavior of ASTM-A615 G60 reinforcing Steel armor in NTE INEN 102 grade A42 Ecuadorian standard. The kinetic technique of galvanostatic current injection was used to obtain resistance by linear polarization (RPL), which is of an electrochemical nature, and thus evaluate the corrosion behavior of reinforcing steel bars under the influence of inhibitor.

A brief description of the frequent mechanisms of corrosion in concrete is presented and various types of corrosion inhibitors, both conventional and modern, are analyzed, relating them to electrochemical techniques to evaluate the corrosion rate.

In the experimental part, concrete probes were constructed for multiple tests: compression resistance, electric resistivity, diffusion processes of chloride ions in chamber of immersion in water to 3,5%, NaCl and in chamber of CO₂ to evidence carbonation phenomena.

With control of these variables, it was proceeded with the analysis and evaluation of the inhibitor performance to later extrapolating it to real conditions in terms of integrity and durability according to the model given by Tuutti.

Finally, having as a fundamental objective the evaluation of the MCI inhibitor, it was notorious and decisive to appreciate in the results the positive effect that had with the inclusion of the inhibitor on the corrosion rate from 150 days of exposure compared to the 368 days that experimentation in general lasted.

PROYECTOS MARCO

- Estudio de la degradación de barreras ingenieriles en repositorios de residuos nucleares. PICT/2005 32069 director Dr. Ricardo M. Carranza. Diciembre/2006 a diciembre/2009 (\$ 279.312.-)
- Nuevos materiales para el ciclo del combustible nuclear. Subsidio Universidad Nacional de San Martín. PROG07A/1. Director Gustavo S. Duffó. Febrero 2009/abril 2014. (\$ 270.000.-)
- Durabilidad de barreras ingenieriles en repositorios de residuos nucleares PICT/2008 A-2216. Director Dr. Gustavo Duffó. Agosto/2011 a Julio/2014 (\$ 245.900.-)
- Evaluación, modelado del comportamiento y selección de materiales para contenedores de residuos radioactivos y componentes de reactores nucleares. PICT/2016 -0082. Director Dr. Gustavo S. Duffó 2017/2020 (\$ 950.000.-)

CONTENIDO

EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL CARBOXILATO DE AMINA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO (*)	1
CAPÍTULO I	1
LA CORROSIÓN EN LAS ARMADURAS DE HORMIGÓN ARMADO Y EL USO DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN	1
1.1 Breve descripción de la industria del cemento y hormigón.	2
1.2 El cemento Portland.	5
1.3 Durabilidad del hormigón.	7
1.3.1 La corrosión en el hormigón.	9
1.3.1.1 Contaminación con cloruros.	13
1.3.1.2 Contaminación por carbonatación.	16
1.3.2 Modelo de vida útil del hormigón de Tuutti.	19
1.4 Los inhibidores de corrosión y su influencia en la conservación de estructuras en hormigón armado. ...	23
1.4.1. Inhibidores convencionales.	27
CAPÍTULO II	33
ELABORACION DE PROCEDIMIENTOS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
2.1 Fabricación de las probetas.	34
2.2 Asignación de probetas de ensayo.	37
2.2.1 Probetas cilíndricas.	37
2.2.2 Probetas cúbicas.	40
2.3 Medios de exposición.	40
2.4 Técnicas y procedimientos de ensayo.	45
2.4.1 Resistencia a la compresión.	45
2.4.2 Determinación de la resistividad eléctrica del hormigón.	46
2.4.2.1 Procedimiento para obtener el factor de celda	52
2.4.3 Determinación del potencial de corrosión.	54
2.4.4 Determinación de la velocidad de corrosión.	57
2.4.5 Ensayos de difusión.	72
2.4.5.1 Difusión de dióxido de carbono.	73

2.4.5.2 Difusión de iones cloruro.	79
CAPÍTULO III.....	85
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	85
3.1 Resistencia a la compresión de cilindros de hormigón. .	85
3.2 Mediciones de resistividad eléctrica.	87
3.3 Mediciones de potenciales de corrosión.	93
3.4 Resultados de ensayos de la velocidad de corrosión. ...	99
3.5 Ensayos de difusión de contaminantes	105
3.5.1 Difusión de CO ₂	105
3.5.2 Difusión de cloruros.	109
3.6 Modelo de vida útil de Tuutti.	114
3.6.1 Carbonatación.	115
3.6.2 Iones cloruro.	117
CAPITULO IV.....	119
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	119
4.1 Conclusiones.....	119
4.2 Recomendaciones.....	121
BIBLIOGRAFÍA.....	123

CAPÍTULO I

LA CORROSIÓN EN LAS ARMADURAS DE HORMIGÓN ARMADO Y EL USO DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Debido a su versatilidad, bajo costo y alta resistencia, el hormigón es el material utilizado para la construcción de edificaciones, plintos, columnas, vigas y riostras se fabrican con hormigón armado; el cual es un material formado por la combinación de cemento, agua, arena y piedra, y la armadura de acero. De su combinación, se consigue un material que reúne alta resistencia a la compresión del cemento y alta resistencia a la tracción del acero.

Cuando el acero se encuentra embebido en el hormigón se encuentra normalmente en un estado pasivo frente a la acción de la corrosión, debido a una delgada capa de óxidos de hierro que se forma sobre la superficie de las armaduras que le permite permanecer estable dada la alta alcalinidad conferida por el hormigón, evitando así que el metal se corroa ⁽²⁾.

Suele ocurrir que, con el tiempo, esta capa protectora sea destruida por la presencia de agentes corrosivos provenientes de su entorno, como por ejemplo los cloruros en ambientes marinos o por la carbonatación que se produce al penetrar CO_2 del aire de la atmósfera en el hormigón y reducir notablemente su alcalinidad, es decir, se produce la despasivación de la armadura.

Después de iniciada la degradación de la capa protectora, los procesos electroquímicos de corrosión pueden continuar hasta el deterioro total de las armaduras en el hormigón. Esta degradación puede evitarse o retrasarse agregando inhibidores de corrosión como aditivo en el hormigón. Según ISO 8044:2020⁽³⁾, los inhibidores se definen como: "Sustancia química que cuando está

presente en el sistema de corrosión en una concentración adecuada disminuye la velocidad de corrosión, sin cambiar significativamente la concentración de ningún agente corrosivo". Dependiendo del mecanismo por el cual interactúa sobre la reacción de corrosión, se los pueden clasificar como anódicos, catódicos o mixtos ⁽⁴⁾.

En el presente capítulo, se introducen algunos conceptos de los inhibidores que se emplean en la actualidad y que tienen la finalidad de incrementar la durabilidad de los hormigones, en particular los denominados inhibidores migratorios de corrosión, MCI ⁽⁵⁾ por sus siglas en inglés, los que fueron desarrollados para proteger a las armaduras de acero y formulados a base de carboxilato de amina, considerados como de última generación. Su efectividad se produce porque pueden actuar como anódicos, catódicos o mixtos.

1.1 Breve descripción de la industria del cemento y hormigón.

Es interesante conocer cómo el hombre lleva más de 10 mil años tratando de mejorar su entorno y su hábitat en la naturaleza, a pesar de la tendencia de los materiales de volver a su estado de mínima energía y reposo, concepto básico de la termodinámica electroquímica.

Esta lucha permanente entre el hombre y la naturaleza en el tiempo ha permitido desarrollar el conocimiento para el uso de los materiales desde épocas primitivas y crecimiento sustentable, lo que es en la actualidad la construcción civil, básicamente el cemento portland y conglomerados.

Si nos remontamos a la era paleolítica inferior, 22.000 años antes de Cristo, los especialistas concluyen que las cabañas de las cuevas de Lazaret (Niza) ⁽⁶⁾, en el Pleistoceno medio (Riss III), fueron construidas con cobertura de pieles unidas entre sí

por tiras de cuero crudo y fijadas en el suelo con bloques de piedra, tipo de vivienda frecuente en la época, como el hábitat de Kostienki al norte de Francia.

Se producen entonces asentamientos dando inicio a la transformación paulatina de estos nómadas hacia el sedentarismo del hombre neolítico, donde las primeras aldeas de carácter plenamente agropecuario se desarrollaron entre 7500 y 6000 A.C.⁽⁶⁾.

En los años 7000 A.C.⁽⁶⁾, algunas de estas aldeas se protegieron con muros, como Jericó en Palestina, y los hombres de la edad de piedra ya construían sus pisos usando una mezcla compuesta principalmente por caliza, arena y grava, pudiéndose catalogar a éste como un mortero rudimentario.

Más tarde serían los egipcios, griegos y romanos quienes implementan las primeras técnicas con tratamientos térmicos dando origen a los procesos de manufactura para la obtención del cemento.

Luego de evidenciar su éxito en la construcción de sus edificaciones, las generaciones venideras se encargarían de perfeccionar la manufactura hasta la fabricación del cemento que es el material de amplio uso hasta la presente.

El descubrimiento del cemento se atribuye a Joseph Aspdin⁽⁷⁾, constructor inglés que realizó sus primeros experimentos para obtener un cemento artificial por calcinación de mezclas de caliza y arcilla; patentado en 1824.

En Italia, llegó a ser una práctica habitual durante el siglo XVI, pero el uso regular de los cementos en Gran Bretaña se

estima desde 1770 con la aparición del estucado para imitar la piedra.

A este material pulverulento, que mezclado con agua y arena se endurecía y formaba un conglomerado de color similar a las calizas de la isla de Portland, Inglaterra, se lo denominó "Cemento Portland".

En 1835 se construyó la primera casa en hormigón en Swanscombe, Kent, Inglaterra. En el año 1850, se desarrolló una técnica por parte del contratista francés⁽⁷⁾ François Coignet para reforzar estructuras reticuladas de hierro embebiéndolas en hormigón.

La industria cementera llega a Latinoamérica en la década de los 90 del siglo XIX. En 1901 se instala la primera fábrica para su manufactura en Guatemala.

En Ecuador, se construye la primera fábrica de cemento en el año 1923 cuando la empresa "Industrias y Construcciones" instaló la Planta San Eduardo en Guayaquil por parte del Ing. José Rodríguez Bonín. Este cemento de marca "Cóndor", tuvo una producción de 3000 toneladas/año (t/año), según lo indica el Ing. R. Camaniero⁽⁸⁾, en sus Notas Técnicas del Instituto Ecuatoriano del Cemento y Concreto (INECYC).

De acuerdo con registros de la Empresa Pública Cementera del Ecuador (EPCE)⁽⁹⁾, ente creado por el estado ecuatoriano en enero de 2010, se indica que nuestro país presenta una tendencia creciente en la demanda de cemento.

En efecto, durante el año 2013 el consumo del cemento en el Ecuador se incrementó a una tasa del 10%, superior al promedio registrado durante el periodo 2007 - 2012 que fue del 7%.

Para el 2013 la producción de clinker, producto de calcinación de calizas y arcillas en un horno de mezclas para fabricar cemento, alcanzó 3,2 millones t/año frente a una demanda de 4,3 millones que generaba un volumen de importación de 1 millón de toneladas.

Ya para el año 2014 en el Ecuador, con una población que superaba los 16 millones de habitantes, el consumo anual de cemento bordeó los 6,6 millones de toneladas de acuerdo con el Plan Estratégico 2014-2017 realizado por la Empresa Pública Cementera del Ecuador (EPCE) ⁽⁹⁾; lo que implica un consumo per cápita de 419 kg/habitante.

Actualmente, la industria ecuatoriana se mantiene en continuo crecimiento, con la búsqueda de nuevos yacimientos de materias primas. Según la EPCE ⁽⁹⁾ en su Plan Estratégico 2014-2017, se consideró que esta materia prima es un producto estratégico para el país, y se posiciona como cuarto sector de mayor importancia en el PIB del país.

Dada esta demanda creciente en su consumo, el estado asignó un presupuesto cerca de USD 30,2 mil millones durante el periodo del quinquenio 2013-2017, para garantizar el abastecimiento de cemento en el mercado nacional, ampliando la capacidad instalada de las cementeras nacionales y realizando estudios para una nueva planta cementera en el sector de Isimanchi.

1.2 El cemento Portland.

El cemento Portland es un tipo de cemento hidráulico compuesto de uso muy extendido, que se obtiene a partir del clinker ⁽¹⁰⁾. El clinker es un producto de calcinación de productos calcáreos y arcillosos que mezclado con el yeso constituye el cemento Portland. Está constituido por:

1. Silicato tricálcico (C_3S): Confiere su resistencia inicial e influye directamente en el calor de hidratación.
2. Silicato dicálcico (C_2S): Define la resistencia a largo plazo y no influye en el calor de hidratación.
3. Aluminato tricálcico (C_3A): Es una sustancia que acelera la reacción y produce un fuerte fraguado, fenómeno que es retrasado al añadirle yeso durante la fabricación del cemento.
4. Aluminio-Férrico Tetracálcico (C_4AF): Influye en la velocidad de hidratación y calor de hidratación.
5. Componentes menores: óxidos de magnesio, potasio, sodio, manganeso y titanio.

Según lo especificado por la norma ASTM C150/C150M-16⁽¹¹⁾, "Especificación estándar para cemento Portland", existen diez tipos de Cemento Portland, tal como se detalla en la tabla 1.

TABLA 1
CLASIFICACIÓN DE LOS CEMENTOS TIPO PORTLAND⁽¹¹⁾.

Tipo	Aplicación
I	Uso general y sin propiedades especiales.
IA	Cemento aireado para los mismos usos que el tipo I, donde el aireamiento es requerido.
II	Uso general, de moderada resistencia a sulfatos
IIA	Cemento aireado para los mismos usos que el tipo II.
II (MH)	Uso general, de moderado calor de hidratación y moderada resistencia a los sulfatos.
II (MH) A	Cemento aireado del mismo tipo del cemento II (MH), donde el aireamiento es requerido.
III	Resistencia temprana y elevado calor de hidratación.
IIIA	Cemento aireado para los mismos usos que el tipo III.
IV	Bajo calor de hidratación.
V	Alta resistencia a los sulfatos.

1.3 Durabilidad del hormigón.

En la industria de la construcción, entre los materiales que se utilizan para edificaciones, el hormigón es el más nuevo y se desarrolla a partir de la década de los años 30 del siglo pasado.

(12)

La industria de la construcción siempre estuvo preocupada por la calidad del hormigón desde su fase de preparación, por lo que es importante conocer su comportamiento frente al ambiente atmosférico y sus agentes agresivos, que lo modifican químicamente. Palabras como durabilidad, corrosión y deterioro son comunes en la actualidad, pues el principio es garantizar su durabilidad; para mantener sus propiedades originales intactas en el transcurso del tiempo.

Las estructuras de hormigón generalmente tienen una larga vida útil, pero este tiempo de vida puede verse reducido según las condiciones de trabajo a la que se encuentren expuestas, ya que el factor limitante de la durabilidad de estas estructuras es la conservación de las varillas de refuerzo dentro de las condiciones consideradas para el diseño.

Para lograr un hormigón de calidad y durabilidad, es necesario investigar todos los mecanismos de deterioro que amenazan la seguridad y estabilidad de las estructuras. La corrosión de las armaduras es una de las principales patologías de las estructuras de hormigón armado, la cual depende mucho del espesor de hormigón que las recubre.

Cuando este revestimiento de hormigón es insuficiente o es de mala calidad o su espesor es menor al nominal especificado, los agentes externos pueden penetrar hacia el interior del hormigón y producir la corrosión en las armaduras de acero.

El proceso patológico es una secuencia temporal, que tiene un origen, una evolución y presenta síntomas, lesiones⁽¹³⁾ y/o fallas. El 75% de los casos de patologías constructivas, son por errores en el diseño y falta de control en la obra y pueden ser evitadas tomando acciones preventivas. El 22% por falta de mantenimiento y el 3% por factores externos, fenómenos accidentales.

Entre los factores que provocan el deterioro del hormigón, se encuentran los siguientes:

- Agregados reactivos
- Cementos con alto porcentaje de álcalis.
- Ciclos de congelación y deshielo.
- Dióxido de carbono en el aire.
- Ácidos, sulfatos, nitratos o sustancias orgánicas en el agua de la mezcla.

A su vez, algunas de las principales causas de corrosión de la armadura son ⁽¹²⁾:

- Cloruros en los aditivos o agua empleada en la mezcla.
- Sales o álcalis en los agregados
- Cloruros en el ambiente atmosférico (rocío con sal, nieblas salinas, etc.)
- Sulfuros combinados con la humedad.
- Oxígeno.
- Espesor inadecuado del recubrimiento.
- Fisuras.
- Alta temperatura.

Un lamentable suceso que ocurrió en abril de 2016, se produjo un fuerte terremoto de magnitud 7,8 en la escala de Richter que devastó grandes regiones en la región costera al norte del Ecuador. Muchas edificaciones quedaron totalmente destruidas al punto que tuvieron que ser demolidas.

Las investigaciones llegaron a concluir que gran parte de estos hormigones fueron elaborados con arena de mar mal lavada, por lo tanto, con alta presencia de cloruros, lo que degradó consecuentemente las armaduras. Debe entenderse entonces que dichos hormigones eran de pésima calidad, baja resistencia y con armaduras en mal estado; lo cual disminuyó drásticamente su vida útil y durabilidad.

Debido a la necesidad de conservar la integridad de las varillas de refuerzo en las estructuras construidas con hormigón armado e incrementar su tiempo de servicio, se ha estudiado en los últimos años varios métodos para disminuir la velocidad de corrosión en la varilla de refuerzo.

Cualquier medida o esfuerzo que se realice para la prevención de la corrosión, aunque sea de manera parcial, puede suponer un ahorro significativo en obras, para asegurar la integridad de los usuarios y prolongar la vida útil de la infraestructura.

1.3.1 La corrosión en el hormigón.

El hormigón actúa como una protección física y química de las armaduras frente al ataque de agentes contaminantes externos como por ejemplo el cloruro en medios marinos. Se espera que el pH alcalino de la fase acuosa del hormigón favorezca la formación de óxidos insolubles que las protegen de manera efectiva formando una barrera denominada capa pasiva⁽¹⁴⁾.

Estructuras tales como edificios, puentes, muelles que han superado los 50 años de vida útil, manifiestan diversos tipos de problemas de corrosión, atribuibles en unos casos al entorno ambiental, o daños en hormigones que prematuramente han fallado por malas dosificaciones, altas relaciones agua/cemento, alta porosidad, falta de adherencia, presencia de contaminantes, entre otros.

La corrosión de las armaduras puede evidenciarse en muchas estructuras de hormigón que comienzan a requerir importantes reparaciones a los 10 o 20 años, como las mostradas en las figuras 1.1 y 1.2, y en ocasiones hasta tienen que ser reconstruidas a los pocos años de vida en servicio o eventualmente demolidas.

El fenómeno de la corrosión se desarrolla de manera invisible y lentamente en el interior de la estructura y cuando muestra signos visibles en el exterior ya existen daños graves, que obliga a realizar reparaciones con los consecuentes costos que implica su rehabilitación.

Los efectos de la corrosión de las armaduras influyen directamente sobre el acero, sobre el hormigón y sobre la adherencia en la interfase acero/hormigón.



Figura 1.1. Corrosión marina en las pilas del puente "Portete" al sur de Guayaquil, en el Estero Salado. Fuente: Autor.



Figura 1.2. Detalle de la caída del revestimiento y armaduras de acero expuestas en el puente "Portete". Fuente: Autor.

La primera etapa es la formación de un producto de corrosión voluminoso y en el acero se da una reducción de su sección, lo que implica una pérdida de la capacidad estructural del elemento o estructura como tal.

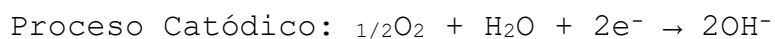
El hormigón posteriormente se fisura y se agrieta de manera progresiva hasta que empieza desprenderse debido a que los productos originados durante la corrosión del acero tienen un volumen mayor que el acero original, produciéndose un incremento de volumen que transmite tensiones de tracción al hormigón provocando su fractura y deterioro.

El acero de refuerzo en el interior de las estructuras de hormigón armado se encuentra en estado pasivo, protegido contra la corrosión. Esta capa pasiva formada en la interfase acero/hormigón, de muy pequeño espesor, en torno a los 10 nm, es esencialmente de naturaleza electroquímica ⁽¹⁴⁾, y provee una protección garantizada por la elevada alcalinidad del hormigón y por la existencia de un potencial electroquímico apropiado.

En las armaduras del hormigón, se pueden dar reacciones en las que el acero se corroe durante un proceso anódico, y simultáneamente se reduce el oxígeno procedente del aire en un proceso catódico; simplificando estas reacciones se tiene:



(Ec. 1.1)



(Ec. 1.2)

En la figura 1.3, se aprecian las reacciones que se originan en una armadura cuando está sufriendo un fenómeno de corrosión.

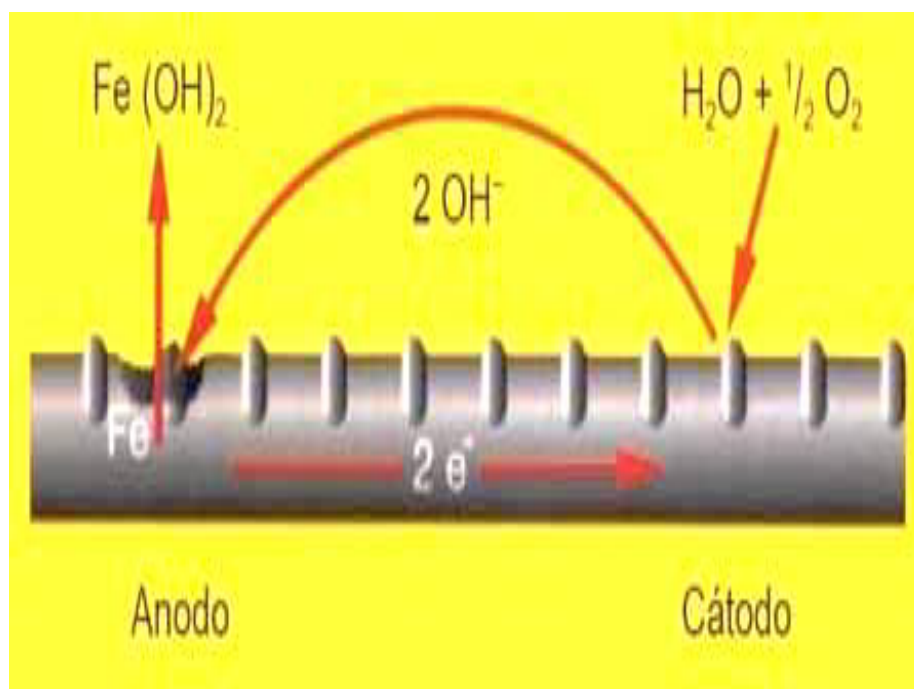


Figura 1.3. Reacción de oxidación en la región anódica y reacción de reducción en la región catódica de la armadura.

Los dos principales agentes agresivos o corrosivos que son los causantes de la despasivación de las armaduras son:

1) La presencia de iones cloruro, generalmente proveniente de atmósferas marinas.

2) La carbonatación del recubrimiento de hormigón, en zonas rurales e industriales.

Cuando hay presencia de especies despasivantes, una vez que su concentración alcanza niveles críticos en la interfase "acero/hormigón", se rompe la capa pasiva y se ataca al acero.

1.3.1.1 Contaminación con cloruros.

La corrosión en estructuras de hormigón inducida por presencia de cloruros se presenta por la cercanía a la región costera o ambiente marino. Los iones cloruros provienen del mar, y pueden desplazarse con los vientos hasta que se depositen en el hormigón⁽¹⁵⁾; no obstante, el agua de amasado con cloruros puede ser otra fuente de contaminación de impurezas del hormigón, así como aditivos que se emplean para el fraguado, lo cual aumenta el riesgo de corrosión ⁽¹⁴⁾. Esta presencia es bien conocida porque destruye localmente por picadura la película pasivante en las armaduras.

Ya se hizo constar que el hormigón debido a su constitución contiene grandes redes de poros, algunos de ellos interconectados entre sí, que pueden ser de importancia crítica relacionados con su durabilidad. La corrosión en las armaduras en muchos casos puede ser provocada por la presencia de cloruros que se puede difundir por estas redes porosas ⁽¹⁴⁾, situación que es una de las causas principales del deterioro de las estructuras de hormigón y por ende la reducción de su durabilidad.

En estructuras sumergidas en agua de mar, los poros del hormigón se saturan en el tiempo con agua salada, y los cloruros presentes difunden a través de la pared que cubre la armadura.

En las estructuras que se encuentran ubicadas en zonas costeras, pero no sumergidas, cierta cantidad del agua de mar es evaporada

por el sol y arrastrada debido a la acción de las corrientes de aire para luego ser depositada en la superficie del hormigón.

De acuerdo con el modelo de vida útil, es necesario que los iones cloruro avancen desde el exterior hasta llegar a la armadura, al llegar se acumulan hasta alcanzar una concentración crítica que trata de romper la estabilidad de la película pasiva e iniciar la corrosión ⁽¹⁵⁾.

Los iones cloruro pueden estar presentes en el hormigón de tres maneras: enlazados, adsorbidos y disueltos en el agua que se conserva en los poros ⁽¹⁵⁾, siendo perjudiciales los que se hallan disueltos o libres, pero debido a los equilibrios que presentan es posible que los adsorbidos se incorporen a la disolución y se tornen peligrosos.

Los tres casos de equilibrios que se establecen para los cloruros son los siguientes ⁽¹⁵⁾:

1. Cl^- químicamente enlazado $\leftrightarrow$ Cl^- físicamente adsorbido.
2. Cl^- físicamente adsorbido $\leftrightarrow$ Cl^- disuelto o libre.
3. Cl^- disuelto o libre $\leftrightarrow$ Cl^- químicamente enlazado.

En una fuente externa de iones cloruro, el acceso es a través de los poros del hormigón. Al avanzar al interior, por lo tanto, una cantidad reacciona, otra se adsorbe y otra fracción queda disuelta ⁽¹⁵⁾.

En una estructura sumergida en agua de mar, el mecanismo lo determina la diferencia de concentración entre el exterior y el interior del hormigón, es decir, se favorece un proceso difusivo.

En el caso de obras a la intemperie, por efecto de la humedad relativa del ambiente, se evapora una cierta cantidad de agua contenida en los poros, quedando parcialmente llenos,

favoreciendo el proceso difusivo de los iones cloruro por succión capilar.

En la ciudad de Guayaquil sucedió un caso de corrosión por cloruros que produjo serias fisuraciones en un edificio de 24 pisos perteneciente al Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAGAP), caso que fue investigado por el autor de este trabajo en el año 2010, determinándose que existían afectaciones estructurales en las columnas, vigas, losas y cisternas del subsuelo, y se optó por su demolición en el año 2014 por parte de un organismo estatal, como se aprecia en la figura 1.4.



Figura 1.4. Edificio Ministerio de Agricultura "MAGAP" durante su proceso de demolición en el año 2014. Fuente: Autor.

El edificio fue construido en el año 1978 y con solo 32 años de servicio, su durabilidad se vio comprometida por las filtraciones de aguas subterráneas de origen marino que tuvieron acceso a las armaduras. Guayaquil cuenta con varios ramales con agua de mar, formando esteros salados por su cercanía al Golfo de Guayaquil. De ahí que los terrenos son altamente agresivos con resistividades eléctricas entre 150 a 300 Ohm.cm, lo que da la pauta de la agresividad de subsuelo por presencia de cloruros.

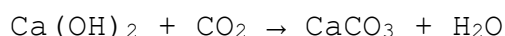
1.3.1.2 Contaminación por carbonatación.

La carbonatación es un fenómeno que produce reducción significativa del pH del hormigón, pues supone, por un lado, la transformación del hidróxido cálcico de la fase líquida intersticial de morteros y hormigones en carbonato cálcico y, por otro lado, la incorporación de CO₂ atmosférico a las fases hidratadas del cemento, para formar óxidos de Si, Al y Fe ⁽¹⁴⁾.

El hormigón sitúa a la armadura de acero en la zona de pasividad en condiciones de potencial y pH dentro del diagrama de Pourbaix con una durabilidad prácticamente ilimitada; es decir, que además de esta protección de tipo electroquímico y termodinámico, el hormigón proporciona a las armaduras una protección de carácter físico que impide la penetración por difusión de agentes agresivos externos hacia el metal.

Sin embargo, la carbonatación provoca que el nivel de pH de la solución de poros del hormigón se desplace desde su valor habitual (superior a pH=12,5), donde se conserva estable la capa pasiva formada por la acumulación de Fe(OH)₃ en la interfase acero/hormigón según se muestra en el Diagrama de Pourbaix ⁽¹⁶⁾ para el hierro (figura 1.5); hasta un valor de pH=9 donde la capa pasiva deja de ser estable permitiendo que se inicie el proceso corrosivo.

El contenido de dióxido de carbono del aire es de aproximadamente 0,03%, alcanzando valores superiores al 0,10% en atmósferas agresivas. El dióxido de carbono en la atmósfera difunde por los poros del hormigón y avanza hacia el interior de la estructura, reduciendo significativamente el pH del hormigón al reaccionar directamente con el hidróxido de calcio (u otros hidróxidos presentes) para producir carbonato de calcio, de acuerdo con la siguiente reacción:



(Ec. 1.3)

Esta zona donde el CO_2 ha penetrado desde la superficie del hormigón hasta donde el pH ha cambiado su alcalinidad se la denomina frente de carbonatación⁽¹⁵⁾; en tal sentido, siempre es de interés en la práctica conocer y determinar la velocidad de difusión o penetración del CO_2 y estimar si ha llegado al acero en la interfase con el hormigón.

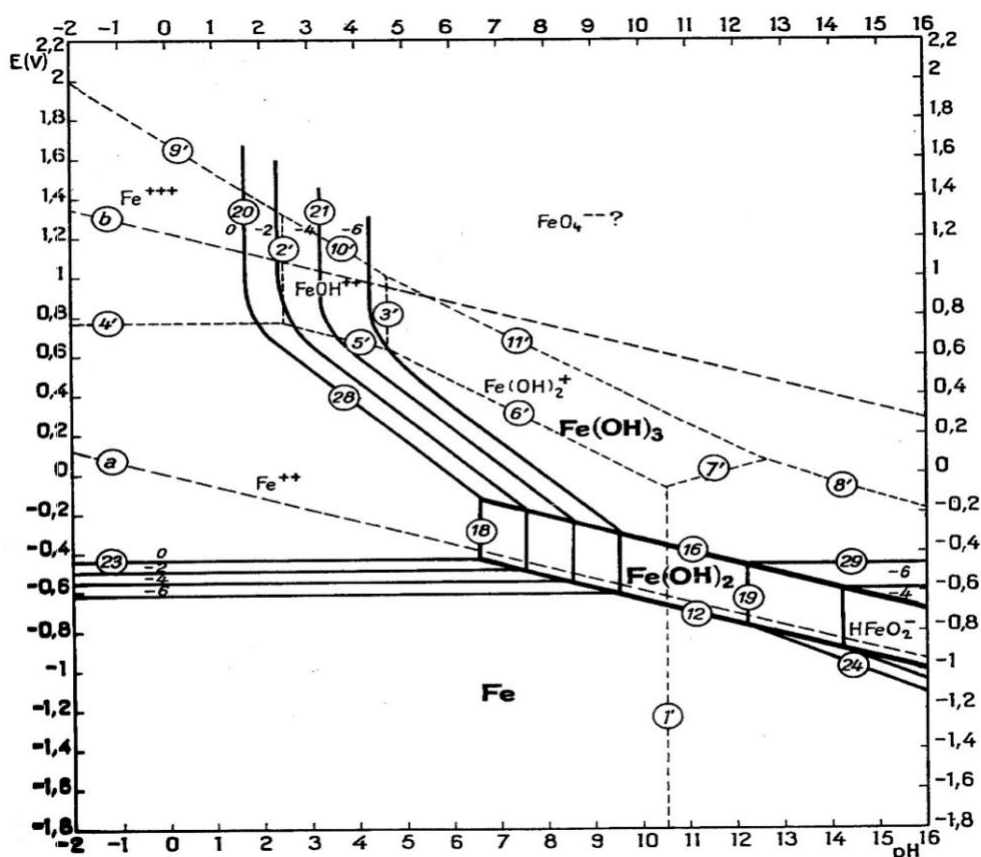


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix para el hierro. ⁽¹⁶⁾

Detrás del frente carbonatado, donde todo el hidróxido de calcio se ha agotado, el pH es de alrededor de 9 y la capa protectora pasiva pierde su estabilidad termodinámica⁽¹⁵⁾, mientras que, por delante del frente carbonatado, el pH se mantiene por encima de 12,5 y se mantiene estable el hormigón.

De esta manera, la capacidad de pasivar al acero por la solución contenida en los poros se reduce por la disminución del pH (figura 1.6). Entonces la corrosión inducida por la carbonatación tiende a proceder de manera más uniforme sobre la superficie de las barras de acero.

La velocidad de penetración dependerá del estado que tengan los poros en la red del hormigón. En la figura 1.7 se aprecia tres escenarios posibles que se pueden dar:

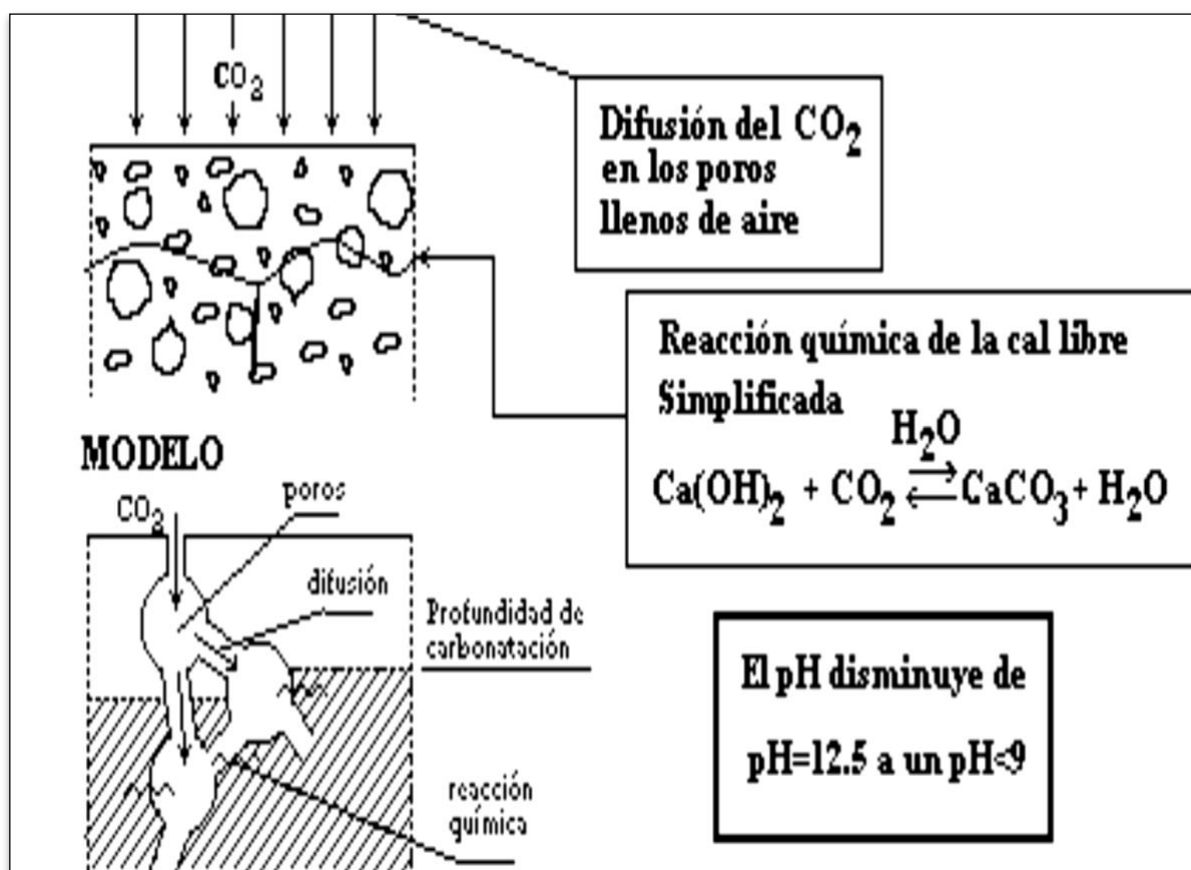


Figura 1.6. Mecanismo de difusión de CO₂ en hormigón. ⁽¹⁵⁾

1. Poro seco: sin la presencia de agua aunque el CO_2 penetre con facilidad, no hay reacción de carbonatación.
2. Poro saturado de agua: existe poca reacción del CO_2 con el agua por lo tanto, hay poca carbonatación. Por ejemplo, estructuras sumergidas.
3. Poros parcialmente con agua: el frente de carbonatación avanza a mayor profundidad hasta encontrar poros secos.

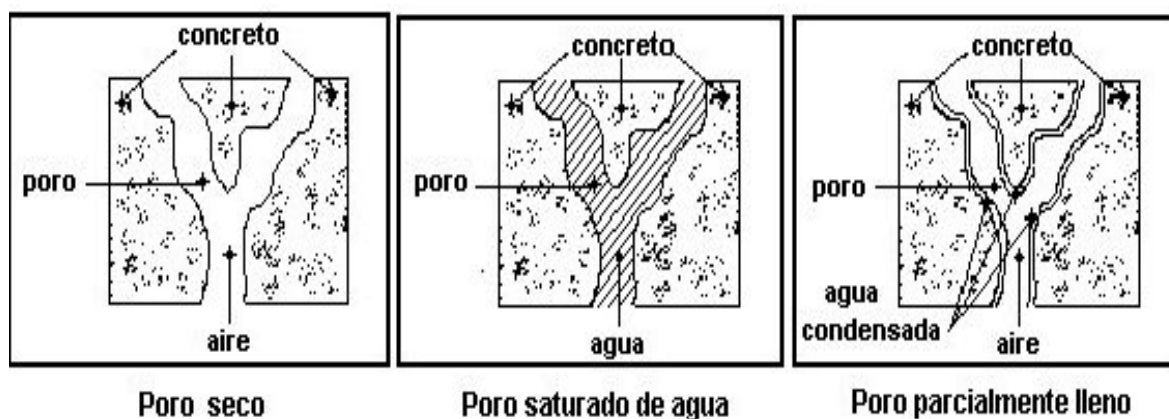


Figura 1.7. Escenarios de difusión de CO_2 en función del contenido de agua en los poros del hormigón. ⁽¹⁵⁾

1.3.2 Modelo de vida útil del hormigón de Tuutti.

Según J. A. Gonzalez ⁽¹⁴⁾, a pesar de que la predicción de la vida de una estructura de hormigón ya sea nueva o dañada por corrosión, reviste gran importancia en lo técnico - económico y social, no existe una metodología que permita el cálculo de la vida residual con un mínimo de garantías; no obstante, existen técnicas que son utilizadas para obtener alguna información sobre el estado de corrosión y velocidad de ataque que se puede producir en las armaduras y son las siguientes ⁽¹⁴⁾:

1. Mapeos de potenciales de la estructura, para estimar la probabilidad en estado activo de ataque de las armaduras.
2. Resistividad eléctrica del hormigón, que es una medida de la actividad electrolítica que pueda tener la estructura.

3. Medida de la velocidad de corrosión, que permite conocer el grado de deterioro y predecir la vida residual de la estructura.

Cuando la corrosión ocurre en el acero embebido en hormigón, el entorno más cercano al acero se ha modificado hasta el punto en que se ha contrarrestado el estado pasivo. Esto puede tener lugar localmente o en una gran parte del área de refuerzo. Normalmente se requiere un cierto período de tiempo antes de que se inicie el proceso de corrosión.

La búsqueda permanente que se plantean los técnicos ¿cuándo se inicia este proceso?, conduce inmediatamente a otra interrogante: ¿Qué fenómeno inicia el proceso?.

Un modelo ampliamente utilizado para esquematizar la vida útil de la armadura de acero embebida en hormigón es el propuesto por Kyösti Tuutti ⁽¹⁷⁾, el cual se presenta en la figura 1.8. Este modelo se aplica a un hormigón homogéneo y no fisurado con refuerzo de tipo estándar.

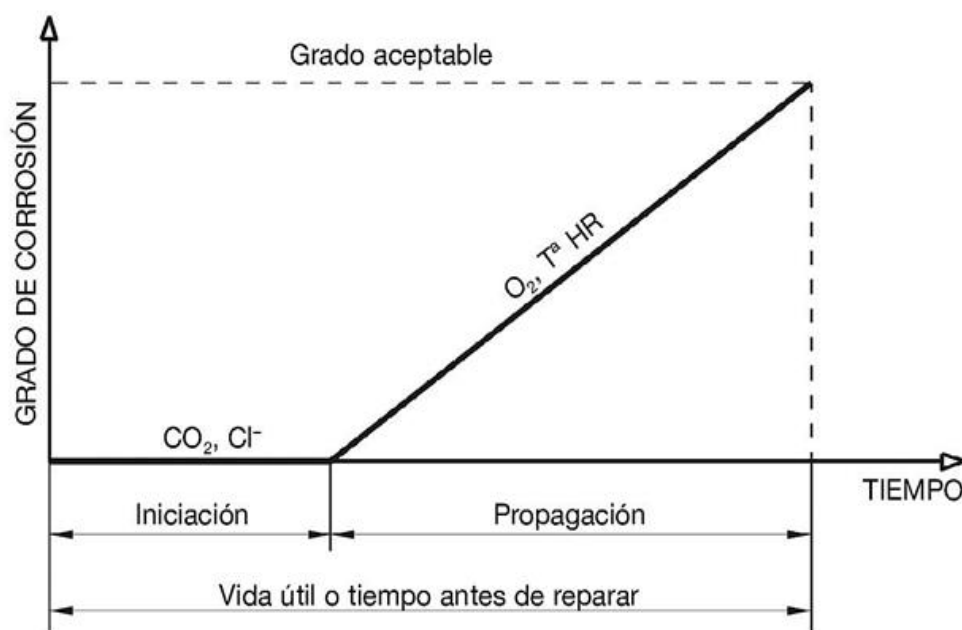


Figura 1.8. Esquema de la secuencia del proceso de corrosión en hormigón ⁽¹⁷⁾.

Este modelo indica que, desde el punto de vista de la corrosión de las armaduras, la degradación por corrosión de una estructura de hormigón se produce en dos periodos, una etapa de iniciación y una etapa de propagación, como se detalla a continuación ⁽¹⁷⁾:

Periodo de iniciación. Tiempo en que tarda los agentes agresivos en atravesar el recubrimiento, alcanzar al acero y provocar la rotura de la capa de óxido protector.

La duración del período de iniciación está determinada por la velocidad con que se transportan los agentes agresivos hasta la superficie del acero y alcanzar una concentración crítica. Durante este periodo, la penetración de especies agresivas ocurre por un proceso de difusión. En la práctica, el transporte no siempre es tan claro, sino que es una combinación de convección y difusión, y eventualmente migración y penetración por capilaridad. Un ejemplo de esto es el hecho de que el hormigón parcialmente seco puede absorber una solución de cloruro a través de la acción capilar.

En este periodo de iniciación bajo la presencia de cloruros, estos iones avanzarán desde el exterior hasta alcanzar una concentración crítica, la cual tiene la capacidad de romper la estabilidad de la película pasiva y dar inicio al proceso de corrosión. Este mecanismo de difusión es el que en definitiva interesa a los diseñadores de obras civiles y de diseño de hormigones para determinar el espesor del recubrimiento del hormigón en el caso de que sea necesario.

El transporte masivo como resultado de la difusión depende de los siguientes parámetros:

- Diferencia de concentraciones de la sustancia que difunde entre el ambiente y la inicial que existe en el material.

- Distancia de transporte, el espesor de la cubierta de hormigón.
- La permeabilidad en el hormigón de la sustancia que está ingresando.
- La capacidad del hormigón para reaccionar con la sustancia que está ingresando.
- El valor umbral, si corresponde, que se requiere para iniciar el proceso de corrosión.

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

Cuando se inicia el proceso de corrosión, comienza la etapa de propagación. De los factores que determinan la velocidad de corrosión dependerá la duración de esta etapa y se incrementará en función de la agresividad del medio, perdiéndose la resistencia estructural del hormigón.

Con el empleo de inhibidores, lo que se trata es de prolongar el tiempo de vida útil de estructuras construidas en hormigón, procurando que el periodo de iniciación de la corrosión sea prolongado y que la pendiente de propagación de la corrosión sea menor al compararla con la pendiente de propagación sin protección, acorde al esquema de la figura 1.9.

En la siguiente sección, se hace una descripción de los inhibidores que se emplean en el sector de la construcción.

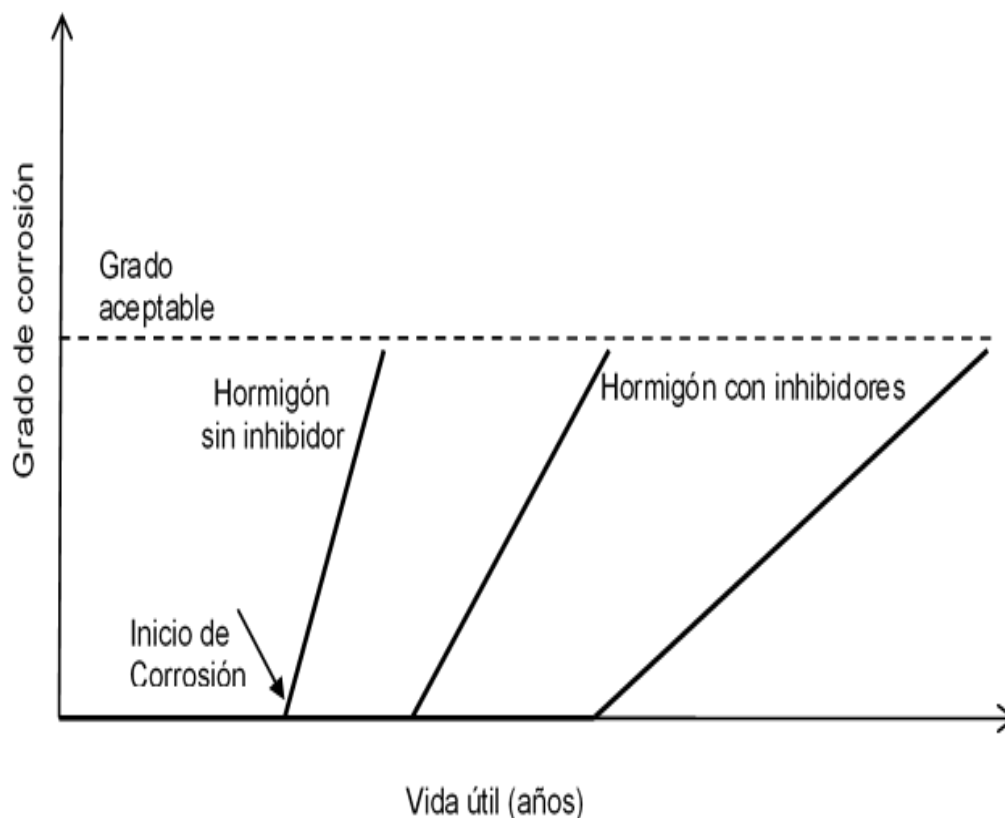


Figura 1.9. Secuencia del proceso de corrosión en hormigón y cambios esperados con el uso de inhibidores de corrosión.

1.4 Los inhibidores de corrosión y su influencia en la conservación de estructuras en hormigón armado.

Los inhibidores de corrosión pertenecen al grupo de aditivos o componentes de naturaleza orgánica o inorgánica que se adicionan al conglomerante del hormigón para de esta manera modificar sus propiedades de forma controlada. En la figura 1.10, se presenta el comportamiento de un metal sin el empleo de inhibidores.

La inclusión de un inhibidor en adecuadas concentraciones dentro de un hormigón, de manera conceptual, lo que hará es disminuir la corriente que se genera en una pila de corrosión, tal como se describe más adelante en la figura 1.11.

Este método de protección, en definitiva, consiste en el empleo de sustancias que actúan sobre la superficie metálica de la

armadura reduciendo en ella la reacción anódica, catódica o ambas a la vez.

Según su mecanismo de acción, los inhibidores reducen los riesgos de corrosión de las armaduras de refuerzo a través de:

1. Formación de capas con efecto de barrera,
2. Pasivación por oxidación de la superficie
3. Influencia del ambiente en contacto con el metal.

De acuerdo con su intervención en el mecanismo de la corrosión, existen tres tipos principales de inhibidores, que dependen de los tipos de reacciones con las que actúan ⁽¹⁹⁾:

1) **Inhibidores anódicos.** Tienden a aumentar la polarización del ánodo mediante la formación de una capa pasiva de productos de corrosión, aunque el efecto inicial es despolarizador, de ahí que suelen llamarse pasivantes o pasivadores ⁽²⁰⁾.

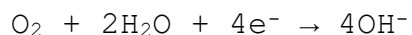
Suelen ser aniones oxidantes y no oxidantes que contienen oxígeno, favoreciendo la formación de una película de óxido de hierro denominado maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que pasiva la superficie del metal, haciendo efecto de pantalla sobre las zonas anódicas ⁽¹⁹⁾. Su desventaja es que, al ser oxidantes, pueden ser peligrosos a concentraciones insuficientes, puesto que incrementan el proceso corrosivo sin llegar a formar una capa pasiva.

La cantidad óptima de inhibidor depende fundamentalmente de dos factores:

- a) Facilidad de acceso de oxígeno al metal.
- b) Presencia de iones despasivantes, como los cloruros.

El oxígeno, ejerce una doble acción, porque actúa como un auténtico inhibidor anódico ya que favorece la formación de una

película de óxido sobre la armadura y, por otro lado, al reducirse en disoluciones neutras o alcalinas, da lugar a la siguiente reacción catódica:



(Ec. 1.4)

Se pueden citar inhibidores anódicos para el acero ⁽¹⁹⁾ a los nitritos, cromatos, fosfatos, carbonatos, molibdatos, silicatos, benzoatos.

2) **Inhibidores catódicos.** Actúan aumentando la polarización del cátodo, dificultando o anulando el proceso catódico, por alguno de los siguientes mecanismos ⁽¹⁹⁾:

- Dificultan la descarga de los iones H^+ en medio ácido, o del hidróxido en medio básico. Actúan así las sales de arsénico, antimonio, bismuto y estaño.
- Disminuyen el área catódica por formación de precipitados insolubles sobre ella. Los bicarbonatos en medios alcalinos y en general las sales de calcio, magnesio y zinc, actúan de esta manera.

En la figura 1.10, se presenta el comportamiento de un inhibidor del tipo catódico (lado izquierdo) y de un inhibidor del tipo anódico (lado derecho). Como se puede apreciar en dicha figura, en los dos escenarios se produce una reducción de la intensidad de corriente de corrosión; esto es evidente, si comparamos con las pendientes que se generan en un proceso de corrosión descrito en la figura 1.11. Se puede apreciar el efecto del desplazamiento de las curvas, en las cuales hay reducción de la corriente de corrosión con el efecto de los inhibidores.

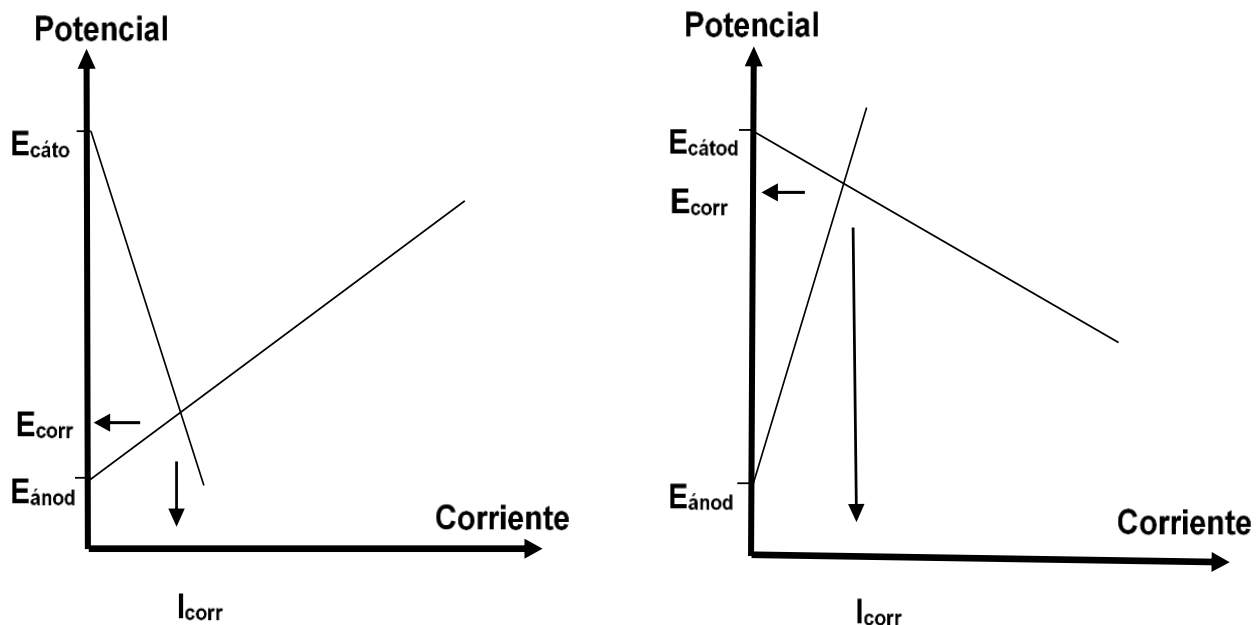


Figura 1.10. Efecto de inhibidores para reducir corriente de corrosión en curvas catódicas y curvas anódicas. (18)

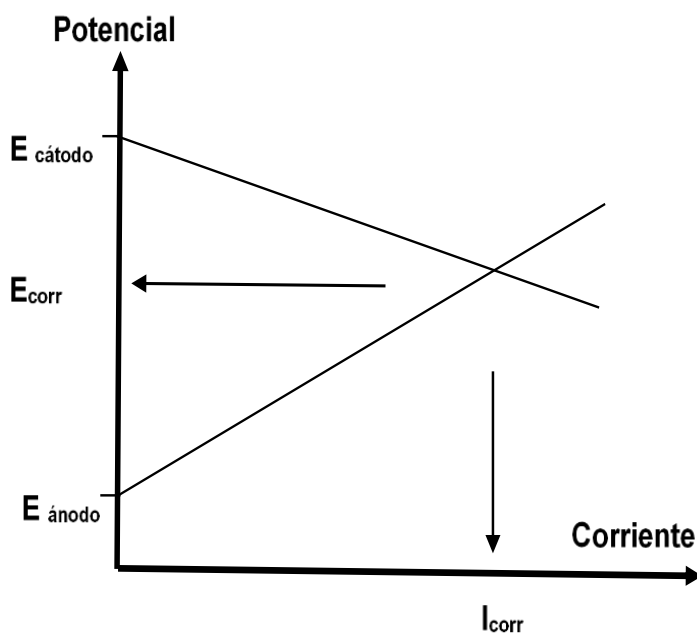


Figura 1.11. Corriente de corrosión y potencial de corrosión en curvas anódicas y catódicas. (18)

3) **Inhibidores mixtos.** Son aquellos que simultáneamente pueden actuar como anódicos por formación de películas altamente protectoras sobre el acero, y como inhibidores catódicos. A este grupo pertenecen las polifosfatos.

1.4.1. Inhibidores convencionales.

Estos inhibidores tienen como ventaja su fácil empleo porque se añaden al agua de amasado. Sin embargo, su efectividad es discutible contra el ataque por cloruros y carbonatación, pues presentan resultados contrapuestos.

Existen sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas que han sido ensayadas como inhibidores, basados en nitrito de calcio (CNI), y otros como el glicerofosfato de sodio, dicromato de potasio, cloruro de estaño, fluoro fosfato de sodio, cromatos de zinc o plomo, hipofosfito de calcio, benzoato de sodio, aminoalcoholes, nitrito de sodio y nitrito de calcio, siendo generalmente los nitritos los que se añaden al amasado del hormigón como aditivos⁽²¹⁾.

Para alcanzar mayor efectividad de protección contra la corrosión, se puede incorporar un agente químico inhibidor de la corrosión como el nitrito de calcio (CNI) que es del tipo anódico inorgánico, cuya presencia permite la formación maghemita (mencionada en 1.4, inhibidores anódicos) y a la par magnetita, un óxido bastante adherente que puede preservar a la armadura en potenciales con bajo riesgo de daño⁽²²⁾.

Los inhibidores CNI, minimizan la reacción anódica del metal de refuerzo promovida por los iones cloruros, en el supuesto de estructuras expuestas a ambientes marinos; no obstante, el estado pasivo se puede ver afectada por la pérdida del pH alcalino⁽²²⁾.

Se postula que el inhibidor de CNI mejora significativamente la resistencia a la corrosión de las armaduras de acero en el hormigón⁽²²⁾, con valores de relación agua/cemento (a/c) por debajo de 0,5; no obstante, algunas investigaciones indicaron el

desempeño aparentemente pobre para prevenir la corrosión de las armaduras de acero.

P. Montes-García ⁽²²⁾, refieren en su artículo a Nmai y Mc Donald (1999), quienes informaron que el CNI parece no ser efectivo para prevenir la corrosión, a menos que se agregue una alta cantidad en el amasado.

En dicho artículo, se menciona que el CNI parece no ser efectivo para disminuir la corrosión en muestras que tienen relación de agua cemento a/c 0,4 para diferentes condiciones de agrietamiento, considerando la eficacia del CNI en losas de hormigón sometidas a un ambiente natural marino.

El CNI retrasa la corrosión en hormigón no agrietado; sin embargo, esta situación no tiene un buen efecto en muestras pre agrietadas; a menos que se agregue una gran cantidad en la mezcla, por sobre 25 l/m³ de CNI.

R. Venegas ⁽²³⁾, en un artículo de inhibidores de la corrosión de acero en hormigón armado en ambiente marino, pone de manifiesto que es necesario investigar la acción de los inhibidores y en consideración otros elementos que sean capaces de retrasar el ingreso de agentes agresivos, y que permiten reforzar la capa pasivante de óxidos sobre las armaduras.

Indica que se ha demostrado que el uso de micro sílice es efectivo como retardante de la corrosión, basándose en que su mecanismo de acción es la reducción de diámetro del poro alcanzado en el hormigón y la interconectividad entre sí, con lo que la armadura quedaría más protegida.

1.4.2. Inhibidores de última generación.

Existen otros tipos de inhibidores, en fase de vapor (Vapor phase Corrosion Inhibitors) y tipo migratorios (Migrating Corrosion Inhibitors); VCI y MCI respectivamente, por sus acrónimos en inglés que son considerados de última generación.

El inhibidor de corrosión VCI es la denominación con que se identifica para el grupo de inhibidores llamados en fase de vapor. Su modo de aplicación es sencillo, en el cual se emplea un dispositivo portador del VCI que desprende un vapor al interior de un área

Los inhibidores de corrosión migratorios (MCI) son productos generalmente basados en la química del aminocarboxilato y del aminoalcohol, que son del tipo mixto, dado que interfieren las reacciones anódica y catódica.

Bajo condiciones normales presentan fase de vapor que es controlada por la estructura del compuesto. El vapor protector de estos inhibidores se expande a través de los poros, hasta que se alcanza el equilibrio de su presión de vapor, y en ese momento condensa dando lugar a una reacción de adsorción sobre la armadura, formando un efecto de barrera que evita que iones agresivos y contaminantes entren en contacto con el acero. La presión de vapor oscila entre 10^{-3} a 10^{-5} mm Hg ⁽²⁴⁾.

Estos inhibidores son químicamente similares a los tradicionales; no obstante, los inhibidores MCI son de tipo mixto (anódicos y catódicos).

La amina, se puede añadir al hormigón de varias formas, como se detalla a continuación:

- Como aditivo durante la mezcla de un hormigón nuevo. Se utilizan en construcciones civiles nuevas con el fin de

obtener una alta durabilidad, generalmente diluyéndolo en el agua durante el amasado del hormigón o de manera directa durante el mezclado previo al hormigonado de las vigas, riostras, columnas y demás.

- Sobre la superficie de una estructura existente.
- Durante reparaciones inyectándolo en fisuras. Se utiliza en reparaciones que se encuentran prestando servicio, aplicando el inhibidor en el mortero de reparación, desde el cual sus moléculas se difunden a través del hormigón viejo penetrándolo, permitiendo que se forme la capa pasivadora sobre el metal de refuerzo.
- Empleando geles por mecanismos de difusión al interior.

Los inhibidores MCI, entre las tecnologías comerciales disponibles hoy en día, muestran versatilidad en su uso como aditivos, tratamientos superficiales y para programas de rehabilitación. Fueron entonces desarrollados para proteger la armadura embebida en el hormigón y se basa en la química del carboxilato de amina que es uno de los más efectivos porque interactúan sobre las reacciones anódicas y catódicas simultáneamente ⁽²⁵⁾. Estos inhibidores presentan múltiples ventajas:

- Dosificación constante sin importar el tipo de hormigón a formularse o cemento utilizado.
- No requiere corrección de la relación agua/cemento.
- No causa mayores modificaciones en las propiedades físicas del hormigón ni durante ni luego del fraguado.

Las características principales del carboxilato de amina son: apariencia de polvo blanco y rango del pH: 11,5 a 13,0 (al 1% en solución).

Los MCI poseen la habilidad de difundir a través del hormigón, como líquido durante su fraguado y como vapor luego que este ya

se haya endurecido, pues son compuestos orgánicos que forman una película mono molecular entre el metal y el agua⁽²⁵⁾.

En el caso de películas que forman aminas, un extremo de la molécula es hidrofílica y el otro es hidrofóbico, estas moléculas se organizan paralelas entre sí y perpendiculares a la armadura formando el efecto de barrera y protege del ataque de los cloruros en medios marinos.

Esta difusión del inhibidor a través de la estructura capilar del hormigón está regida por las leyes de Fick, trasladándose desde las partes de mayor concentración hasta las partes de concentración menor.

Una vez que las moléculas entran en contacto con la superficie de la varilla de refuerzo, sufren una atracción iónica hacia el acero que provoca la formación de una capa protectora que inhibe el ataque provocado por la carbonatación o la contaminación con cloruros.

El desarrollo de este trabajo se realizó en la ciudad de Guayaquil considerada de mayor desarrollo social y económico del Ecuador, que cuenta con 2'723.665 de habitantes de acuerdo con los datos registrados en el año 2020 por el Instituto Nacional de Estadística y Censos (INEC)⁽¹⁾.

Actualmente, el sector de la construcción registra un alto crecimiento en el país con modernos edificios y grandes obras de infraestructura y se pretende dar a conocer el uso de inhibidores para mejorar la durabilidad de estas estructuras. Guayaquil en particular, está caracterizada por su posición costera en la región del litoral ecuatoriano, ubicada entre el río Guayas y sus afluentes Babahoyo y Daule para posteriormente desembocar al mar y rodeada de ramales de agua de mar y esteros salados provenientes del océano, de ahí el interés de esta investigación

por el efecto que podría tener la salinidad en el margen costero del país.

Dado estos antecedentes, en el presente trabajo se evaluó el desempeño de un inhibidor de corrosión incorporado en probetas de hormigón construidas con cemento Portland tipo II, de amplio empleo en el mercado ecuatoriano.

Los ensayos que se realizaron durante la parte experimental estuvieron orientados a determinar la velocidad de corrosión de las armaduras; para el efecto, se empleó el método galvanostático dentro del concepto de resistencia a la polarización lineal (RPL).

Se aplicó una pequeña perturbación de corriente para producir un ligero cambio en el potencial de la armadura respecto a su potencial natural; con la finalidad de evaluar el desempeño del carboxilato de amina en la velocidad de corrosión y vida útil de las probetas de ensayo.

Adicionalmente, se realizaron ensayos paralelos que permitieron conocer la influencia de agentes externos, que fueron incorporados en las probetas de hormigón para acelerar su proceso de degradación, ya sea por contaminación de cloruros simulando presencia de ambientes marinos y ensayos acelerados en cámaras de difusión de CO_2 al interior del hormigón.

CAPÍTULO II

ELABORACION DE PROCEDIMIENTOS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo, se describen los ensayos mecánicos, químicos y electroquímicos que fueron realizados para conocer el desempeño de las probetas de hormigón construidas con cemento Portland tipo II, con y sin la inclusión del inhibidor de corrosión propuesto en este trabajo, que es el carboxilato de amina.

Se tendrá en consideración factores desencadenantes de la corrosión en las armaduras ante los procesos de carbonatación y contaminación por iones cloruros, todo esto con la finalidad de evaluar los efectos que se puedan producir en las muestras de hormigón por la presencia de estos inhibidores de corrosión.

Se presentan procedimientos para cada uno de los ensayos indicados para evaluar la influencia del inhibidor de corrosión dosificado en las probetas de hormigón, considerando el entorno ambiental al que son expuestas y sus contaminantes, monitoreando la presencia de cloruros al simular inmersión en agua de mar y una atmósfera saturada en CO₂ para producir el efecto de la carbonatación.

La experimentación en sí consiste en evaluar las probetas de hormigón fabricadas a base de cemento Portland tipo II con inclusión durante su mezcla con el inhibidor comercial denominado MCI (Migratory Corrosion Inhibitor) del tipo 2006-NS, que es formulado con "Carboxilato de Amina", diferente a los inhibidores tradicionales porque no contiene nitritos.

El MCI en su presentación viene en polvo y se lo aplica al hormigón con una dosificación de 0,6 kg/m³ durante su etapa de

fabricación, el mismo que tratará de migrar hacia las armaduras para producir el efecto inhibidor.

Este tipo de inhibidor está siendo propuesto para la construcción de edificaciones y obras de infraestructura en el país y a nivel mundial.

Basados en los antecedentes, dada la naturaleza del ambiente al que estará expuesto el hormigón, sus contaminantes incidirán de manera directa en la corrosión de las armaduras y afectará su durabilidad, pues estos contaminantes agresivos para la armadura se difundirán por los poros hasta producir daños irreversibles del elemento metálico.

2.1 Fabricación de las probetas.

El trabajo inicia con la fabricación de probetas de hormigón para ser expuestas en diversos medioambientes. Las probetas fueron diseñadas y construidas en el Centro Técnico del Hormigón que es una dependencia de investigación y desarrollo de la empresa Holcim S.A., la cual brindó las facilidades requeridas para su elaboración.

Se construyeron probetas con inhibidor y sin inhibidor; con el objetivo de evaluar la incidencia del carboxilato de amina sobre la susceptibilidad a la corrosión de las armaduras en los medios que han sido considerados evaluar.

El cemento empleado en el presente estudio es el cemento Portland tipo II, que es fabricado según Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 152:2012⁽²⁶⁾, "Cemento Portland. Requisitos". En la tabla 2, se presenta la composición química del cemento Portland tipo II.

TABLA 2
COMPOSICIÓN QUÍMICA PORCENTUAL DEL CEMENTO PORTLAND TIPO II.

COMPOSICION PORCENTUAL				
C₃S	C₂S	C₃A	C₄AF	CSH₂
45%	30%	7%	12%	5%

El diseño del hormigón prevé una relación de agua/cemento de 0,42 que es lo recomendable en la actualidad para obtener hormigones de altas prestaciones con baja porosidad y alta resistencia mecánica a la compresión. En la tabla 3, se detalla los componentes empleados en la dosificación del diseño de hormigón sin inhibidor:

TABLA 3
COMPOSICION DEL HORMIGÓN SIN INHIBIDOR.

Componentes	Dosificación por m ³
Cemento Portland Tipo II	450 kg
Piedra 12,5 mm	535 kg
Árido fino	291 kg
Arena de río	791 kg
Agua	189 kg
Aditivo plastificante	1% del contenido de cemento

Para el caso de la composición del hormigón empleando inhibidor, la dosificación de los componentes es la misma de la tabla 3, adicionando 0,6 kg del inhibidor de corrosión; esto es, 0,6 kg por cada 450 kg de cemento por m³ dosificado.

Cemento. En la figura 2.1 se muestra el certificado del producto fabricado por Holcim Ecuador.

Laboratorio Planta Guayaquil				Holcim Ecuador S.A. Km 71/2 vía a la Costa Casilla:09-01-04243 Guayaquil-Ecuador		Telf.: (593-4)2671900 Fax: (593-4)2673482	
Certificado de Producto				Doc ID:	ACB0-H00-RC30		
				Revisión:	4		
Autor:	Técnico de Laboratorio	Revisó:	Coordinador de Laboratorio	Aprobó:	Coordinador de Laboratorio		
Fecha:	13-oct-2005	Fecha:	13-oct-2005	Fecha:	13-oct-2005		
Producto: Cemento Tipo II				Periodo de análisis : 01-01-08 a : 31-01-08			
Certificación							
El cemento Tipo II cumple con las especificaciones obligatorias de la NTE INEN 152 para cemento Portland tipo II. No se han especificado requisitos opcionales por el cliente.							
Información General							
Proveedor:	Holcim Ecuador			Servicio al cliente:	1-700-disensa		
Ubicación Planta:	Guayaquil			Cliente:	Todos		
Dirección:	Vía a Salinas km 18.5 Guayaquil, Ecuador						
Teléfono:	593-4-2671900						
La información que consta a continuación corresponde al promedio de los datos obtenidos en el periodo de análisis indicado (1 lotes de producción). Los datos son del cemento típico despachado por Holcim; los despachos individuales pueden variar.							
Requisitos Obligatorios según Normas							
Requisitos Químicos				Requisitos Físicos			
Propiedad	Unidad	INEN 152	Resultado	Propiedad	Unidad	INEN 152	Resultado
SiO ₂	%	20.0 mín.	21.0	Contenido aire mortero	%	12 máx.	3.6
Al ₂ O ₃	%	6.0 máx.	5.2	Blaine	m ² /kg	280 mín.	344
Fe ₂ O ₃	%	6.0 máx.	3.8	Retenido 45µm (No.325)	%	A	4.7
CaO	%	A	63.8	Expansión Autoclave	%	0.8 máx.	0.01
MgO	%	6.0 máx.	1.4	Resistencia a compresión			
SO ₃	%	3.0 máx.	2.6	1 Día	MPa	A	7.5
Pérdida por calcinación	%	3.0 máx.	0.7	3 Días	MPa	10.0 mín.	17.7
Residuo Insoluble	%	0.75 máx.	0.3	7 Días	MPa	17.0 mín.	21.5
Composición Potencial				28 Días	MPa	28.0 mín.	N/D
C3S	%	A	53	Fraguado Inicial Vicat	minutos	45-375	162
C2S	%	A	20	Fraguado Final Vicat	minutos	A	275
C3A	%	8 máx.	7				
Requisitos Opcionales según Normas							
Requisitos Químicos				Requisitos Físicos			
Propiedad	Unidad	INEN 152	Resultado	Propiedad	Unidad	INEN 152	Resultado
Alcalis equivalente	%	(B)	0.24	Falso fraguado, penetración	%	50 mín.	85.4
C3S + C3A	%	(B)	60	Resistencia compresión 28d	MPa	A	N/D
Comentarios							
Los resultados de los análisis químicos están calculados en porcentaje en peso.							
La resistencia a 28 días corresponde al promedio del mes anterior							
(A) No aplica							
(B) Límite no especificado por el cliente. Resultado de ensayo reportado solamente para información.							
(N/D) Resultado del ensayo para este periodo de producción no disponible							

Figura 2.1.- Certificado de Producto cemento tipo II. Fuente: Holcim Ecuador S.A.

Armaduras de acero. El acero estructural que se empleó en la fabricación de las probetas de ensayo fue ASTM A615-Grado 60⁽²⁷⁾, comúnmente utilizado en la construcción civil ecuatoriana. En la tabla 4, se detalla su composición química:

TABLA 4
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ARMADURA DE ACERO(27) ASTM A615 - Grado 60.

Elemento	Contenido (%)
Carbono	0,41
Manganeso	0,55
Silicio	0,084
Azufre	0,033
Cobre	0,024

Características y Propiedades:

- Acero: NTE INEN 102 Grado A42-2011⁽²⁸⁾ "Varillas corrugadas de acero al carbono laminadas en caliente para hormigón armado".
- Norma equivalente: ASTM A615/A615M-13, grado 60⁽²⁷⁾
- Esfuerzo de Fluencia: 4200 kg/cm²
- Resistencia a la Tracción: 6300 kg/cm²
- Diámetro de varilla: 10 mm
- Longitud de varilla: 10 cm

2.2 Asignación de probetas de ensayo.

Se fabricaron probetas cúbicas con insertos metálicos y probetas cilíndricas sin insertos metálicos, según el detalle que se indica a continuación.

2.2.1 Probetas cilíndricas.

Las probetas cilíndricas de hormigón fueron elaboradas y curadas bajo la norma ASTM C31/C31M-10 "Práctica normalizada para

preparación y curado de especímenes de ensayo de concreto en la obra" ⁽²⁹⁾. Los resultados de resistencia a obtener indicarían la idoneidad de la mezcla y podrían compararse con otros resultados de ensayos y especímenes normalizados.

La figura 2.2 presenta el proceso de elaboración de probetas en el Centro Técnico del Hormigón de la empresa Holcim S.A.



Figura 2.2. Fabricación de probetas en laboratorios del Centro Técnico Hormigón - HOLCIM.

Para los ensayos de resistencia mecánica y de difusión se elaboraron probetas cilíndricas, diámetro 10cm y largo 20cm.

➤ Ensayos de resistencia mecánica de hormigón: Para rotura a

los 7 días, 14 días y 28 días de elaboración de probetas; 12 probetas en total, 6 para muestras con inhibidor y 6 para muestras sin inhibidor, tal como está descrito en la tabla 5.

TABLA 5
DISTRIBUCION DE PROBETAS CILINDRICAS PARA ENSAYO DE ROTURA
DE HORMIGÓN.

TIEMPO DE CURADO (días)	TIPO DE MEZCLA	
	Probetas sin inhibidor	Probetas con inhibidor
7	2	2
14	2	2
28	2	2
TOTAL	6	6

- Ensayos para determinar la difusión vertical de cloruros: estos ensayos se realizaron en muestras que no contienen inhibidor. Se construyeron 2 probetas cilíndricas.
- Ensayos para la difusión de CO₂ en cámara de gas: se construyeron 4 probetas cilíndricas sin empleo de inhibidor.
- Ensayos en exposición a la intemperie: Se construyeron 4 probetas cilíndricas sin inhibidor.

Es importante indicar que en todas estas probetas cilíndricas que estuvieron destinadas a ensayos de difusión, no se incluyó el inhibidor de estudio, para que no interfiera en la difusividad de los contaminantes al interior de las probetas y permitir que tanto los iones cloruros como el CO₂ actúen de manera natural en los testigos que fueron preparados para estos ensayos.

2.2.2 Probetas cúbicas.

Para los ensayos de corrosión se construyeron probetas cúbicas de 10 cm de lado, con 2 insertos de varillas de acero al carbono para ser utilizadas como electrodos de trabajo, que se denominaron AX y AY, 2 varillas de acero inoxidable como contra electrodos, denominadas IX y IY, y una barra de titanio recubierta de óxidos metálicos para ser empleada como electrodo de referencia interno.

Las varillas tenían un área expuesta dentro de la probeta de 20 cm², delimitada por medio de cintas de aislamiento eléctrico.

Estas probetas fueron asignadas a los ensayos electroquímicos, incluyendo medición de potenciales de corrosión, resistividad eléctrica y resistencia a la polarización lineal de las varillas de acero al carbono, con la distribución que se detalla en la tabla 6.

TABLA 6

DISTRIBUCION DE PROBETAS CUBICAS PARA ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.

AMBIENTE DE EXPOSICIÓN	TIPO DE MEZCLA	
	Probetas sin inhibidor	Probetas con inhibidor
Carbonatación	2	2
Inmersión en Agua 3,5% NaCl.	2	2
Atmósfera urbana	2	2
TOTAL	6	6

2.3 Medios de exposición.

Atmósfera urbana. Las probetas de ensayo fueron ubicadas en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (FIMCP-ESPOL) al noroeste de la ciudad de Guayaquil, sector perimetral vía a la costa.

Se seleccionó la ESPOL en virtud que es el mismo lugar donde se realizaron los ensayos de corrosión atmosférica que el autor ejecutó como Coordinador en el marco del Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo (CYTED), proyecto denominado "Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica" (MICAT, 1990).

En esta investigación, se evaluó la velocidad de corrosión de las probetas durante 3 años de exposición a la atmósfera, así como captación de contaminantes tanto cloruros como SO_2 y tiempo de humidificación (TDH).

Esta atmósfera, corresponde a un microclima tipo rural urbano, que tiene un bajo nivel de agresividad por estar alejada de la influencia de la polución del sector industrial y marino de la ciudad, lo que es consecuente con la caracterización de la atmósfera que se obtuvo de acuerdo a la norma ISO 9223:2012 Corrosion of Metal and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification, Determination and Estimation⁽³⁰⁾, que mas adelante se describirá.

Guayaquil está categorizada como una atmósfera poco agresiva dado por su entorno y alrededores, tiene entradas de mar dentro del perímetro urbano en general; no obstante, la alta incidencia se da no es tanto por la polución sino en la tasa de humidificación anual, principalmente en la época de invierno donde las lluvias son intensas entre los meses de diciembre hasta mayo aproximadamente.

A continuación se presentan datos meteorológicos promedios de la ciudad de Guayaquil (tabla 7.A), en los que se podrá apreciar los valores altos de la humedad relativa principalmente como

para asociar esta variable con la tabla de caracterización de la atmosfera de esta ciudad en términos de agresividad (tabla 7.B).

TABLA 7.A
VARIABLES METEOROLÓGICAS DE LA CIUDAD DE GUAYAQUIL ⁽⁶³⁾

Datos Meteorológicos	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Temperatura media (°C)	24.8	25	25.3	25.3	24.7	23.6	23.1	23	23	23.3	23.7	24.6
Temperatura mín. (°C)	23	23.2	23.3	23.3	22.7	21.5	20.9	20.6	20.5	20.8	21.1	22.2
Temperatura máx. (°C)	28.1	28.1	28.5	28.6	27.9	27	26.8	27.2	27.5	27.6	28.2	28.7
Precipitación (mm)	253	390	395	323	239	155	124	89	101	73	57	122
Humedad Relativa (%)	84	87	86	85	85	85	83	81	81	80	78	79
Días lluviosos (días)	17	19	19	18	17	15	13	11	12	10	7	11
Horas de sol (horas)	5.8	5.9	6.5	6.5	5.7	5.0	4.7	4.9	4.8	4.4	5.0	6.0

Esta categorizada con un grado C2⁽³¹⁾ dentro de una escala entre C1 a C5 (de menos a más), que representa la categoría obtenida por la tasa de corrosión del acero; sin embargo, se obtuvo categoría C3 por la alta incidencia del TDH, que es el tiempo en el año en que se tiene humedades relativas superiores al 80% en la atmósfera, y una leve presencia de contaminantes tales como cloruros y SO₂.

Estas categorías están basadas de acuerdo a la norma ISO 9223:2012 Corrosion of Metal and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification, Determination and Estimation⁽³⁰⁾.

De ahí el interés y punto de partida para el estudio de la corrosión de las armaduras en diversos tipos de estructuras de hormigón, edificios, puentes, viaductos, y demás, dentro de esta ciudad.

La tabla 7-B describe dicha categoría, incluyendo la tasa de contaminación medio ambiental y tiempo de humidificación de la atmósfera de la ciudad de Guayaquil. Como se podrá apreciar esta evaluación corresponde al acero expuesto al ambiente, pero sirve de pauta para estudiar el fenómeno de corrosión que pudiere ocasionarse en las armaduras al interior del hormigón, dado el proceso de difusión de contaminantes como el CO_2 e iones cloruros.

TABLA 7.B

CARACTERIZACION DE LA ATMÓSFERA EN GUAYAQUIL, SEGÚN ISO 9223⁽³¹⁾

CÓDIGO	NOMBRE	TASA DEPÓSITO ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$)		TIEMPO DE HUMIDIFICACIÓN (TDH)	CLASIFICACIÓN ISO	TASA DE CORROSIÓN ($\text{mm}/\text{año}$)	CLASIFICACIÓN ISO	PRODUCTOS DE CORROSIÓN
		Cl	SO_2			1 AÑO		1 AÑO
ECI	GUAYAQUIL	1,5	3,0	14	C3	22,6	C2	Lepidocrocita

La categoría C3 como se mencionó, corresponde a otra forma de caracterización de la corrosividad de un medio atmosférico en función de la tasa de deposición de cloruros, SO_2 y del tiempo de humidificación que esa atmósfera tenga. En sí la caracterización dentro de estas variantes de la ciudad de Guayaquil, se encuentra en esa clasificación entre las categorías C2 y C3 como se ha descrito.

Ecuador, país sudamericano ubicado en la mitad del mundo, cuenta con una extensión territorial relativamente pequeña, pero posee una amplia variedad de climas y microclimas, debido a su ubicación geográfica, a su topografía y otros factores naturales. Por encontrarse en el Ecuador geográfico, presenta características peculiares del sistema general de la circulación atmosférica a escala planetaria relieve - altitud: la barrera y altura de los Andes desempeñan un papel importante en la

generación y desplazamiento de masas de aire local y/o regional; y la presencia del Océano Pacífico y de corrientes marinas, que generan masas de aire con características particulares de temperatura y humedad, dentro del cinturón de bajas presiones donde se sitúa la Zona de Convergencia Inter - Tropical (ZCIT).

Por esta razón, ciertas áreas del Ecuador reciben la influencia alternativa de masas de aire con diferentes características de temperatura y humedad ⁽³¹⁾. Esta influencia en la región Costa, se puede resumir de la siguiente:

- Meses Mayo - Junio hasta Septiembre - Octubre: temperaturas bajas y estación seca.
- Meses de Octubre - Noviembre hasta Mayo: temperaturas altas y estación lluviosa.

Cámara de CO₂. Consistió en simular una atmósfera agresiva con inyección de CO₂ para propiciar la carbonatación de las probetas de hormigón. Se construyó una cámara totalmente hermética para saturarla con CO₂ proveniente de cilindros de gas tipo comercial que se emplea cotidianamente para procesos de soldadura. Estos ensayos permiten conocer el perfil de difusión del CO₂ en las probetas y ver su incidencia en la degradación de las armaduras.

Inmersión en solución de agua de mar sintética, NaCl al 3,5%. Con este ensayo de inmersión en agua salada, se pretende relacionar el comportamiento de las probetas de hormigón simulando la exposición a la acción del ion cloruro, el cual difundirá dentro del hormigón y eventualmente corroerá a las armaduras de acero.

2.4 Técnicas y procedimientos de ensayo.

2.4.1 Resistencia a la compresión.

El ensayo de resistencia a la compresión se realizó en probetas cilíndricas a los 7, 14 y 28 días de curado. Se ensayaron 6 probetas sin inhibidor y 6 probetas con inhibidor, dos por cada periodo de curado y posteriormente se determinó el promedio de los resultados de cada ensayo para analizar si cumple con los requerimientos de la norma correspondiente. En la figura 2.3 se muestra el equipo utilizado.



Figura 2.3. Equipo de Ensayo para rotura en cilindros en Centro Técnico Hormigón - HOLCIM.

El ensayo de rotura fue realizado bajo la norma ASTM C39/C39M-14a "Método estándar de Prueba de resistencia a la Compresión de probetas cilíndricas de concreto" ⁽³²⁾. Acorde a lo indicado por esta norma, los resultados a obtener con este método de ensayo son usados como control de calidad de las operaciones de dosificación, mezclado, y determinación del cumplimiento de especificaciones.

La Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 152-2010 "Cemento Portland. Requisitos" ⁽²⁶⁾, detalla las especificaciones mínimas obligatorias que debe cumplir el cemento Portland tipo II, las cuales se presentan en la tabla 8.

TABLA 8
RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE CEMENTO TIPO II.

Días	Resistencia mínima (MPa)
3	10
7	17
28	28

2.4.2 Determinación de la resistividad eléctrica del hormigón.

La resistividad eléctrica es una propiedad intrínseca de los materiales, y corresponde al recíproco de su conductividad y su medida generalmente se expresa en Ohm.cm. Esta propiedad depende del grado de saturación del agua de los poros del hormigón y de la hidratación de la pasta de cemento; y se ve afectada por el tipo de cemento y la relación agua/cemento, entre otros.

Eléctricamente el hormigón que es un material heterogéneo puede considerarse como un material trifásico ⁽³³⁾, constituido por los áridos, que son elementos sólidos poco conductores que están inmersos en la pasta de cemento que incluye áridos finos y arena, que actúa como medio conductor y cuya porosidad está parcialmente compuesta de aire no conductor.

La velocidad de corrosión de las armaduras es afectada por la resistividad eléctrica del hormigón, y de ahí la importancia del análisis de dicha propiedad. En principio, tener altos valores de resistividad en hormigones implicaría que su red porosa contiene poca o nada de humedad y eso equivaldría a tener poros

secos con baja actividad electrolítica y poca incidencia dentro del punto de vista de riesgo por corrosión.

Está demostrado que la conducción eléctrica en el hormigón proviene esencialmente de la pasta de cemento ⁽³³⁾, tal como se puede apreciar en la figura 2.4 a través del camino b), pues los iones libres se desplazan en los poros haciendo circular así una corriente eléctrica.

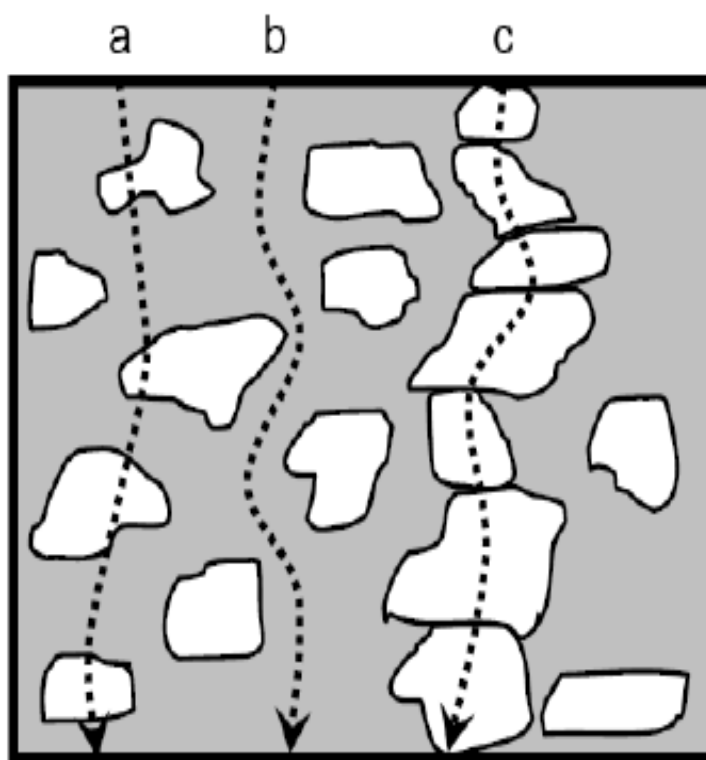


Figura 2.4. Mecanismos de conducción de la corriente eléctrica en el hormigón. ⁽³³⁾

Esta corriente puede circular de tres formas diferentes, en la que se describe su mecanismo de conducción al interior del hormigón:

- a) A través de los áridos y la matriz. Queda condicionada por las características de las dos fases.
- b) Atraviesa la matriz conductora y la resistividad aparente es baja. Hay mas facilidad para la difusión.

c) La corriente circula por los áridos.

Como criterio para evaluar el riesgo de corrosión respecto a la resistividad eléctrica de las armaduras embebidas en hormigón, se muestra en la tabla 9 los rangos de valores referenciales de resistividad en el hormigón y su incidencia en su corrosión.

TABLA 9
VALORES DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL HORMIGÓN Y SU RELACION
CON EL RIESGO DE CORROSIÓN. ⁽³⁴⁾

ρ (k Ω .cm)	Probabilidad de corrosión
> 100 - 200	Hormigón muy seco. No permite distinguir entre acero al estado activo o pasivo. Las velocidades de corrosión serán muy bajas independientemente del contenido de cloruros y del nivel de carbonatación
50 - 100	Bajas velocidades de corrosión
10 - 50	Moderada a alta velocidad de corrosión si el acero está activo en hormigones carbonatados y/o contaminados con cloruro
< 10	La resistividad no es un parámetro que controle la velocidad de corrosión

Según datos publicados por M. Moreno y col. ⁽³⁵⁾, el valor de la resistividad eléctrica en hormigones de altas prestaciones está en el orden de los 27500 Ohm.cm, mientras que en probetas semi sumergidas su valor disminuye a valores de 13000 Ohm.cm.

La resistividad eléctrica del hormigón y la resistencia eléctrica están relacionadas entre sí a través de un factor geométrico, tal como se muestra en la ecuación 2.1:

$$\rho = R \times \frac{A}{L}$$

(Ec. 2.1)

Donde:

ρ : Resistividad eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)

R: Resistencia eléctrica (Ω)

A: Área transversal (cm^2)

L: Longitud (cm)

Existe un método denominado de Wenner o también llamado de los cuatro electrodos, que sirve para determinar la resistividad eléctrica en ciertas aplicaciones y normado por ASTM-G57-06, "Método de prueba estándar para medición de resistividad en campo, usando el método de Wenner de cuatro electrodos" ⁽³⁶⁾, el cual fue desarrollado inicialmente para prospección geofísica y luego para hormigones.

En esta técnica se emplean cuatro electrodos en forma lineal, los cuales son colocados de tal forma que la distancia entre ellos sea la misma.

Se hace circular una corriente conocida entre los electrodos externos y se mide la diferencia de potencial entre los electrodos internos.

La resistividad se obtiene como función del potencial eléctrico, corriente y la distancia entre los electrodos.

En este trabajo el valor de la resistencia eléctrica se midió con un telurímetro Nilsson modelo 400, que se muestra en la figura 2.5, el cual consta de cuatro terminales, dos para corriente y dos para potenciales eléctricos.



**Figura 2.5. Equipo para medir la resistividad del hormigón,
Nilsson 400**

Los telurímetros modernos proporcionan el valor de la resistencia R directamente, por lo que, para determinar la resistividad eléctrica, se debe multiplicar R por una constante que corresponde a un factor geométrico de distribución de los electrodos en el interior del hormigón, llamado factor de celda K . La ecuación 2.1, puede ser empleada para el cálculo de la resistividad eléctrica de acuerdo con lo indicado en la ecuación 2.2:

$$\rho = K \times R$$

(Ec. 2.2)

Dónde:

ρ : Resistividad eléctrica (Ohm.cm)

K : Factor de celda (cm)

R : Resistencia eléctrica (Ohm)

Como fue mencionado, el telurímetro cuenta con cuatro terminales, dos son de corriente (C1 y C2) y los otros dos restantes son de potenciales eléctricos (P1 y P2). Para el arreglo en particular para medir la resistencia, se empleó el siguiente esquema de conexiones. Ver figura 2.6:

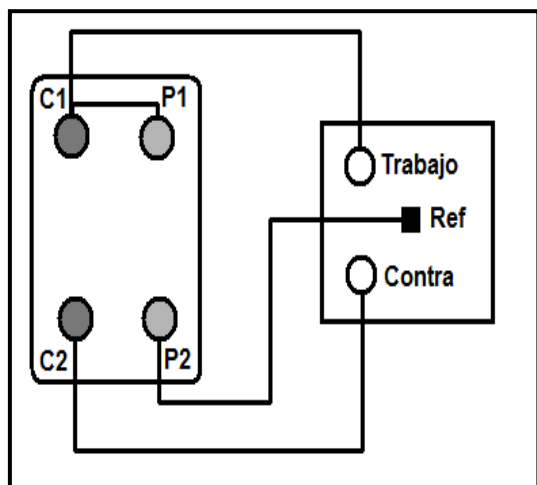


Figura 2.6. Esquema empleado para medición de la resistencia en hormigón. Fuente: Autor.

Este arreglo fue el empleado para medir la resistencia en cada probeta cúbica: Los puntos C1 y P1, haciendo puente eléctrico con un cable, se conectan entre sí al electrodo de trabajo a ensayar, mientras que el punto C2 se conecta al contra electrodo que corresponde a la barra de acero inoxidable. El punto P2 se conecta al electrodo de referencia para la medición de potencial de electrodo.

Para obtener el valor de R , se aplica una corriente I entre C1 y C2, y se mide la caída de potencial V entre C1 y P2. El valor de R se obtiene directamente como resultado de la corriente y caída de potencial a través de la ley de Ohm.

2.4.2.1 Procedimiento para obtener el factor de celda

Basados en el principio anterior y conocida la resistencia eléctrica del hormigón, corresponde entonces conocer el factor de celda K para calcular la resistividad eléctrica, de acuerdo con la ecuación 2.2.

El procedimiento de calcular K consiste en un arreglo similar al de la figura 2.6, pero en lugar de la probeta de hormigón se emplea una celda con soluciones de cloruro de potasio cuyos valores de resistividades eléctricas son conocidos.

Para ello, se utilizó una celda cuadrada construida con paredes de material acrílico, con las mismas dimensiones de las probetas cúbicas de hormigón, conteniendo en su interior los mismos elementos, es decir electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia, tal como se aprecia en la figura 2.7.

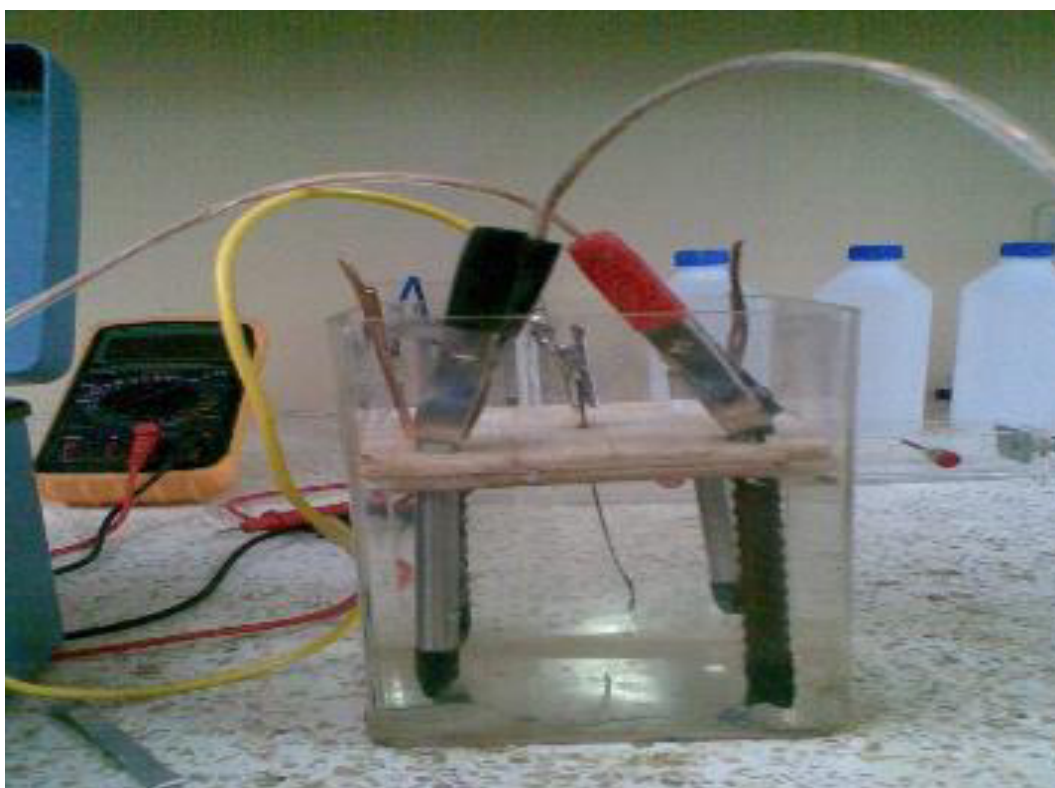


Figura No 2.7. Determinación del factor de celda K .

Dicha celda, se llenó con soluciones de cloruro de potasio de varias concentraciones y resistividades conocidas, las que se detallan en la tabla 10.

TABLA 10
RESISTIVIDAD DEL CLORURO DE POTASIO A DIFERENTES
CONCENTRACIONES PARA DETERMINAR EL FACTOR K.

Concentración	Conductividad	Resistividad	Resistencia
M	$\mu\text{S/cm}$	Ohm.cm	Ohm
0,001	147	6802.7	980
0,01	1413	707.7	104
0,1	12890	77.6	10

Dado el procedimiento, para las tres soluciones indicadas, y conocidas sus resistividades, se obtienen los valores de R correspondientes a cada solución, y luego se procedió al ajuste para obtener la constante K, que es la pendiente de la gráfica entre resistividad versus resistencia.

Para ajustar su valor, se empleó el método de los cuadrados mínimos, y se obtuvo un valor de 6,94 como constante de celda. Ver figura 2.8 a continuación:

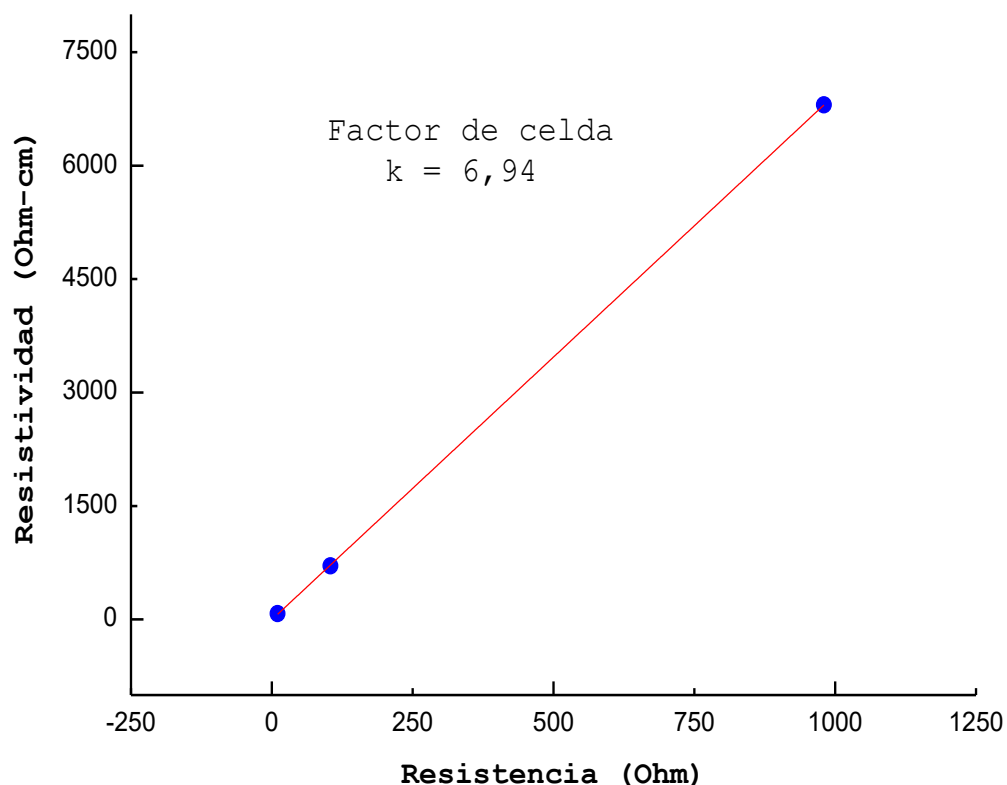


Figura No 2.8. Factor de Celda K obtenido en ensayos con cloruro de potasio de tres concentraciones y resistividades conocidas. Fuente: Autor.

2.4.3 Determinación del potencial de corrosión.

El potencial de corrosión E_{corr} de armaduras de acero embebidas en hormigón permite evaluar su estado de actividad o pasividad. La norma ASTM C 876-09⁽³⁷⁾ "Método de prueba estándar para determinar los potenciales de media celda de acero de refuerzo sin recubrimiento, embebido en hormigón" clasifica el tipo o estado de corrosión según los valores de E_{corr} usando como referencia un electrodo de cobre-sulfato de cobre (CSC). Ver tabla 11.

Las lecturas de los potenciales de corrosión en la probeta de hormigón se realizaron en cada electrodo de trabajo (AX y AY), medido respecto al electrodo de referencia interno de titanio (Figura 2.9). De esta manera se obtiene un valor por probeta y se ensayaron 2 probetas correspondientes a cada tipo de ambiente.

TABLA 11.
RANGOS DE POTENCIAL DE CORROSIÓN PARA ACERO EN HORMIGÓN.

E_{corr} Vs CSE (mV)	Riesgo por corrosión	Estado del Acero
> -200	Bajo	Acero en estado pasivo
-200 a -350	Moderado	Transición activo - pasiva
<-350	Alto	Corrosión activa

Estos potenciales luego fueron transformados a su equivalente el electrodo de Cu/CuSO₄ (CSC) (Figura 2.10), con la finalidad de poder realizar comparaciones en base al electrodo de uso estándar CSC. Esta conversión fue realizada haciendo mediciones entre el electrodo de referencia interno y el electrodo de Cu/CuSO₄ (CSC).

Las mediciones reportadas de potencial de corrosión de las armaduras se realizaron cada quince días hasta completar un periodo total de 395 días.



Figura 2.9. Medición del potencial E_{corr} de las armaduras respecto al electrodo de referencia interno. Fuente: Autor.



Figura 2.10. Medición de potenciales E_{CSC} vs electrodo de referencia Cu/CuSO_4 (CSC). Fuente: Autor.

2.4.4 Determinación de la velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión es un tema de gran importancia para los ingenieros e investigadores en corrosión. Se acude a conceptos de la termodinámica y cinética electroquímica, que dan la pauta para determinar la espontaneidad y la velocidad con la cual se efectúan los procesos o reacciones tanto anódicas (oxidación) como catódicas (reducción), que se llevan a cabo durante la reacción de un metal.

El interés de los investigadores es analizar el comportamiento de los fenómenos de corrosión y deterioro que se presentan en la interfase de la armadura embebida en el concreto, de ahí que todo esfuerzo por conocer y prevenir dicho deterioro permite que para futuras generaciones se tengan mayor confiabilidad, durabilidad e integridad en obras de infraestructura en que se desenvuelven en el mundo.

U.R. Evans, profesor de la Universidad de Cambridge en Inglaterra, desarrolló unas gráficas de potencial de electrodo versus log. de la densidad de corriente⁽³⁸⁾, diagramas que permiten realizar un completo análisis de los fenómenos cinéticos de corrosión o polarización de metales; estos diagramas posteriormente llevarían su nombre, Diagramas de Evans. Entiéndase que el término de polarización corresponde a un cambio de potencial eléctrico desde su potencial de equilibrio, el mismo que ocurre como una reacción de media celda en la superficie del electrodo de trabajo que se está analizando⁽³⁹⁾.

Para realizar un diagrama de polarización se emplea generalmente tres electrodos que son el electrodo de trabajo (al que se va a evaluar), un electrodo de referencia con el cual se registra los valores del potencial del electrodo de trabajo y un electrodo llamado auxiliar o contraelectrodo que sirve para cerrar el

circuito instaurado. Con estos electrodos se pueden realizar mediciones de cinética electroquímica del tipo galvanostática o del tipo potencioestática⁽³⁸⁾.

En los ensayos galvanostáticos se controla la corriente que se genera entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, siendo el electrodo de referencia el que permite registrar las mediciones del potencial del electrodo de trabajo.

Los ensayos potencioestáticos en cambio, permiten mantener automáticamente el control del potencial eléctrico entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, permitiendo el registro del paso de la corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

R. Carranza⁽⁴⁰⁾, describe algunas de estas técnicas ya sea del tipo estacionarias como no estacionarias que permiten obtener información de los procesos electroquímicos y reacciones que se producen en la interfase entre un metal y una solución en contacto. Estas técnicas electroquímicas pueden ser de estado estacionario y no estacionario⁽⁴⁰⁾:

Técnicas de estado estacionario. Son sistemas que en sus ecuaciones no se incluye al tiempo como variable. Se pueden citar entre los mas importantes el método de Stern y Geary de polarización lineal (MPL) para medir R_p , el de extrapolación de las rectas de Tafel basados en la teoría del potencial mixto (Butler-Volmer).

Técnicas de estado no estacionario. Son sistemas que consideran al tiempo como variable para el control de la velocidad de corrosión. Se puede mencionar el método de impedancia electroquímica (EIS), pulsos de corriente, pulsos de potenciales, entre otros.

Estas técnicas pueden emplear corriente continua y alterna y permiten determinar la densidad de corriente de corrosión y obtener la velocidad de corrosión basados en la ley de Faraday⁽⁴⁰⁾, la cual puede ser expresada en términos de:

1. Pérdida de masa por unidad de área y tiempo, ó
2. Pérdida de espesor por unidad de tiempo agregando la densidad del material, también llamada velocidad de penetración.

En el tema de la corrosión en el hormigón, existen varias técnicas del tipo cuantitativas para determinar la velocidad de corrosión de las armaduras, las mismas que pueden ir desde métodos analíticos sencillos de pérdida de peso, así como otras técnicas de carácter electroquímico para medir la corriente de corrosión (i_{corr}) y por ende la velocidad de corrosión (V_{corr}), que es el objetivo del presente trabajo.

Resulta interesante describir la proporcionalidad que existe entre masa y corriente, a través de la ley de Faraday⁽³⁹⁾, como se detalla en la siguiente ecuación 2.3:

$$m = \frac{It(PA)}{nF}$$

(Ec. 2.3)

Donde:

- m: masa del metal de trabajo reaccionante (g)
- I : corriente de corrosión (A)
- t: tiempo que dura la reacción (s)
- PA: Peso atómico del metal (g/mol). 55,85g/mol para Fe
- n: número de electrones de intercambio, para Fe: n=2.
- F: Constante de Faraday, 96500 Coul/mol.

Para estos ensayos electroquímicos de velocidad de corrosión es apropiado emplear la variable densidad de corriente de

corrosión, que corresponde a la corriente de corrosión (I) por unidad de área (A) y que se la puede incorporar a la ecuación Faraday; tal como describe la ecuación 2.4, es decir:

$$i_{corr} = \frac{I}{A}$$

(Ec. 2.4)

Esta consideración permite determinar la velocidad de corrosión que expresa cuanto se ha corroído el metal en función de su pérdida de masa por unidad de tiempo y de área; expresión que en algunas ocasiones es empleada en investigaciones con unidades como por ejemplo en mdd⁽³⁹⁾ (mg/dm²-día). Ver ecuación 2.5:

$$V_{corr} = \frac{m}{A t} = \frac{(PA) i_{corr}}{nF}$$

(Ec. 2.5)

Existe otra forma de expresar la velocidad de corrosión, que es más común y empleada, la que consiste en medirla como cambio dimensional en lugar de cambio en masa que correspondió a la ecuación anterior; para el efecto, se emplea la densidad del metal y se convierte a velocidad de penetración como se mencionó anteriormente.

La pérdida de masa se puede transformar en espesor de capa disuelta dividiendo para la densidad del metal, en el caso el hierro con un valor de 7,68 [g/cm³] se llega a la siguiente equivalencia: 1μA/cm² que corresponde a 11,6 μm/año.

Para el efecto, la ecuación queda expresada como velocidad de penetración, de acuerdo a la ecuación 2.6:

$$V_{penetración} = \frac{\text{pérdida de espesor}}{t} = \frac{(PA) i_{corr}}{nF \rho}$$

(Ec. 2.6)

Donde:

ρ representa la densidad del metal; $\rho = 7,68 \text{ g/cm}^3$ para el acero.

Las unidades de esta ecuación se las puede expresar de varias maneras o de acuerdo al sistema de unidades que cada región emplea. Por ejemplo en mpy (milésimas de pulgada/año) ó mmpy (milímetros/año) ó ($\mu\text{m/año}$), etc, todo depende de la correcta selección de las unidades de estas variables.

En caso se requiera obtener en mpy (milésimas de pulgada/año), la ecuación 2.7 queda expresada de la siguiente manera:

$$V_{\text{corr}} = 0,129 \frac{PM i_{\text{corr}}}{n \rho}$$

(ec. 2.7)

A manera de ejemplo, se puede obtener la velocidad de corrosión en una armadura de acero si se aplica una densidad de corriente de $1\mu\text{A/cm}^2$, considerando $PM=55,8\text{g}$, $n=2$, $\rho=7,68\text{g/cm}^3$:

$$V_{\text{corr}} = 0,129 \frac{(55,8)(1)}{2 (7,68)}$$

$$V_{\text{corr}}=0,46 \text{ mpy}$$

Conocida la ecuación de la velocidad de corrosión, lo que corresponde ahora es determinar la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , que como se verá mas adelante y que va a ser función de una resistencia eléctrica llamada resistencia de polarización (R_p) que se genera por una pequeña perturbación del potencial de corrosión mediante la técnica electroquímica ya sea de tipo Galvanostática a corriente constante o Potenciostática a potencial constante.

Técnicas que nos llevan a conocer de cerca lo que se denomina Resistencia de Polarización Lineal (RPL) que se describe a continuación. En nuestro trabajo centraremos la atención a la técnica galvanostática que fue empleada para determinar R_p .

Método de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL).

M. Stern y A.L. Geary⁽⁴¹⁾, en su artículo sobre polarización electroquímica publicado en el Journal of The Electrochemical Society (ECS) del año 1957, analizan el comportamiento de un electrodo de trabajo cuando se obtienen valores de sobrepotencial respecto a su potencial de corrosión, y a su vez la relación que existe con la densidad de corriente independiente que se tengan reacciones anódicas y catódicas en el sistema.

A partir de ese entonces algo mas de 60 años, este estudio constituye un pilar fundamental para las futuras investigaciones sobre cinética electroquímica para determinar la velocidad de corrosión de un electrodo metálico, y es lo que da origen justamente a la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL).

Consiste básicamente en introducir en el electrodo de trabajo cambios en el potencial o de corriente para determinar de manera cuantitativa la respuesta en términos de resistencia eléctrica.

RPL permite relacionar pequeños cambios de potencial del electrodo con la densidad de corriente o viceversa, lo que visualizando en el Diagrama de Evans (potencial versus densidad de corriente) representa la pendiente en la región anódica o catódica de análisis (ecuación 2.8).

Dicho de otra manera, empleando el concepto de la ley de Ohm, la pendiente queda expresada con el nombre de resistencia a la

polarización (R_p) como el cambio "delta" que se obtiene entre estas variables:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)$$

(Ec. 2.8)

La intención es producir cambios en el potencial del electrodo cercanos al potencial de corrosión (E_{corr}), polarización que puede darse de forma anódica o de forma catódica, basados en la teoría del potencial mixto⁽⁴⁰⁾ que se produce entre los potenciales reversibles de cada reacción; esto es, que la velocidad total de la reacción de reducción sea igual a la velocidad total de oxidación.

En tal sentido, la densidad de corriente aplicada total o neta del sistema (i) en el electrodo mixto dado un sobrepotencial (η) es igual a la diferencia de las densidades de corriente tanto anódicas como catódicas⁽⁴²⁾:

$$i = i_{\text{anódica}} - i_{\text{catódica}}$$

(Ec. 2.9)

Donde:

$$i_{\text{anódica}} = i_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \right]$$

(Ec. 2.10)

$$i_{\text{catódica}} = i_0 \left[e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta} \right]$$

(Ec. 2.11)

En estas ecuaciones se tiene las siguientes variables:

- i : densidad de corriente total del sistema.
- i_0 : densidad de corriente de intercambio.
- R : representa la constante ideal de los gases.
- T : corresponde a la temperatura absoluta.

- $(1-\alpha)$: fracción de la reacción reversible hacia atrás o izquierda producida por la reacción anódica de oxidación.
- α : fracción de la reacción reversible hacia delante o derecha producida por la reacción catódica de reducción.

Restando las dos ecuaciones de corriente (Ec. 2.10 y Ec. 2.11), se obtiene la ecuación 2.12 de Butler-Volmer, que queda expresada como:

$$i = i_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \right] - i_0 \left[e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta} \right] \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Esta ecuación, puede ser expresada en función de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en lugar de la densidad de corriente de intercambio (i_0), el sobrepotencial (h) medido respecto al potencial de corrosión del sistema (E_{corr}) y así mismo, expresarla considerando las pendientes de Tafel tanto anódica (b_a) como catódica (b_c)⁽⁴²⁾:

$$i = i_{\text{corr}} \left[e^{\frac{2,303}{b_a}\eta} - e^{\frac{-2,303}{b_c}\eta} \right] \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Esta expresión exponencial de densidad de corriente puede aun modificarse si en el criterio teórico se realizan pequeños cambios del sobrepotencial respecto al potencial de corrosión (E_{corr}), que es la fundamental en el concepto de RPL.

Por lo tanto, bajo el argumento matemático que si h tiende a cero, ($h \rightarrow 0$), la ecuación queda transformada de manera lineal⁽⁴²⁾:

$$i = i_{\text{corr}} 2,303 \eta \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Si se deriva la ecuación 2.14 anterior se tiene los cambios diferenciales entre la corriente y el sobrepotencial, cercanos a E_{corr} , lo cual queda expresado en la ecuación 2.15:

$$\frac{\partial i}{\partial \eta} = i_{corr} 2,303 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Aplicando ley de ohm, se define la resistencia de polarización $R_p^{(40)}$ como la pendiente en la grafica E Vs.i en comportamiento lineal cercano a $E_{corr}^{(43)}$. Esta recta se puede apreciar en la siguiente figura 2.11

Es decir, se relaciona con la derivada de la densidad de corriente respecto al sobrepotencial, como se describe en la siguiente ecuación 2.16:

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{corr}} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Por lo tanto, la ecuación queda expresada como:

$$\frac{1}{R_p} = i_{corr} 2,303 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (\text{Ec. 2.17})$$

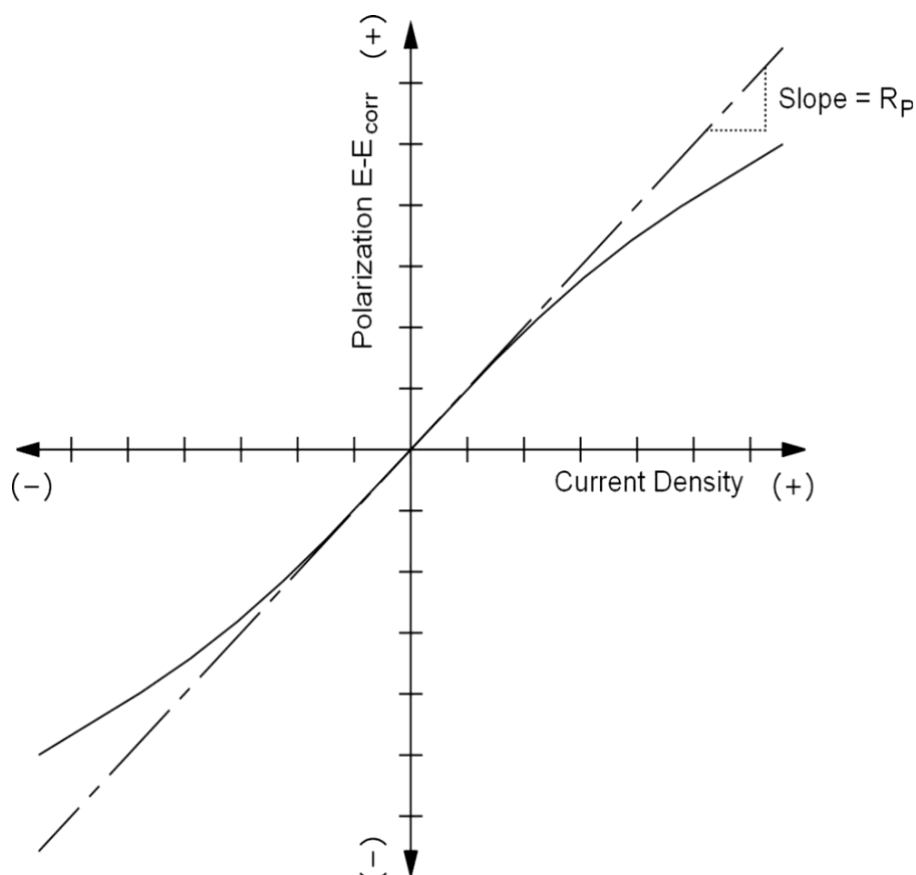


Figura 2.11. Comportamiento lineal de la grafica, donde R_p es la pendiente de DE/Di con cambios cercanos a E_{corr} ⁽⁴³⁾.

Para producir estas perturbaciones cercanas al potencial de corrosión del electrodo, se pueden realizar a su vez mediante dos técnicas ⁽⁴⁴⁾:

1. Aplicación de potenciales eléctricos (DE) en el electrodo de trabajo, técnica del tipo potenciostática y se obtiene respuesta de corriente en el sistema (Di).
2. Aplicación de corriente (Di) en el electrodo de trabajo, técnica del tipo galvanostática y se obtiene respuesta de cambios del potencial en el sistema (DE).

Esta ecuación describe una región de dependencia lineal del sobrepotencial cercano al potencial de corrosión con respecto a la densidad de corriente tanto en electrodos sin corrosión como electrodos con corrosión.

No obstante, Stern y Geary, logran relacionar la región lineal con la velocidad de corrosión con las pendientes de Tafel a densidades de corriente mas altas.

Las constantes de Tafel surgen de las pendientes de dichas regiones lineales E vs. $\log(i)$ tanto para sobrepotenciales anódicos como catódicos, que son lo suficientemente grandes y están fundamentadas en la ecuación de Butler-Volmer.

Retomando la ecuación 2.17, la ecuación de Stern-Geary queda expresada en la ecuación 2.18 como:

$$Rp = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right) = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 i_{corr} (b_a + b_c)} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

Despejando la densidad de corriente de corrosión, se tiene:

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{Rp} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

El factor de las pendientes de Tafel tanto en curva anódica (b_a) como en curva catódica (b_c), quedan representadas con la constante B, tal como se detalla en la ecuación 2.20 de Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

Donde:

- B: Constante de Stern-Geary, en[V]
- b_a : pendiente de Tafel de la curva anódica.
- b_c : pendiente de Tafel de la curva catódica.

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

En la tabla 12, se presenta valores de la corriente de corrosión i_{corr} en rangos que clasifican el nivel de corrosión que se puede tener en una armadura de acero ⁽⁴⁵⁾.

TABLA 12
NIVELES DE CORROSION EN ARMADURAS EN FUNCION
DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSION i_{corr} ⁽⁴⁵⁾.

Intensidad de corrosión i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión v_{corr} ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Nivel de corrosión
< 0.1	< 1.16	Despreciable
0.1 a 0.5	1.6 a 5.8	Bajo
0.5 a 1	5.8 a 11.6	Moderado
> 1	> 11.6	Elevado

Analizando el comportamiento matemático de la ecuación 2.20 de i_{corr} dada por Stern-Geary en función de la resistencia se tiene los siguientes escenarios:

1. **Altos valores de R_p .** En sistemas con baja conductividad eléctrica, es decir de alta resistividad eléctrica, lo que puede darse es que la densidad de corriente (i_{corr}) sea baja y eso se ve reflejada también en los bajos valores de la velocidad de corrosión del material en estudio. Por ejemplo, en hormigones que tienen generalmente resistividades eléctricas muy altas se podría obtener bajos valores para i_{corr} y por ende la velocidad de corrosión en principio debería también ser baja. Lo cual es coherente con lo indicado en la tabla 9 que relaciona la resistividad del hormigon con la velocidad de corrosión.

Es importante indicar que cuando se tienen electrolitos de baja conductividad, hay que compensar la caída óhmica de potencial ocasionadas por la resistencia eléctrica del electrolito R_{Ω} . En electrolitos de alta conductividad, este efecto no introduce un error importante, por lo cual es despreciado.

En el caso de electrolitos de conductividad limitada, como por ejemplo en hormigones, que es el presente caso, se debe corregir el valor de R_p restando de la resistencia Total o experimental obtenida, la resistencia R_{Ω} del electrolito (Ec. 2.22)

$$R_p = R_{\text{experimental}} - R_{\Omega} \quad (\text{Ec. 2.22})$$

2. Bajos valores de R_p . Bajo el mismo razonamiento, un electrolito con una alta conductividad eléctrica, es decir baja resistividad, puede generar densidades de corriente muy altas que van a generar altas velocidades de corrosión en el material; lo cual, puede producir una reducción en su durabilidad o vida útil. En el ejemplo del hormigón, la alta conductividad eléctrica daría condiciones adversas de despasivación en las armaduras al interior del hormigón, lo que conllevaría a obtener con facilidad potenciales eléctricos de corrosión.

Análisis de la Constante de Stern-Geary (B).

De acuerdo a estudios realizados por González, Albéniz y Feliú⁽⁴⁶⁾ ponen en consideración un estudio que recopila valores de la constante B para varios sistemas entre el metal y el medio en contacto, acero, cobre, Zinc, Acero Inoxidable en medios acuosos, ácidos e hidróxidos.

Indican que la estimación de la velocidad de corrosión reúne ventajas prácticas que se ha convertido en un método muy empleado

por los científicos e investigadores, el cual está basado en su comportamiento lineal” de ahí su nombre de polarización lineal.

Esta constante B indican que se encuentra en un rango de valores posibles entre 0,013V y 0,052V. Para el caso de las armaduras de acero embebidas en hormigón, según C. Andrade y J. A. Gonzalez⁽⁴⁷⁾, el valor de B se sugiere en función del estado de pasividad o actividad de este material.

Para armaduras de acero en estado activo, el valor de B se considera en 26mV y para armaduras de acero en estado pasivo es de 52mV, que son los valores que se empleó en este trabajo para el calculo de la corriente de corrosión.

Dada esta secuencia de ecuaciones que han sido descritas en este numeral, se pone de manifiesto que para los ensayos de Resistencia a la Polarización Lineal de esta investigación, se empleó la técnica galvanostática de control de corriente mediante la aplicación de una densidad de corriente constante de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sobre cada una de las armaduras, de área unitaria 20cm^2 ; es decir, se aplicó una corriente de $20\mu\text{A}$ en el equipo Potencio-Galvanostato. Cumplidos los 60 segundos de estar inyectando la corriente y así mismo esperando que se estabilice la perturbación generada, se procedía al registro de la lectura del sobrepotencial E_{60s} de las armaduras respecto al potencial de corrosión E_{corr} . Finalmente, se procedió a registrar el valor promedio de las lecturas obtenidas de potenciales en los dos electrodos de cada muestra de hormigón, identificados como AX y AY.

Las mediciones fueron similares al procedimiento de lecturas de potenciales eléctricos. Por cada pareja de probetas de hormigón expuesta al mismo medio se obtuvieron lecturas y posteriormente pasadas a lecturas con CSC; con esto se logró obtener un valor representativo de dichas lecturas en función del tiempo, tanto

para el caso de las probetas con carboxilato de amina y sin inhibidor.

La Red Iberoamericana DURAR ⁽⁴⁸⁾ (Durabilidad de la Armadura), evalúa el riesgo de daño de las estructuras de hormigón armado por corrosión relacionando las condiciones del hormigón y los principales agentes agresivos que causarían el nivel de corrosión indicado, lo que se presenta en la tabla 13.

TABLA 13.
VALORES TÍPICOS DE VELOCIDAD DE CORROSION PARA
ACERO EN HORMIGÓN ⁽⁴⁸⁾.

Nivel de daño	Velocidad de corrosión [µm /año]	Condición del hormigón
Muy leve	< 1	Muy seco sin contaminación de cloruros
Leve	1 - 5	Seco, carbonatado o poco contaminado de cloruros
Moderado	5 - 10	Húmedo, carbonatado o poco contaminado con cloruros
Alto	10 - 100	Muy húmedo, carbonatado o contaminado con cloruros
Muy alto	> 100	Muy húmedo, carbonatado o muy contaminado con cloruros

Para la determinación de i_{corr} se empleó un Potenciostato Modelo 362 EG&G Princeton Applied Research, con el cual se realizaron las mediciones en el laboratorio de la FIMCP, técnica que ha sido descrita en forma detallada. En la figura 2.12 se puede apreciar el equipo empleado.



Figura 2.12.- Potenciostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 362, que se empleó para los ensayos de resistencia a la polarización lineal R_p . Fuente: Autor.

2.4.5 Ensayos de difusión.

La durabilidad del hormigón se reduce cuando está expuesto a ambientes con agentes agresivos que difunden a través del hormigón hasta llegar a afectar las armaduras.

Como se comentó en el capítulo 1, se han identificado dos agentes perjudiciales para las estructuras de hormigón: dióxido de carbono (CO_2), que produce carbonatación del hormigón, disminuyendo el valor del pH ocasionando en forma generalizada la pérdida del estado pasivo del acero; y los iones cloruro, que rompen localizadamente la pasividad de la armadura de acero cuando se tiene estructuras en inmersión en presencia de cloruro o cercanas al mar.

Cuando el hormigón va a estar expuesto a ambientes corrosivos, la norma ACI 318S-14⁽⁴⁹⁾, recomienda colocar un espesor de

recubrimiento mínimo de 50 mm para muros y losas, e inclusive espesores de 60 mm para otros tipos de elementos, pero no menos de 40 a 50 mm respectivamente.

Para los cálculos de simulación de difusión de contaminantes, se empleará el valor de 50 mm de espesor de recubrimiento; valor que deberá atravesar el contaminante hasta llegar a las armaduras de acero.

2.4.5.1 Difusión de dióxido de carbono.

J. A. Gonzalez, C. Andrade ⁽⁵⁰⁾, indican que a partir de la superficie del hormigón pueden actuar sobre él los agentes atmosféricos reduciendo su alcalinidad. Los responsables de este fenómeno son los constituyentes ácidos de la atmósfera, particularmente el CO₂ y SO₂. La parte esencial la desempeña el CO₂, por lo que recibe el nombre de carbonatación.

El proceso de carbonatación tiene lugar en el interior de los poros del hormigón por interacción con el CO₂ atmosférico, que reacciona con el hidróxido de calcio del cemento reduciendo su pH lo que conlleva a la despasivación de la armadura, generando corrosión. El proceso⁽⁵⁰⁾ es lento que solo se hace patente después de años o decenios, en el hay que distinguir:

1. Un proceso químico que consiste en la reacción del CO₂ con el hidróxido cálcico de la solución contenida en los poros del hormigón y/o con los componentes hidratados del mismo.
2. La difusión del CO₂ a través del hormigón carbonatado.
3. La difusión del agua formada en la primera etapa.

La etapa 1 ocurre muy rápidamente y son las etapas 2 y 3 las que determinan la velocidad de avance de la carbonatación. En general puede afirmarse que el progreso de la carbonatación está determinado más por la porosidad que por su composición.

Este proceso depende de la relación agua/cemento (a/c) de manera que, a menor relación a/c, menor porosidad, mayor resistencia mecánica y mayor resistencia al proceso de carbonatación.

En efecto, el diseño de hormigón de las probetas empleadas en el presente trabajo (relación a/c = 0,42 indicaría que se trata de un hormigón de baja porosidad y por consiguiente que sea baja la probabilidad de que se produzca el fenómeno de carbonatación en los poros del hormigón en un corto tiempo.

La velocidad de penetración del CO₂ se expresa por medio del valor de K llamada avance de carbonatación, que varía dependiendo del tipo de material. Su valor se calcula mediante la ecuación 2.23:

$$X = K \cdot t^{1/2}$$

(Ec. 2.23)

Donde:

X: espesor de la capa carbonatada.

K: avance de carbonatación.

t: tiempo de exposición al medio agresivo.

El avance de la carbonatación depende básicamente de cinco parámetros ⁽⁵¹⁾:

1. Tipo de cemento, que corresponde al contenido de hidróxido de calcio en la pasta de cemento hidratada del recubrimiento.
2. Permeabilidad del hormigón.
3. Curado del hormigón
4. La humedad relativa en el interior del hormigón, que depende del ambiente y de la calidad del material.
5. Concentración del CO₂ del aire.

Para poder determinar K , se construyó una cámara de carbonatación que contiene una atmósfera de 99% de CO_2 y una humedad relativa que debe estar entre 50% y 60%.

La carbonatación natural en la atmósfera terrestre que puede ser absorbida de CO_2 por gramos de cemento está en el orden del 20% al 30% como máximo⁽⁵²⁾, y es lo interesante del ensayo ya que se alcanzan valores similares en los ensayos acelerados manteniendo la cámara al 100% de CO_2 (con humedades relativas entre el 50% - 75%), de ahí que se trató de mantener en ese rango del 50% al 60%.

Para el efecto, dentro de la cámara se colocó una solución de nitrato de magnesio hexahidratado⁽⁵³⁾ (solubilidad de 420g/l a 20°C, grado analítico, en forma granulada), para garantizar que la humedad relativa del sistema esté siempre entre los valores mencionados.

Cuando se tiene soluciones binarias saturadas⁽⁵⁴⁾, el control es sencillo dado que se mantiene la saturación ideal a esa humedad relativa que es la requerida y da la pauta para preparar otra solución cuando se va evaporando la solución y así sucesivamente mantener dicha humedad relativa.

La cámara se mantuvo herméticamente sellada y ligeramente presurizada para evitar el ingreso del aire externo, durante el periodo de ensayos.

Inicialmente la cámara de carbonatación estaba constituida por cuatro tinajas de polipropileno en las que estaban introducidas las probetas, como se muestra en la figura 2.13.



Figura 2.13. Cámaras para ensayos de carbonatación. Fuente: Autor.

Posteriormente, este diseño se cambió por un contenedor único de poliestireno expandido, como se aprecia en la figura 2.14. El sistema estaba constituido de la siguiente manera:

- Un tanque de 20kg de CO₂.
- Un regulador de flujo y de presión
- Un pequeño manifold para la distribución uniforme del fluido en el interior de la cámara.
- Una solución de 500ml de nitrato de magnesio hexahidratado al 99% de concentración.



Figura 2.14. Cámara de carbonatación modificada.

Fuente: Autor.

El ensayo tuvo una duración total de 12 meses para permitir un tiempo suficiente para que el proceso de carbonatación tenga lugar. Se midió la profundidad de la carbonatación en dos periodos: a los 4 y luego a los 12 meses de ensayo, con la secuencia que se detalla a continuación:

- Se retiraron dos muestras de la cámara de CO₂ y una muestra de hormigón expuesto al ambiente natural de Guayaquil.
- Se cortaron longitudinalmente las probetas, de modo que sea posible medir con el indicador fenolftaleína, el perfil de la sección carbonatada en dirección radial. Los cortes fueron realizados en laboratorio de ESPOL, ver figura 2.15.
- Se roció de manera uniforme el indicador fenolftaleína, el cual tornó de coloración rojo púrpura en las zonas no carbonatadas y mantenía el color natural en las zonas donde el valor de pH del hormigón había disminuido por la penetración del CO₂ (pH<9).



Figura 2.15. Probetas cortadas longitudinalmente para medir el perfil de carbonatación. Fuente: Autor.

- Con un calibrador se midió la zona que no cambió de coloración al rociar con el indicador en la muestra (figura 2.16). Ese es el valor de X que, introducido en la ecuación 2.23, y conocido el tiempo de duración del ensayo (t), permite calcular el valor de la constante de carbonatación K ; para lo cual, se seleccionó el máximo valor de X con la intención de tener valores más conservadores de K .



Figura 2.16. Medición del frente carbonatado. Fuente: Autor.

2.4.5.2 Difusión de iones cloruro.

A efectos de realizar este ensayo, se adecuó un contenedor de PVC en la parte superior de las probetas cilíndricas de hormigón, tal como se muestra en la figura 2.17.



Figura 2.17. Esquema del Sistema para difusión de cloruros.

La solución salina colocada en dicho contenedor permite que los iones cloruro penetren a través de los poros del hormigón para de esta manera poder evaluar su concentración en función de la profundidad.

Con esta disposición los iones fluyen por gravedad en sentido vertical difundiendo al interior de la masa del hormigón. Dentro del tubo de PVC, se colocó una solución de agua destilada con un contenido de 3,5% de cloruro de sodio, manteniendo un nivel constante de 3 cm sobre la probeta de hormigón durante todo el ensayo.

Para lograr que los iones cloruros se difundan únicamente por la parte central de la probeta, se procedió a pintar con pintura de

caucho su área lateral para mantener en lo posible la difusión vertical y evitar efectos laterales.

Se asignaron 2 probetas cilíndricas para los ensayos de difusión de cloruros por gravedad, 1 para ser evaluada a los 5 meses de exposición y 1 a un año de exposición.

Estas probetas, fueron elaboradas con hormigones de mezcla patrón, sin inhibidor, para no interferir en la difusividad de los contaminantes, lo que fue indicado en el numeral 2.2.1. Adicionalmente, se utilizaron 2 probetas cilíndricas que fueron asignadas a la atmósfera urbana de Guayaquil, cada una de estas probetas también fueron evaluadas en los periodos de 5 meses y 1 año.

Luego de transcurrido el tiempo establecido, las probetas fueron cortadas en rebanadas como se muestra en la figura 2.18, y llevada a laboratorio para su trituración hasta obtener polvo a tamiz #20 y análisis químico como se describirá más adelante, que es lo que establece la norma ASTM C1152 ⁽⁵⁵⁾ "Método de prueba estándar para el cloruro soluble en ácido en mortero de hormigón"

De cada rebanada, se obtuvieron 400 g de polvo. Estos fueron enviados al Instituto de Ciencias Químicas de la ESPOL, donde se determinó la concentración de cloruros de cada rebanada mediante un proceso de titulación volumétrica con nitrato de plata. Los resultados reportados corresponden a valores de cada rebanada en valor promedio, los que serán presentados posteriormente en la tabla 19.

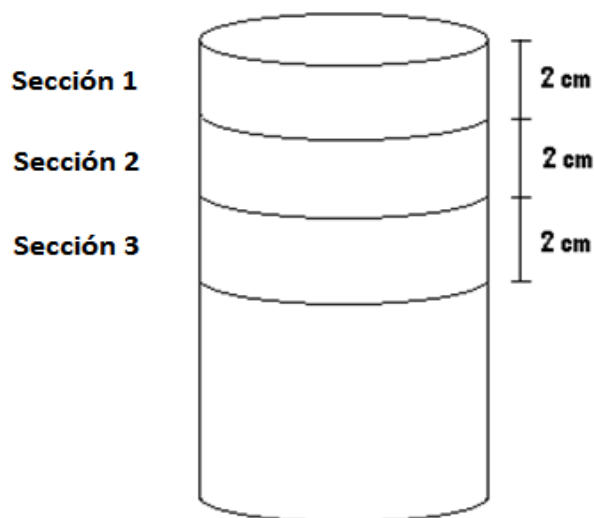


Figura 2.18. Esquema de corte de probetas para ensayos de contenido de cloruros. Fuente: Autor.

El objetivo de este ensayo fue elaborar una curva de avance de los iones cloruro por difusión a cierta profundidad en función del tiempo.

Asumiendo que el mecanismo de penetración que prevalece es la difusión en estado no estacionario y que el coeficiente de difusión es constante; el proceso difusivo se puede representar mediante la segunda ley de la difusión de Fick^(56, 59), descrito en la ecuación 2.24:

$$\frac{dc}{dt} = D_{ef} \cdot \frac{d^2c}{dx^2}$$

(Ec. 2.24)

Siendo:

- D_{ef} : Coeficiente de difusión de cloruros (m^2/s)
- C: Concentración de iones cloruro (%)
- t: Tiempo (s)
- x: Profundidad a la que se mide la concentración del ion cloruro (m)

La solución de la ecuación anterior se presenta a continuación en la ecuación 2.25:

$$C(x,t) = C_s - (C_s - C_0) \cdot \text{erf} \left[\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{ef} \cdot t}} \right]$$

(Ec. 2.25)

Dónde:

$C(x,t)$:	Concentración de cloruros a la profundidad x al t (%)
C_s :	Concentración de cloruros en la parte superficial del hormigón (%)
C_0 :	Concentración de cloruros en el hormigón de control (%)
erf :	Función error
x :	Profundidad (m)
t :	Tiempo de exposición a cloruros (s)
D_{ef} :	Coeficiente de difusión de cloruros (m^2/s)

Con la ayuda del software Mathcad se resolvió la ecuación 2.25 por medio de un modelo matemático que permite ajustar un perfil de concentraciones de cloruros con los valores experimentales obtenidos, y obtener del coeficiente de difusión y la concentración superficial de cloruro.

Según Bamforth ⁽⁵⁷⁾, los valores de D_{ef} varían entre 10^{-7} y 10^{-8} cm^2/s dependiendo de la calidad del hormigón. La concentración de cloruros C_s se ve afectada por diversos factores relacionados con el entorno ambiental y las propiedades del hormigón.

La tabla 14, muestra rangos de valores para C_s , basados en el porcentaje en peso del material cementante en función del tipo de ambiente.

TABLA 14.
CONCENTRACION DE IONES CLORUROS EN SUPERFICIE BASADAS EN EL
PORCENTAJE EN PESO DEL MATERIAL CEMENTANTE ⁽⁵⁷⁾

Ambiente	Cemento Portland
Extremo	mayor a 0,75%
Severo	0.50% - 0.75%
Moderado	0.25% - 0.50%
Benigno	menor a 0.25%

Para iniciar la corrosión se debe alcanzar una concentración crítica de cloruros al nivel de la armadura. Esta concentración crítica se denominará "umbral" y depende de varios factores, entre ellos la calidad del hormigón, su grado de carbonatación y la humedad relativa.

Los cloruros que quedan disueltos en la fase acuosa de los poros o cloruros libres son los que causan afectaciones.

Las normas indican límites en el contenido en cloruros que puede contener el hormigón fresco, los cuales pueden ser diferentes en sus límites en los países ⁽⁵⁸⁾, debido al riesgo que se pueda perder la pasividad de la armadura conferida por el concreto; contenido que dependerá de algunas variables: tipos de cemento, relación agua/cemento, contenido de humedad, etc.

En la tabla 15, se muestran valores de concentración de iones cloruro a la profundidad del acero, en relación al riesgo para la iniciación de la corrosión ⁽⁵⁷⁾.

TABLA 15
RIESGO DE CORROSIÓN DE LA BARRA DE REFUERZO CON RELACIÓN A LOS
RANGOS DE CONCENTRACIONES CRÍTICAS DE IONES CLORUROS TOTALES Y
SOLUBLES ⁽⁵⁷⁾ .

Concentración de iones cloruros a la profundidad del acero(%p de cemento)	Riesgos para la iniciación de la corrosión
<0,4	Insignificante
0,4-1,0	posible
1,0-2,0	probable
>2,0	seguro

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos aplicando las técnicas mencionadas en el capítulo anterior, para posteriormente llevar a cabo una correlación entre los mismos.

3.1 Resistencia a la compresión de cilindros de hormigón.

Se realizaron ensayos de rotura de probetas con y sin inhibidor sobre las probetas cilíndricas preparadas al efecto, a los 7, 14 y 28 días de curado. En todos los ensayos realizados la velocidad de carga aplicada fue de 2,4 kN/s, obteniéndose los resultados detallados en la tabla 16, y presentados en la figura 3.1 en forma gráfica.

TABLA 16

ENSAYOS DE ROTURA A LA COMPRESIÓN DE PROBETAS DE HORMIGÓN.

TIEMPO DE CURADO (días)	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (MPa)			
	Probetas sin inhibidor		Probetas con inhibidor	
	Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar
7	34,83	0,59	35,87	0,86
14	45,89	0,98	49,09	1,34
28	57,48	2,03	61,89	3,52

Los resultados de los ensayos realizados sobrepasan los valores mínimos requeridos indicados en la tabla 8 (capítulo 2). Las probetas de mezclas con inhibidor presentan valores de resistencia a la compresión entre 6 a 7% mayores que las probetas de mezclas sin inhibidor.

En efecto, una ventaja de este inhibidor MCI-2006-NS⁽⁶⁴⁾, es que en pequeñas dosificaciones produce un mínimo incremento en las propiedades físicas del hormigón como trabajabilidad, resistencia a la compresión, arrastre de aire, etc. En los ensayos que realiza el fabricante emplea como referencia la norma ASTM C494/C494M-99^a (65), "Chemical Admixtures for Concrete" y en su hoja técnica se evidencia un incremento de la resistencia a la compresión en un 8% a 28 días de prueba, algo similar a lo obtenido en nuestros ensayos de rotura.

Con los resultados de los demás ensayos se analizará si esta aparente mejora de propiedades se hace evidente en su durabilidad.

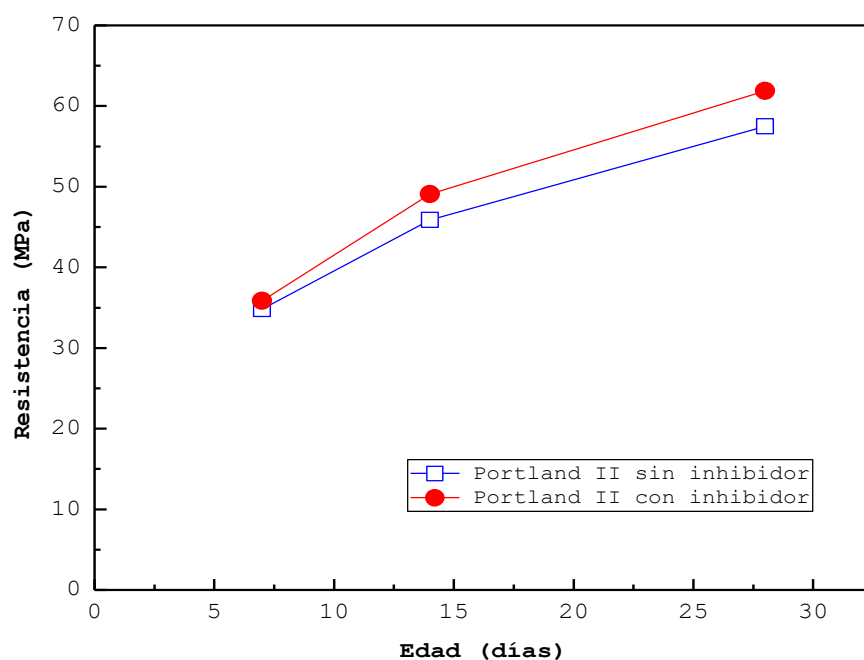


Figura 3.1. Valores promedios obtenidos de la resistencia a la compresión en ensayos de rotura de cilindros. Fuente: Autor.

Los resultados de pruebas de resistencia a la compresión sirven, además, para comprobar si los componentes de la mezcla fueron bien proporcionados y mezclados, y en este caso, que estarían aptos para ser utilizados en los subsecuentes ensayos.

3.2 Mediciones de resistividad eléctrica.

A continuación, se muestran de manera gráfica los valores de resistividad eléctrica obtenidos en probetas expuestas en los medios estudiados en el presente trabajo: cámara de carbonatación, agua salada y ambiente urbano. Cada punto graficado representa el promedio de 4 mediciones realizadas cada 15 días.

Cámara de carbonatación: Las probetas fueron expuestas a la cámara de carbonatación durante 364 días. Los valores graficados tienen porcentajes de desviación estándar entre 1% y 2% para probetas sin inhibidor y 1% y 10% para probetas con inhibidor. Ver figura 3.2.

Tal como se describió en el capítulo 2, la cámara de carbonatación se mantuvo con dióxido de carbono al 99% y humedad relativa 50-60%.

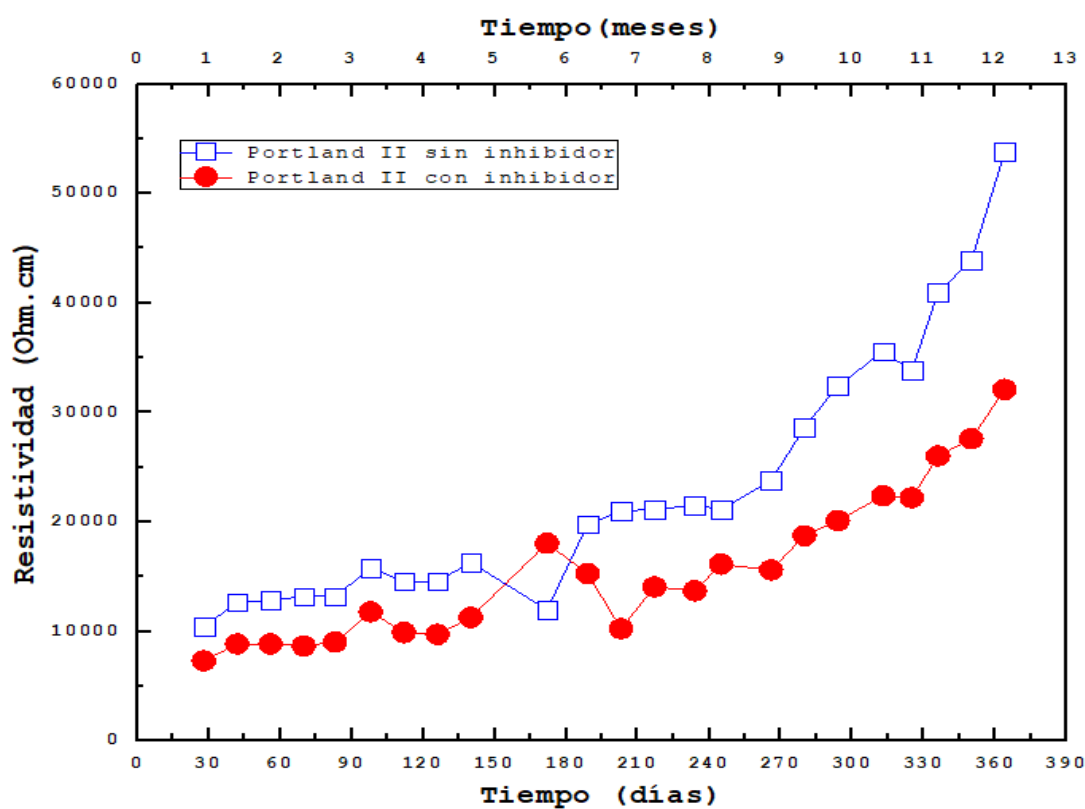


Figura 3.2. Resistividad de muestras en cámara de carbonatación. Fuente: Autor.

La figura 3.2 permite apreciar un incremento en la resistividad eléctrica del hormigón durante el periodo de prueba, que pudo ser producida por el proceso de hidratación y endurecimiento del hormigón; en la cual, la carbonatación era propiciada por el empleo del nitrato de magnesio hexahidratado, que mantenía al interior la humedad relativa entre un 50 a 60%, lo cual fue referido en el capítulo anterior.

Durante la mayor parte del proceso el hormigón sin inhibidor se mantuvo con valores de resistividad superiores a los reportados por el hormigón con inhibidor. El máximo valor alcanzado para hormigones sin inhibidor fue de 53780 Ohm.cm y para hormigones con inhibidor de 32094 Ohm.cm, convirtiéndose en mas conductivo a HR entre 50%-60%.

Con el criterio de la tabla 9, estos valores de resistividad eléctrica indican riesgo de moderado a alto la velocidad de corrosión si el acero estuviera activo en hormigones carbonatados y/o contaminados con cloruro.

La adición de inhibidor en estas probetas expuestas a carbonatación acelerada en esta franja de %HR, produce este leve efecto de reducción de su resistividad ó dicho de otra manera un incremento en su capacidad conductora del CO_2 . Es decir, a estas humedades relativas, se facilitaría el paso del CO_2 a través de los poros del hormigón; no obstante, en hormigones secos o saturados en agua se podrían generar otras tendencias en la curva de resistividades obtenida.

La carbonatación en todo caso depende de las variables del medio, esencialmente la humedad y su máximo desarrollo se logra para humedades medias, siendo su avance extremadamente lento cuando los poros se saturan de agua. Para tener lugar, la carbonatación

exige un mínimo de humedad, tal como lo refiere J.A. Gonzalez y C. Andrade ⁽⁵⁰⁾.

Inmersión en agua salada: En este caso, el tiempo de exposición fue de 368 días. Los puntos graficados tienen porcentajes de desviación estándar entre 2% y 13% para probetas sin inhibidor y 6% y 13% para probetas con inhibidor.

Los valores obtenidos fueron similares para hormigones con y sin inhibidor, como se muestra en la figura 3.3. Los resultados fluctuaron entre 4120 a 8340 Ohm.cm, obteniéndose valores mayores desde los 315 días, sin que esto pueda interpretarse como una tendencia. Los resultados sitúan a estos hormigones en niveles de alto riesgo de corrosión.

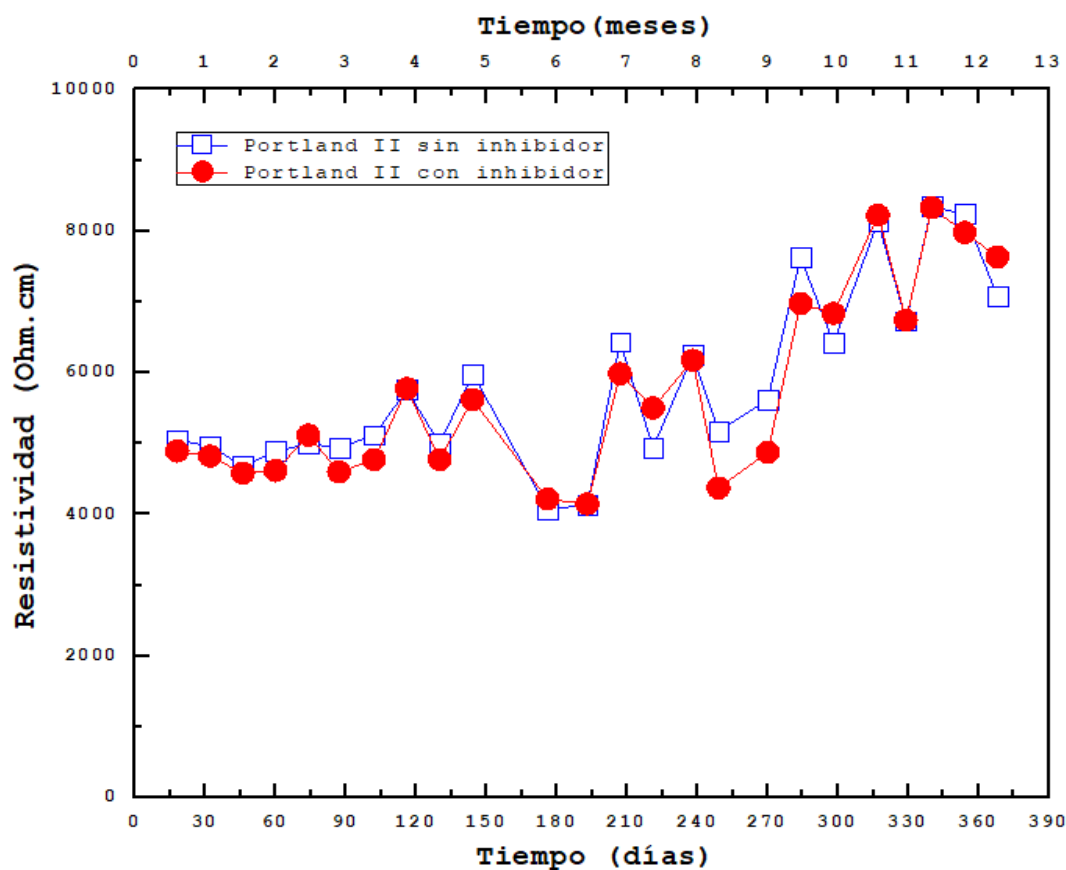


Figura 3.3. Resistividad medida en probetas en inmersión en agua salada. Fuente: Autor.

Como se puede apreciar, el comportamiento de la resistividad en agua salada es casi constante si se lo compara con los resultados de resistividad en cámara de carbonatación mostrados en la figura 3.2. En el primer caso, los poros del hormigón han quedado saturados por el agua salada y, por ende, permiten de mejor manera la actividad electrolítica.

Medioambiente urbano: El periodo de exposición en este caso fue de 368 días. Los porcentajes de desviación estándar de los puntos graficados tienen valores entre 9% y 16% para probetas sin inhibidor y para probetas con inhibidor entre 10% y 20%. Ver figura 3.4:

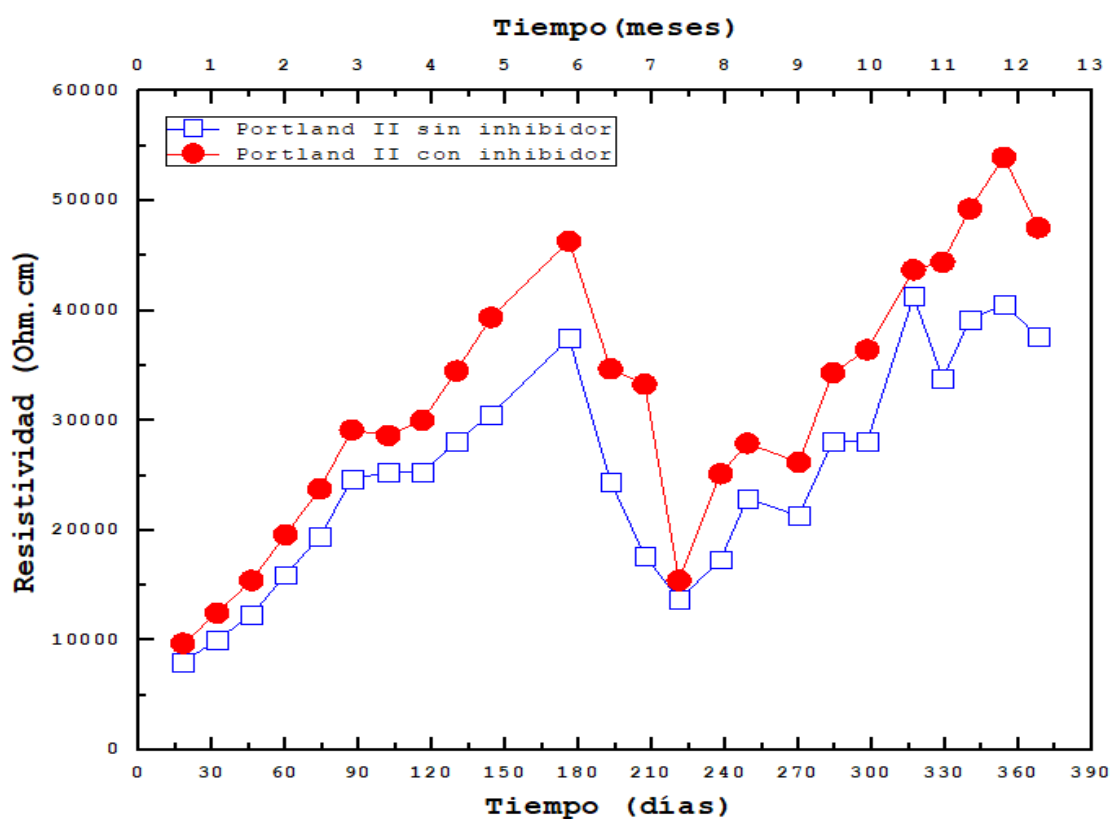


Figura 3.4. Resistividad de probetas expuestas al medio ambiente urbano. Fuente: Autor.

Los resultados de las probetas expuestas al ambiente urbano son consecuentes con las variaciones climáticas de la ciudad de Guayaquil, lo cual fue comentado en 2.3, donde febrero y marzo

son los meses en que justamente el invierno presenta humedades relativas sobre 85% con altas precipitaciones de lluvia, en el orden de 19 días/mes.

Los valores se incrementaron gradualmente desde la fase de inicio hasta llegar a un primer valor máximo a los seis meses de la experimentación, coincidiendo este primer periodo con la estación seca del año; luego la resistividad bajó durante el periodo de lluvias que corresponde a siete meses de las pruebas, y nuevamente se incrementan los valores al transcurrir los meses de la estación seca. Este medio de exposición representa la realidad de la región Costa del Ecuador, en sectores sin influencia de atmósferas marinas.

Comparación de comportamiento en los 3 medios de exposición: Las figuras 3.5 y 3.6 permiten comparar los tres medios de exposición para hormigones sin y con inhibidores respectivamente.

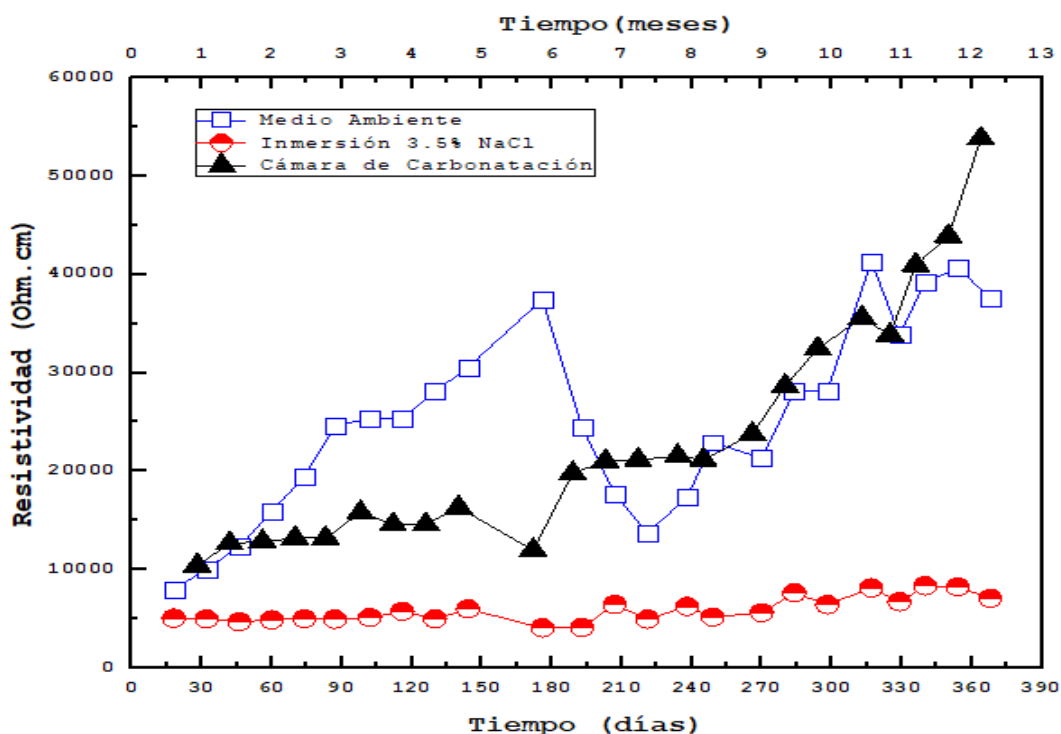


Figura 3.5. Análisis comparativo de resistividades de las probetas en diversos medios sin inhibidor. Fuente: Autor.

Ambas mezclas presentan comportamientos similares respecto a los medios de exposición, siendo las probetas en inmersión en agua salada las que obtuvieron los valores más bajos de resistividad.

La diferencia más apreciable se da en el caso de los hormigones sin inhibidor en cámara de carbonatación cuyos valores de resistividad se incrementaron sostenidamente hasta llegar a ser más altas que las de ambiente urbano en las tres últimas mediciones (Figura 3.5). Sin embargo, a partir de estos resultados, no se puede concluir al momento que el inhibidor proporcione un mejor comportamiento frente a los contaminantes en cuanto a resistividad.

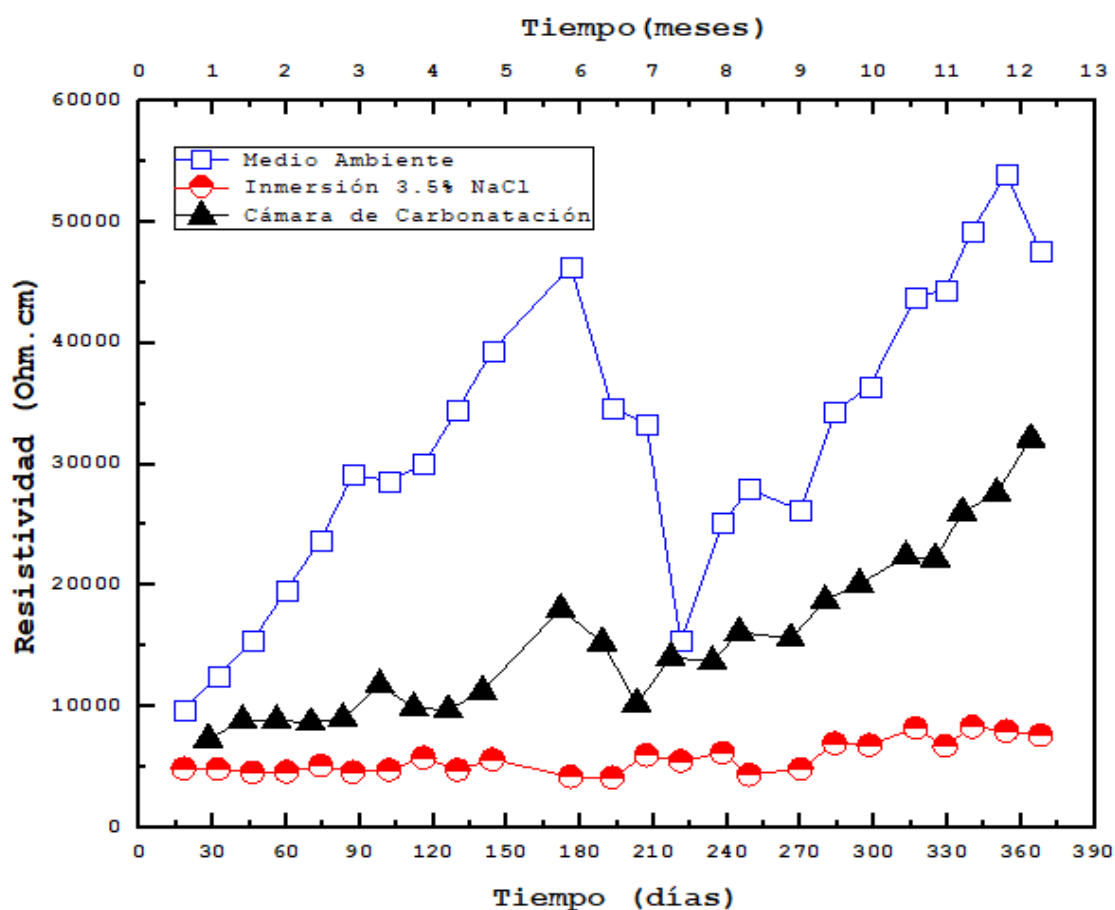


Figura 3.6. Análisis comparativo de resistividades de las probetas en diversos medios con inhibidor. Fuente: Autor.

3.3 Mediciones de potenciales de corrosión.

El potencial de corrosión de las barras de acero embebidos en hormigón fue medido cada quince días respecto al electrodo de referencia interno y respecto a un electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre saturado (CSC), tal como se describió en 2.4.3. Cada punto graficado representa el promedio de 4 mediciones por ensayo.

La tabla 11 "Rangos de potencial de corrosión para acero en hormigón" permite evaluar el estado de corrosión en las armaduras acorde a la norma ASTM C 876-09⁽³⁷⁾ "Método de prueba estándar para determinar los potenciales de media celda de acero de refuerzo en hormigón". A partir de estas directrices normativas, se hace el análisis correspondiente de los potenciales de corrosión en las diversas probetas.

Cámara de carbonatación: Durante el periodo de 364 días de exposición en cámara de carbonatación, los valores de potencial de corrosión de las barras de acero se mantuvieron en niveles de bajo riesgo de corrosión. Las probetas sin inhibidor presentaron ciertos puntos en la zona de riesgo de corrosión intermedio.

La curva de probetas con inhibidor se mantuvo por encima de la curva sin inhibidor, durante la mayor parte del tiempo, tal como se observa en la figura 3.7.

Se produce un efecto positivo en mantener los potenciales de corrosión en un estado pasivo, lo cual se transforma en una ventaja el hecho que la presencia del inhibidor mantiene a las varillas en potenciales menos electronegativos alejando a la armadura de riesgos de corrosión.

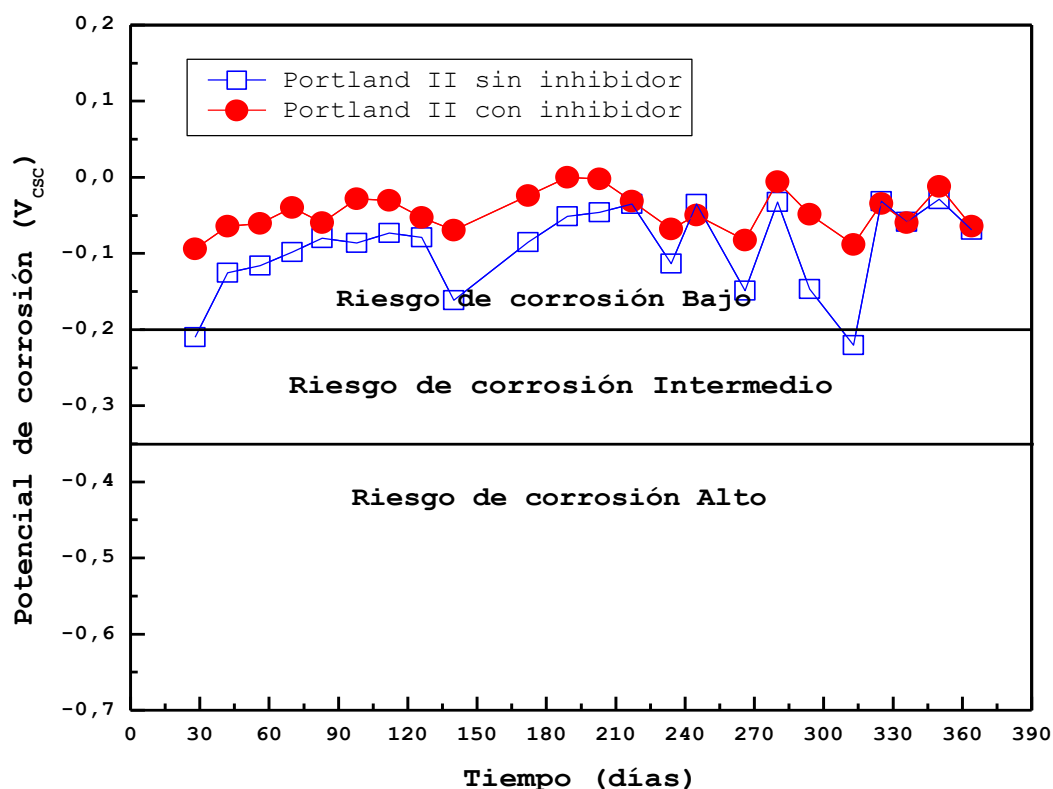


Figura 3.7. Potenciales de corrosión en probetas expuestas en cámara de carbonatación. Fuente: Autor.

Los puntos graficados tienen porcentajes de desviación estándar del 7% al 15% para probetas sin inhibidor y del 17% al 24% para las probetas con inhibidor.

Inmersión en agua salada: Las armaduras de hormigones inmersos en agua salada presentaron valores por debajo de los -350 mV (CSC), durante los 368 días de exposición. La figura 3.8 muestra que las probetas con y sin inhibidor, no muestran diferencias apreciables.

En estos ensayos, los porcentajes de desviación estándar de las mediciones en probetas sin inhibidor van del 1% al 11% y para probetas con inhibidor, los porcentajes de dispersión estuvieron entre el 2% y el 15%

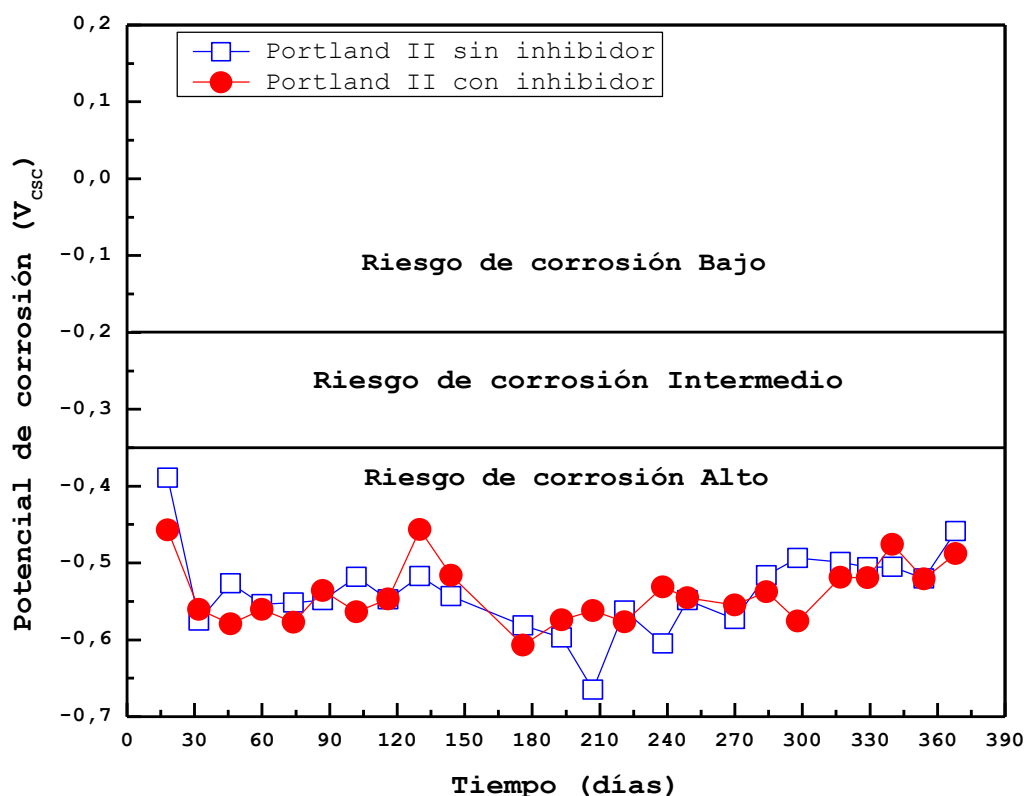


Figura 3.8. Potenciales de corrosión en probetas semi - sumergidas en agua salada. Fuente: Autor.

Ambiente urbano: Las mediciones sobre probetas expuestas al ambiente urbano se grafican en la figura 3.9. Durante el periodo de exposición de 368 días, se obtuvieron valores superiores a los -200 mV (CSC), con riesgo de corrosión bajo y sin diferencias apreciables entre probetas con y sin inhibidor. Esto implica que los potenciales reflejan valores de pasivación del acero.

Los valores promedio graficados tienen porcentajes de desviación estándar del 4% al 14% en las probetas sin inhibidor y del 13% al 25% en probetas de hormigones con inhibidor.

Analizando el comportamiento de las resistividades eléctricas (figura 3.4) y de los potenciales de las armaduras (figura 3.9), se puede ver que los potenciales con y sin inhibidor no son afectados por corrosión, pues se encuentran dentro de la franja

de bajo riesgo por corrosión y en estado de pasivación, sin cambios significativos durante toda la experimentación.

En cambio es notorio el drástico cambio en el comportamiento de las resistividades eléctricas del hormigón producido por cambio de la estación climática, principalmente durante los meses de fuerte invierno entre febrero y marzo (alta humedad relativa, altas precipitaciones, altas temperaturas, etc). Ver tabla 7A, numeral 2.3.

Ecuador está ubicado en la mitad del mundo por su proximidad a la línea ecuatorial o paralelo "cero" (línea equinoccional), y solo cuenta con dos estaciones al año que son el invierno y el verano. En la región costa como por ejemplo en Guayaquil el invierno se presenta entre los meses de diciembre a mayo mientras que el verano se presenta entre junio a noviembre.

La época invernal en Guayaquil es considerada como la estación lluviosa con altas temperaturas, alta humedad y fuertes precipitaciones pero el verano contrasta en cambio con un clima mas agradable que puede ser seco y con temperaturas relativamente mas bajas.

En efecto, en la Tabla 7A se aprecia que durante los meses de febrero y marzo se registran los días con mayor cantidad de lluvias (19 días/mes), con humedades relativas sobre el 85% y es justamente donde la resistividad cae desde un pico en un rango de 35000 Ohm.cm (sin inhibidor) y 45000 Ohm.cm (con inhibidor) a valores de 15000 Ohm.cm aproximadamente, que coincide con la intensidad de la estación invernal; no obstante, las armaduras se mantienen con valores de potenciales prácticamente sin perturbación alguna y en total estado de pasivación.

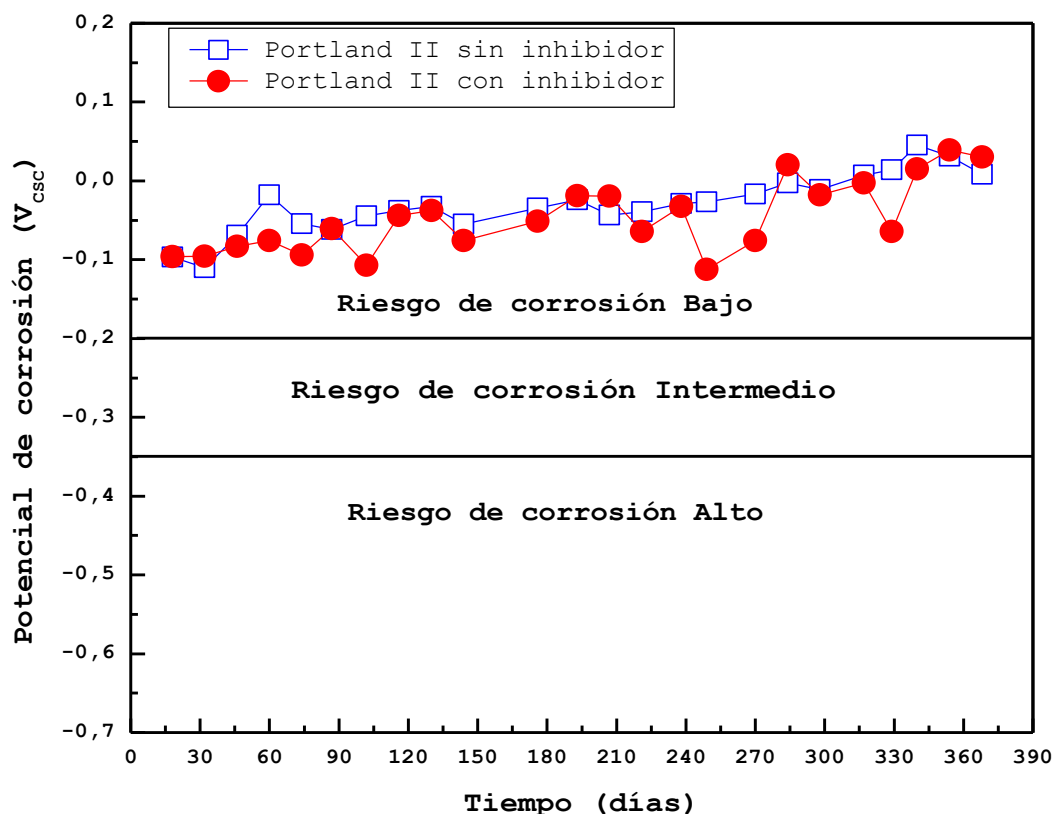


Figura 3.9. Potenciales de corrosión en probetas expuestas al ambiente urbano. Fuente: Autor.

En las figuras 3.10 y 3.11 se compara el comportamiento de los potenciales de corrosión de las probetas sin inhibidor y con inhibidor en los tres medios de exposición ensayados. En dichas figuras se aprecia claramente que las probetas sumergidas en agua salada en ambos escenarios con y sin inhibidor presentan valores de alto riesgo de corrosión.

Todo lo contrario, en las probetas expuestas al medio ambiente y en cámara de carbonatación los valores de potenciales de corrosión se encuentran enmarcadas dentro del área de bajo riesgo de corrosión, lo cual es interesante dentro del punto de vista de durabilidad del hormigón; no obstante, hay una ligera dispersión de los potenciales en las probetas carbonatadas sin inhibidor. Ver las figuras 3.10 y 3.11.

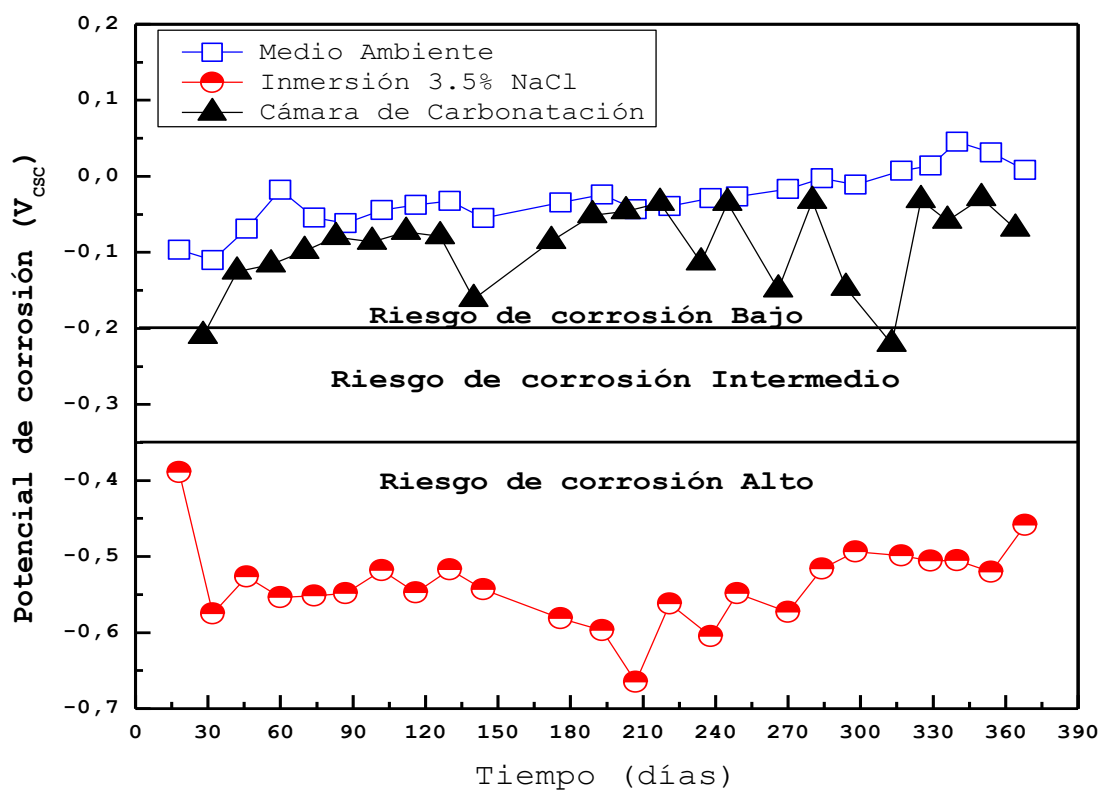


Figura 3.10. Análisis comparativo de potenciales de corrosión en probetas en diversos medios sin inhibidor. Fuente: Autor.

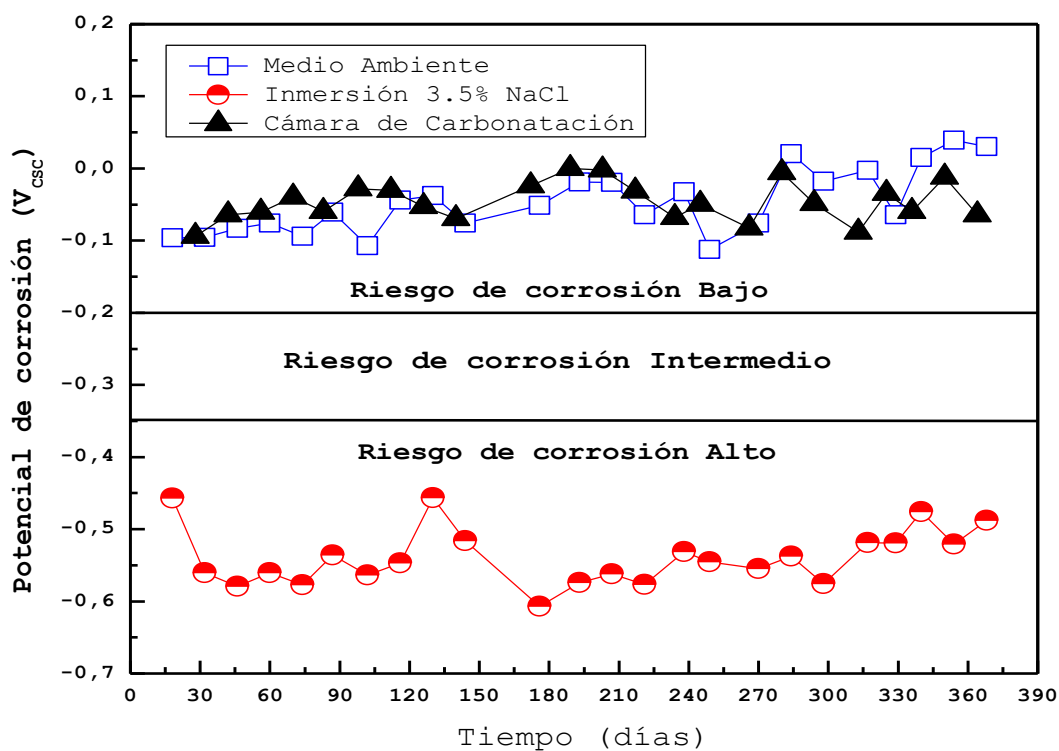


Figura 3.11. Análisis comparativo de potenciales de corrosión en probetas en diversos medios con inhibidor. Fuente: Autor.

3.4 Resultados de ensayos de la velocidad de corrosión.

En esta sección se muestran los valores de velocidad de corrosión calculados con las ecuaciones de la sección 2.4.4. Para obtener estos valores, se realizaron ensayos de galvanostáticos cada quince días, obteniéndose 4 mediciones en cada periodo de ensayo, las cuales se promediaron para ser graficadas y analizadas.

Cámara de carbonatación: Las probetas ensayadas reflejan un comportamiento algo similar (figura 3.12) con una ligera tendencia de menor velocidad de corrosión las que tienen inhibidor. Recuérdese lo indicado en el análisis de resistividad con inhibidor (numeral 3.2), se favorece la conducción eléctrica a estos niveles de 50-60 %HR y ahora esto es complementado con los potenciales (numeral 3.3) que están en valores menos electronegativos, la tendencia es cada vez mas clara en su comportamiento protector.

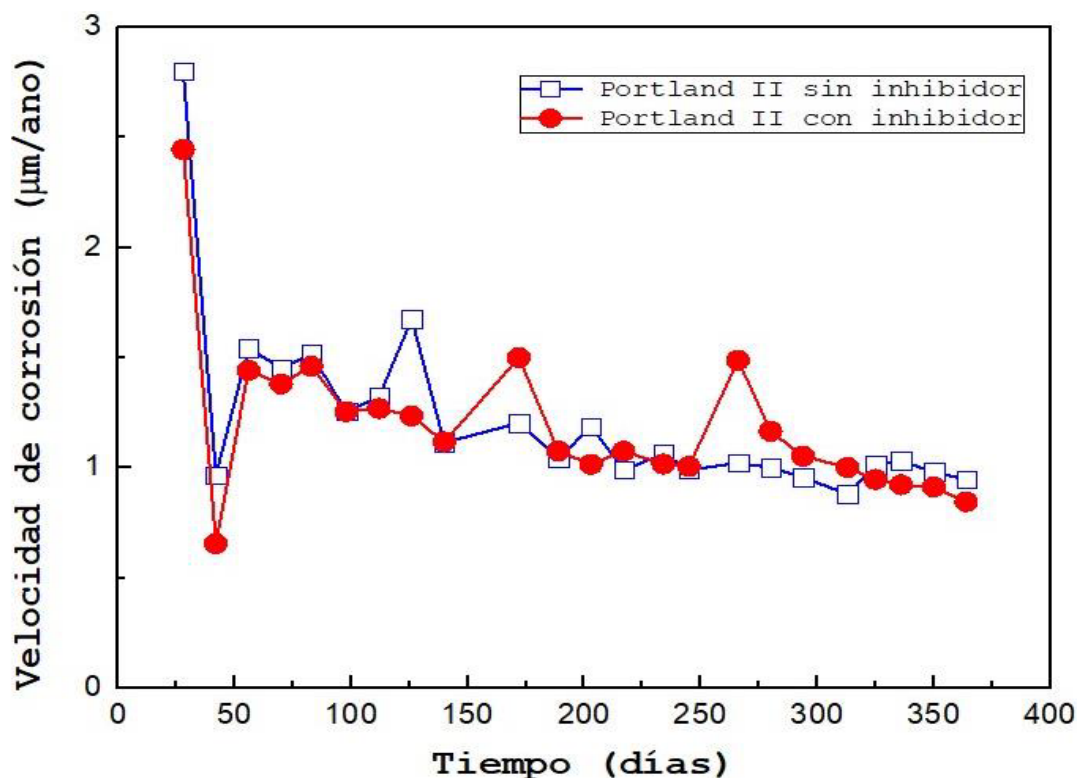


Figura 3.12. Velocidad de corrosión, probetas en cámara de carbonatación. Fuente: Autor.

Los valores obtenidos son menores a 1 $\mu\text{m/año}$ (0,9 $\mu\text{m/año}$ para probetas sin inhibidor y 0,8 $\mu\text{m/año}$ para probetas con inhibidor), ahí también se ve el efecto del inhibidor. La tabla 13 sitúa a estos resultados como nivel de daño muy leve.

En las mediciones quincenales, se obtuvo porcentajes de dispersión del 2% al 13% en probetas fabricadas sin inhibidor. Con inhibidor los porcentajes de dispersión estuvieron entre 2% y 15%. El periodo total de exposición al medio fue de 364 días.

Inmersión en agua salada: Las armaduras de los hormigones en inmersión en agua salada muestran un valor de velocidad de corrosión máximo a los 32 días de exposición (figura 3.13), con 11,2 $\mu\text{m/año}$ para las probetas sin inhibidor y 7,6 $\mu\text{m/año}$ para las probetas con inhibidor.

A partir de ahí, las probetas sin inhibidor muestran valores de velocidad de corrosión desde 3,2 $\mu\text{m/año}$ hasta concluir los ensayos con valores de 4,5 $\mu\text{m/año}$ a 5 $\mu\text{m/año}$. Las probetas con inhibidor poseen menores valores de 3 $\mu\text{m/año}$ y al final del ensayo con 2 $\mu\text{m/año}$. Esto indica un mejor comportamiento de las probetas con inhibidor en un ambiente de inmersión en cloruros.

De acuerdo con la tabla 13, ambos tipos de probetas presentan daños leves en las armaduras en este medio corrosivo. Los valores reportados en las gráficas tienen porcentajes de desviación estándar entre 3% y 16% para hormigones sin inhibidor, y 3% y 17% para probetas con inhibidor. La exposición en este medio se mantuvo durante 368 días.

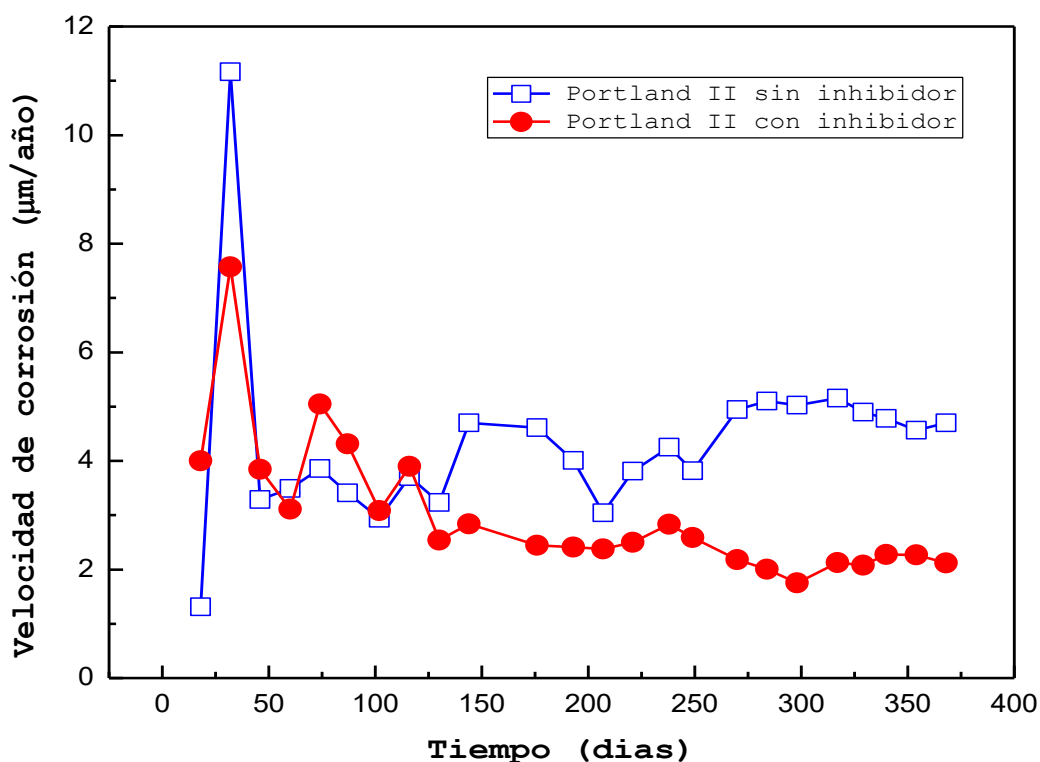


Figura 3.13. Velocidad de corrosión, probetas en inmersión en agua salada.

Ambiente urbano: Las probetas expuestas al ambiente urbano durante un periodo total de 368 días, exhiben comportamientos similares para las probetas con y sin inhibidor como se observa en la figura 3.14.

Los valores fluctúan entre 0,8 $\mu\text{m/año}$ y 1,5 $\mu\text{m/año}$, siendo que las probetas con inhibidor son ligeramente menores, pero sin que esto pueda considerarse una diferencia apreciable; inclusive, se muestra un valor un poco aislado en la tendencia de los resultados a los 130 días, de 2 $\mu\text{m/año}$, el cual se podría descartar porque no incide en los resultados.

Según la tabla 13, estos hormigones están en la categoría desde nivel de daño muy leve (con hormigones muy secos y poco contaminado de cloruros), hasta nivel de daño leve (con hormigones secos, carbonatados o con poca contaminación de cloruros).

Los porcentajes de desviación estándar de los valores reportados para probetas de hormigón sin inhibidor se ubican entre el 2% y el 20%, y para hormigones con inhibidor, entre el 5% y el 22%.

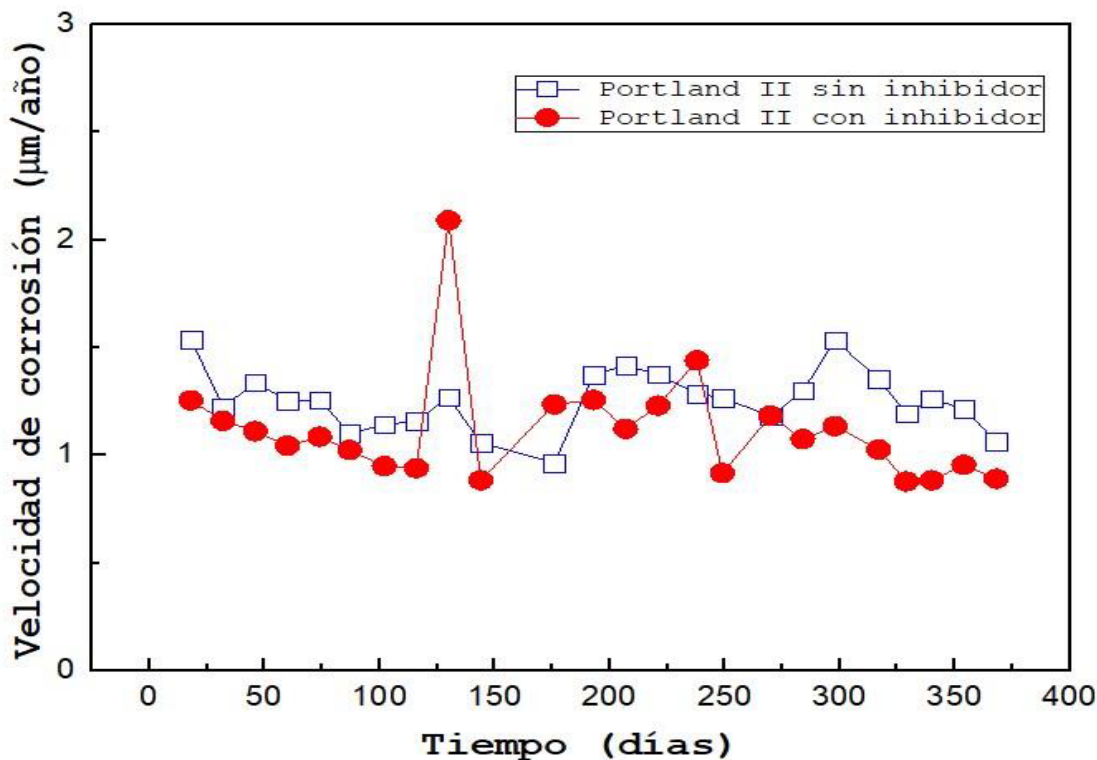


Figura 3.14. Velocidad de corrosión, probetas expuestas al ambiente urbano.

Tendencias de V_{corr} en cámara de CO_2 y en medio ambiente urbano con adición del inhibidor:

Un análisis comparativo en los comportamientos entre las figuras 3.2 y 3.4, es que, si bien es cierto en la cámara de CO_2 la resistividad mantenía valores menores con inhibidor y así mismo, que en la figura 3.4 el escenario fue todo lo contrario, que la tendencia en el ambiente urbano con inhibidor dio valores mayores (siempre comparando las curvas sin inhibidor); en ambos casos, se da el efecto beneficioso de la presencia del inhibidor, dado que las velocidades de corrosión en estos dos medios, dieron valores con menor velocidad de corrosión, que es lo esperado del inhibidor.

Estas tendencias se pueden apreciar en las figuras 3.12 y 3.14 respectivamente.

Comparación de comportamiento en los 3 medios de exposición: En la figura 3.15 se muestran los resultados de velocidad de corrosión en probetas sin inhibidor para los tres tipos de ambiente. Es evidente en esta gráfica que las probetas en inmersión de agua salada muestran una velocidad de corrosión mayor que las probetas sometidas a carbonatación expuestas al ambiente urbano y con tendencia a incrementarse con el tiempo.

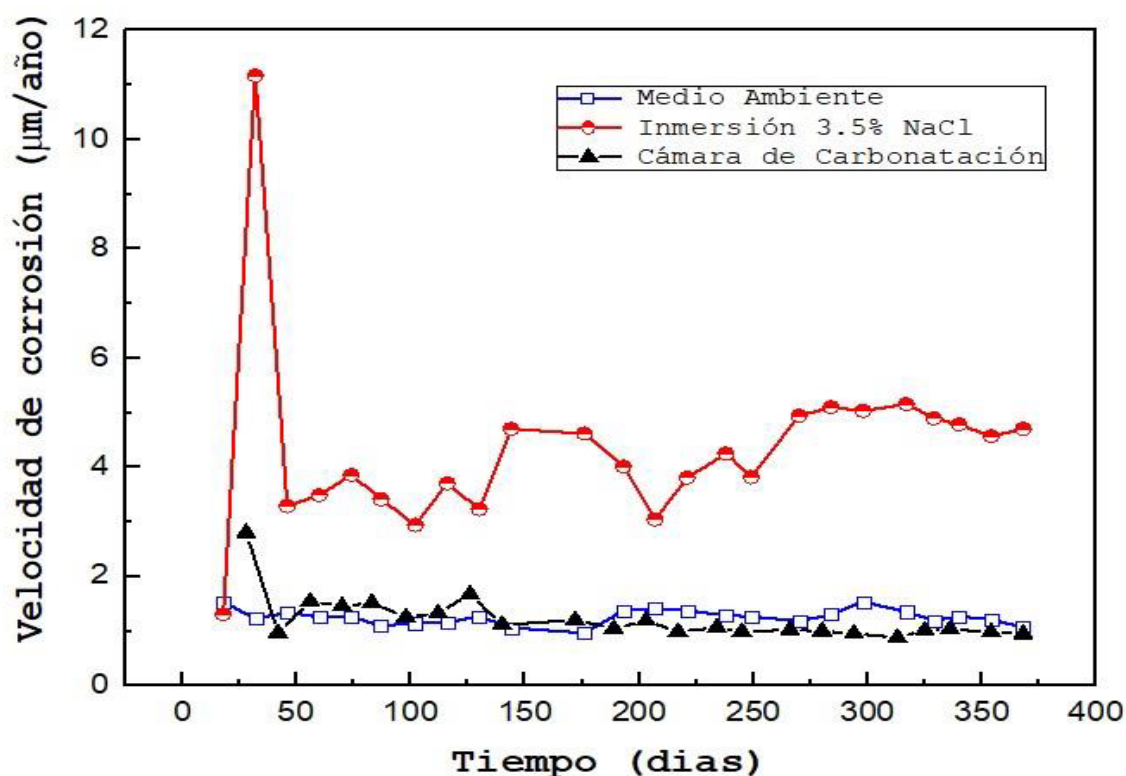


Figura 3.15. Análisis comparativo de velocidad de corrosión en varios ambientes para probetas sin inhibidor. Fuente: Autor.

Para las probetas con inhibidor como se aprecia en la figura 3.16, el escenario es diferente que el visto en la figura 3.15, los valores de la velocidad de corrosión en agua salada muestran

una tendencia decreciente en el tiempo a partir de los 75 días con valores de $5\mu\text{m/año}$, a los 120 días baja a $4\mu\text{m/año}$, a los 150 días sigue bajando la velocidad de corrosión a $3\mu\text{m/año}$ y a partir de este periodo, se hace mas estable la tendencia a la baja como se aprecia a los 250 días, 300 días en adelante.

Este análisis es complementado con la resistividad en agua salada (figura 3.6) altamente agresiva durante todo el periodo de exposición y sin embargo, los potenciales de corrosión (figura 3.11) si bien es cierto se mantienen en un rango de alto riesgo de corrosión, a partir de los 180 días hay una ligera tendencia a subir los potenciales hacia el rango de riesgo intermedio, probablemente por efecto del inhibidor. En todo caso, la armadura nunca estuvo en riesgo de activación.

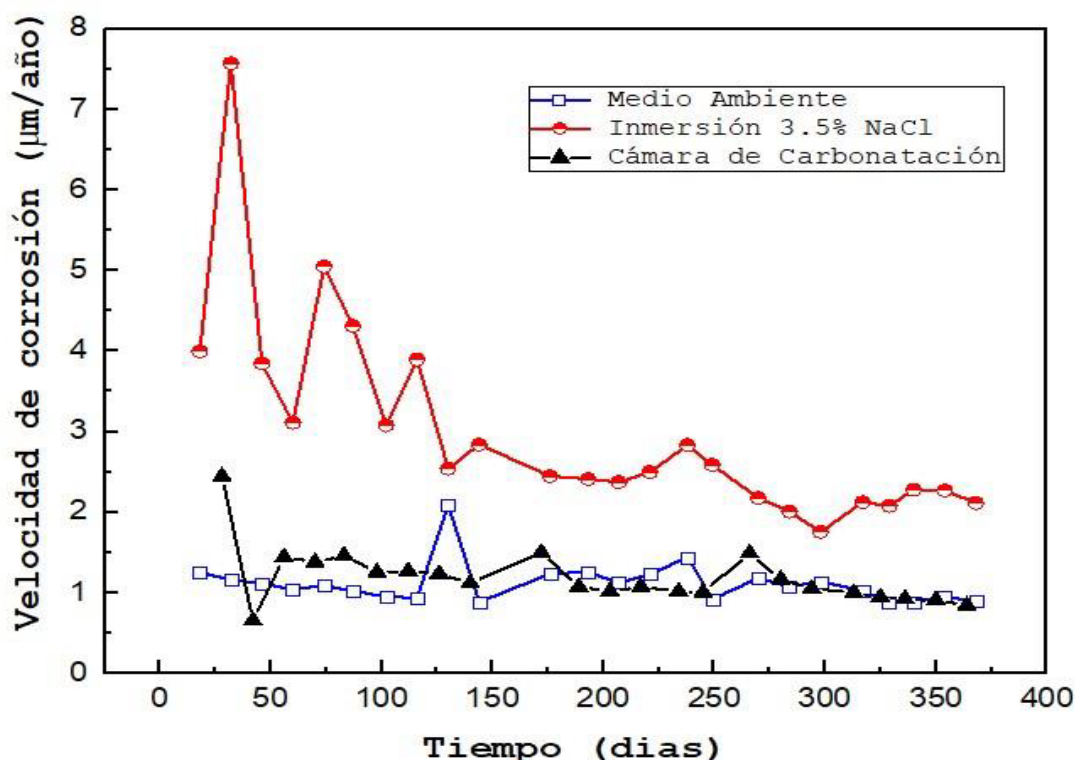


Figura 3.16. Análisis comparativo de velocidad de corrosión en varios ambientes de las probetas con inhibidor. Fuente: Autor.

3.5 Ensayos de difusión de contaminantes

3.5.1 Difusión de CO₂

Se realizaron ensayos de carbonatación de 2 probetas expuestas en cámara de carbonatación para cada periodo (122 y 364 días). Además, se utilizaron dos probetas expuestas al ambiente urbano exterior durante periodos idénticos para realizar comparaciones.

Al realizar las mediciones es aconsejable evitar hacerlas sobre los agregados dado que se registran valores máximos de penetración.

La ecuación 2.23 ($x = K\sqrt{t}$), permite obtener el valor de la constante k de carbonatación para el hormigón ensayado y de esta manera, realizar una proyección del perfil de avance de la profundidad de carbonatación, calculando la profundidad que alcanzaría el frente para distintas edades del hormigón.

En la tabla 17, se presenta los resultados de la profundidad de carbonatación, medidos en cada periodo de ensayos, así como el cálculo de la constante de carbonatación correspondiente.

Estos resultados experimentales durante el año que se realizó el estudio permitieron graficar el comportamiento del proceso difusivo del frente de carbonatación para cada periodo de evaluación, tanto a 122 días de exposición en un caso, como 364 días al final del ensayo.

El valor de la constante de carbonatación a los 122 días de ensayo resultó menor que el valor obtenido a los 364 días, valores que son presentados en la tabla 17 y en la figura 3.17.

TABLA 17
MEDICIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN Y
CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE CARBONATACIÓN.

Tiempo de exposición (años)	Tipo de probeta	Código de probeta	Profundidad avance CO ₂ por probeta (mm)	Profundidad promedio (mm)	K (mm/año ^{0,5})
0.334	CÁMARA DE CARBONATACIÓN	2X - D - C - 1	5.9	6.35	10.98
		2X - D - C - 2	6.8		
	EXPOSICIÓN AMBIENTE EXTERIOR	2X - D - N - 1	2.8	2.8	4.84
0.997	CÁMARA DE CARBONATACIÓN	2X - D - C - 3	7.5	7.35	7.36
		2X - D - C - 4	7.2		
	EXPOSICIÓN AMBIENTE EXTERIOR	2X - D - N - 2	3.2	3.2	3.20

Tal como se mencionó, con estos resultados de K se puede realizar una extrapolación del perfil carbonatado en el tiempo.

Para probetas expuestas al ambiente urbano sin protección, luego de 60 años, que es la vida útil prevista para la mayoría de las estructuras de hormigón armado, se alcanzarían profundidades de 37,2 mm (con el K correspondiente a 122 días) y 24,8 mm (con el K correspondiente a 364 días), tal como se aprecia en la Figura 3.17.

Se aprecia en los dos escenarios tanto en cámara de CO₂ como exposición al medio ambiente que K disminuye en el tiempo, pues el valor de la constante de carbonatación es mayor a los 122 días de ensayo, respecto al valor obtenido a los 364 días.

Analizando de otra manera la figura 3.17, nos podremos dar cuenta que en la curva a 122 días el perfil de carbonatación habrá de llegar a la armadura (a 50 mm) en 21 años, y en la curva de 364 días se demorará 48 años para iniciar el proceso de corrosión de la armadura.

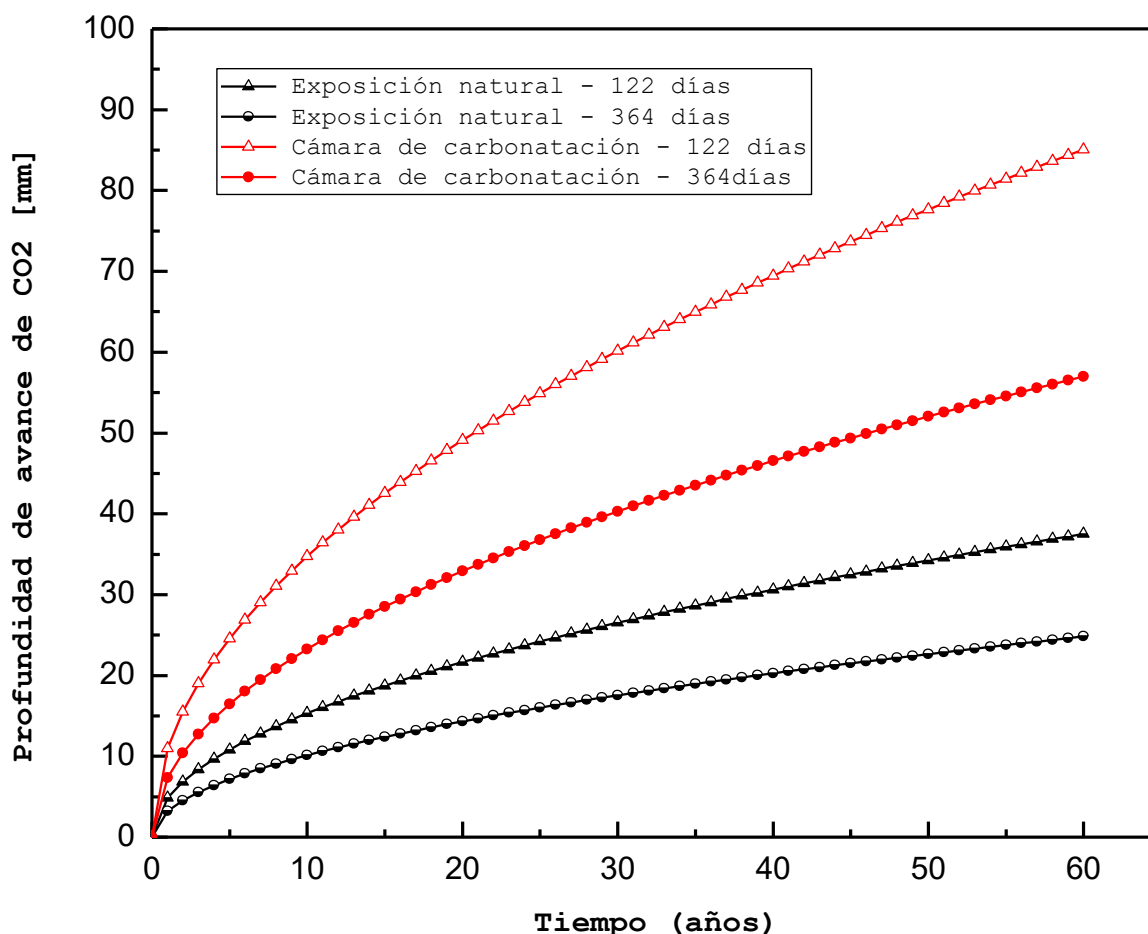


Figura 3.17. Perfil de carbonatación respecto al tiempo en probetas expuestas al ambiente urbano sin protección y en cámara de carbonatación a 99% de CO₂. Fuente: Autor.

Estos resultados en particular, podría ocasionarse debido a que el CO₂ absorbido de manera natural de las probetas expuestas al ambiente urbano de Guayaquil, puedan tener relación con la humedad relativa del sector que en época de invierno es alta y pueda impedir la difusión del CO₂ a través de las redes de poros

al interior del hormigón, ver figura 1.7; no obstante, en verano, el medio ambiente se torna seco de manera inversa al clima en invierno, recuérdese que Ecuador está en la mitad del mundo y solo cuenta con dos estaciones, invierno y verano. Aquí juega un papel protagónico la calidad del hormigón que de por sí es un material heterogéneo, pues un hormigón pobre con grandes redes de poros dará mayor facilidad para el acceso y difusión del contaminante hacia las armaduras.

De acuerdo a la figura 3.17, estas proyecciones solo se cumplen para hormigones expuestos al medio ambiente urbano porque el proceso difusivo del CO_2 es natural en el hormigón, pero no aplican para probetas sometidas a cámara de carbonatación, pues son simulaciones aceleradas de eventos extremos.

Permiten tener referencia del proceso de carbonatación, en este caso supuesto la proyección sería que a los 60 años se alcanzarían valores de 85,1 mm (122 días) y 57,0 mm (364 días), lo cual se aprecia en la figura 3.17.

La extrapolación que se tomó en consideración como línea base en las proyecciones de vida útil, fue la que mayor tiempo de exposición tuvo en el experimento (364 días), en virtud que la curva tiende a ser mas estable durante la difusión, lo cual será comentado mas adelante comparando los resultados de difusión con las pruebas de difusión con cloruros y establecer la diferencia entre estos dos fenómenos de difusión.

Esto permitiría a los ingenieros, diseñadores y constructores definir con un buen factor de seguridad un eficiente espesor de revestimiento y prevenir daños a corto o mediano plazo en el evento de producirse este proceso de carbonatación.

3.5.2 Difusión de cloruros.

Los ensayos de difusión de iones cloruro, dieron como resultado los valores que se detallan en la tabla 18, donde la concentración de cloruro se expresa como porcentaje en masa de cemento. Estos resultados permiten predecir cuándo llegaría el contaminante a niveles considerados críticos para que se produzca el inicio de la corrosión al llegar a la armadura, después de difundirse a través del espesor de recubrimiento de hormigón.

TABLA 18
PROMEDIO DE CONCENTRACIÓN DE CLORUROS EN SECCIONES
DE PROBETAS CILINDRICAS.

SECCIÓN DE PROBETA	CONCENTRACIÓN DE CLORUROS (% en masa de cemento)	
	5 MESES	1 AÑO
1	0,4345	0,515
2	0,175	0,335
3	0,145	0,290

Para la concentración de cloruros obtenida en probetas no expuestas se utiliza un valor de 0,13% como parámetro representativo a tiempo de exposición $t=0$.

Adicionalmente, se tomó una concentración umbral de 0,40% que según la información proporcionada en la tabla 15⁽⁵⁷⁾, corresponde a la concentración crítica por presencia de iones cloruros totales o también denominados cloruros solubles en ácido.

El procedimiento para determinar los cloruros solubles está descrito en la norma ASTM C1152 "Método de prueba estándar para

el cloruro soluble en ácido en mortero de hormigón ⁽⁵⁵⁾”, en la misma, se describe el procedimiento de preparación, trituration y posterior análisis químico por titulación volumétrica con nitrato de plata.

Hay que apreciar, que de acuerdo con ACI 318S-14⁽⁴⁹⁾, el espesor de recubrimiento de refuerzo sugerido es de 50mm, con el cual se realizó los cálculos de simulación de difusión del cloruro proyectado hasta llegar a la armadura; lo cual fue recomendado en la sección 2.4.5.

Con estas consideraciones, empleando el programa Matlab se obtuvieron los valores de concentración superficial y coeficiente efectivo de difusión para cada periodo de ensayo, los cuales son presentados en la tabla 19; con estos valores se realiza la extrapolación del proceso difusivo de la concentración de los cloruros teniendo como referencia el espesor de recubrimiento de 50mm.

El coeficiente efectivo de difusión aumentó con el tiempo de exposición, al igual que la concentración superficial.

En la figura 3.18 se pueden observar los resultados mostrados en la tabla 19.

TABLA 19
COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO Y CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL
CALCULADOS.

Tiempo (años)	Def (cm ² /s)	Cs (%)
0,417	1,132E-07	0,645
1	2,504E-07	0,650

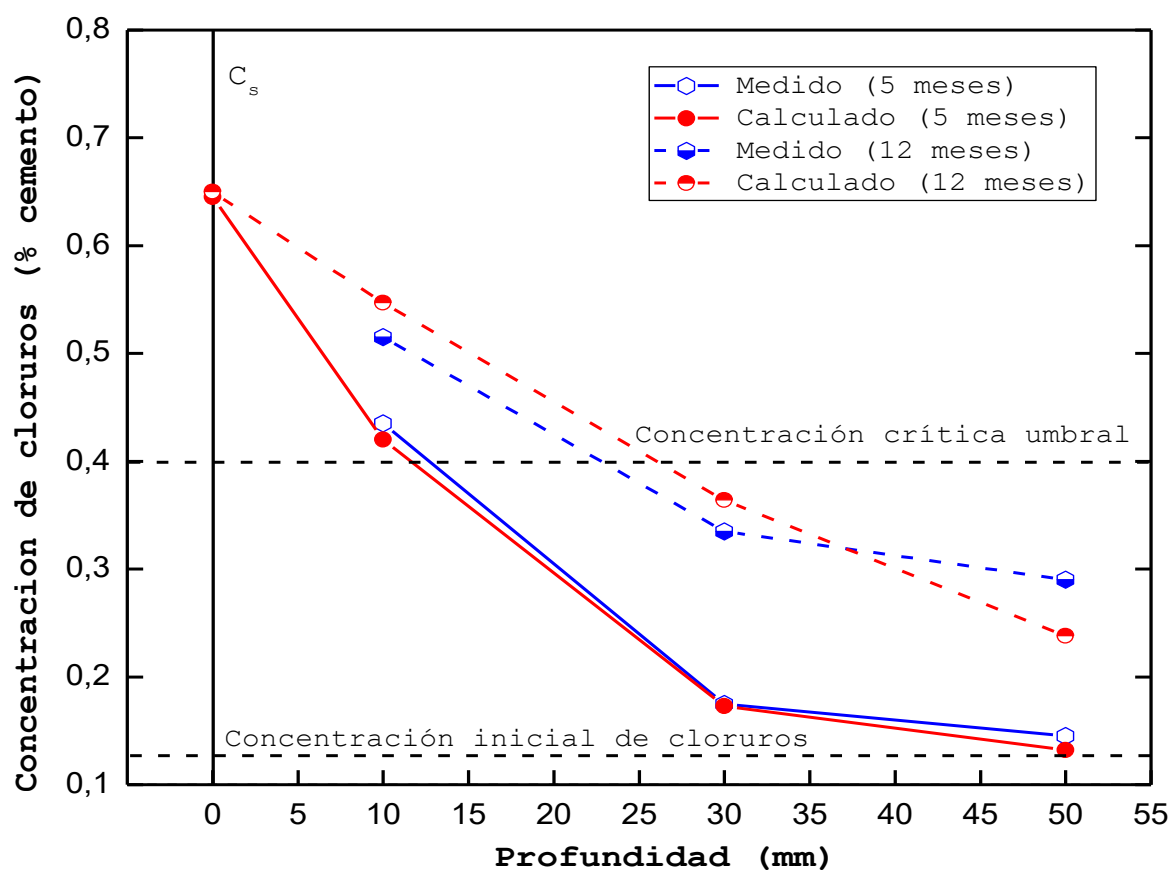


Figura 3.18. Perfil de concentración del ion cloruro en % de masa de cemento, en función del espesor de recubrimiento, valores medidos y calculados. Fuente: Autor.

En la figura 3.19 se aprecia la concentración de ion cloruro para edades progresivas del hormigón, a la profundidad

referencial de 50mm. La concentración umbral de 0,40% se alcanzaría a los 8,6 años ajustando los valores obtenidos con 5 meses de exposición; mientras que, para 1 año de ensayo, la concentración crítica umbral se alcanzaría a los 3,8 años.

Es evidente que los valores del coeficiente de difusión efectivo y de concentración cambiarán en el tiempo, pues todos los valores son obtenidos a partir del análisis de la concentración de cloruros en función de la profundidad, ya que las ecuaciones son válidas si el hormigón es homogéneo, si D_{ef} y C_s son constantes y no hay reacciones del cloruro con el hormigón⁽⁵⁹⁾. En la práctica, esto no ocurre y al no ser homogéneo, sus propiedades son diferentes desde la superficie. En todo caso, estos resultados obtenidos de la difusión de los iones cloruros en estas muestras de hormigón nos indican que el hormigón ensayado permite con facilidad el ingreso de los cloruros al interior del hormigón a través de las redes de poros; tal vez, producido por la heterogeneidad del hormigón.

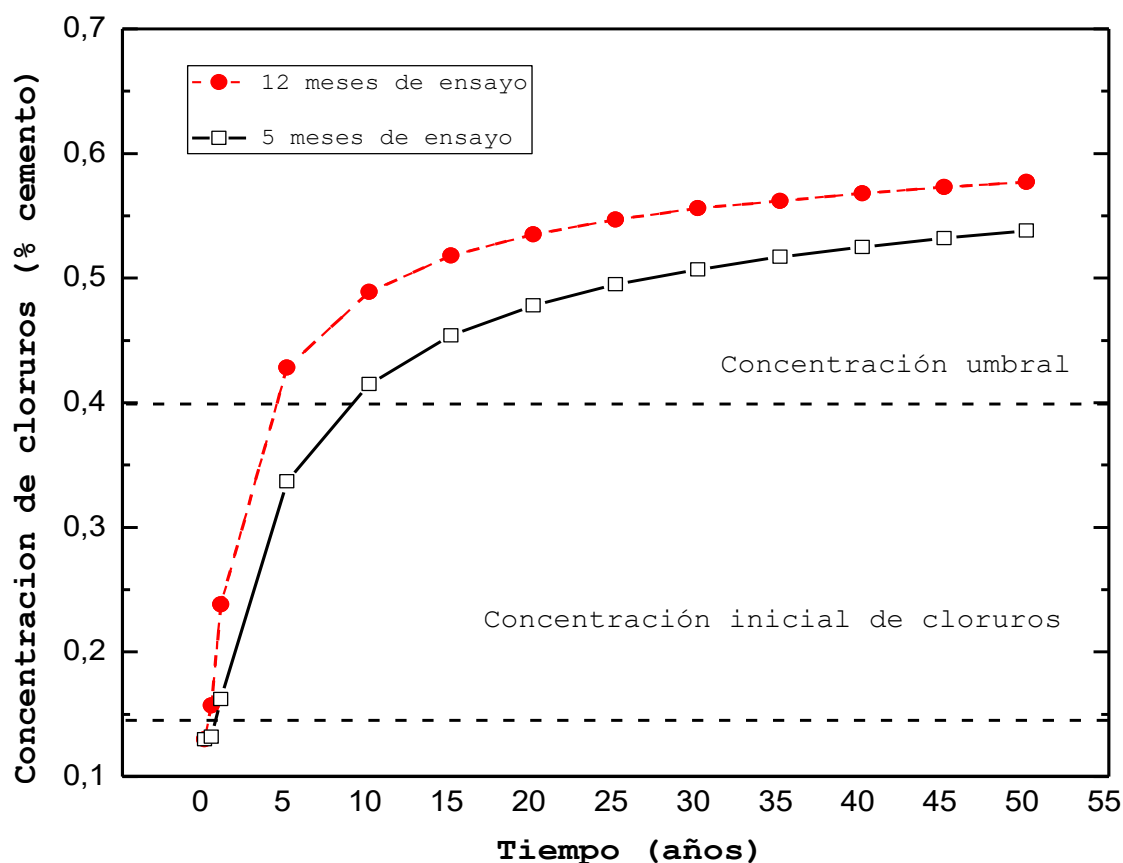


Figura 3.19. Concentración del ion cloruro en % de masa de cemento a una profundidad de 50mm, en función del tiempo.

Fuente: Autor.

Diferencias en el proceso de penetración entre el CO₂ y cloruros al interior de la masa de hormigón:

1. La carbonatación se da por un ataque generalizado creando un frente de deterioro al interior del hormigón uniforme hasta llegar a la armadura, tal como lo describe la figura 3.20 con la pérdida de alcalinidad en el transcurrir del tiempo.
2. La velocidad de ingreso que produce el frente de carbonatación es casi constante, por lo que el modelo es mas apropiado para describir su desempeño aplicando la regla de la raíz cuadrada del tiempo, ecuación 2.23 ($x = K\sqrt{t}$), siendo la constante k directamente proporcional a la penetración x.

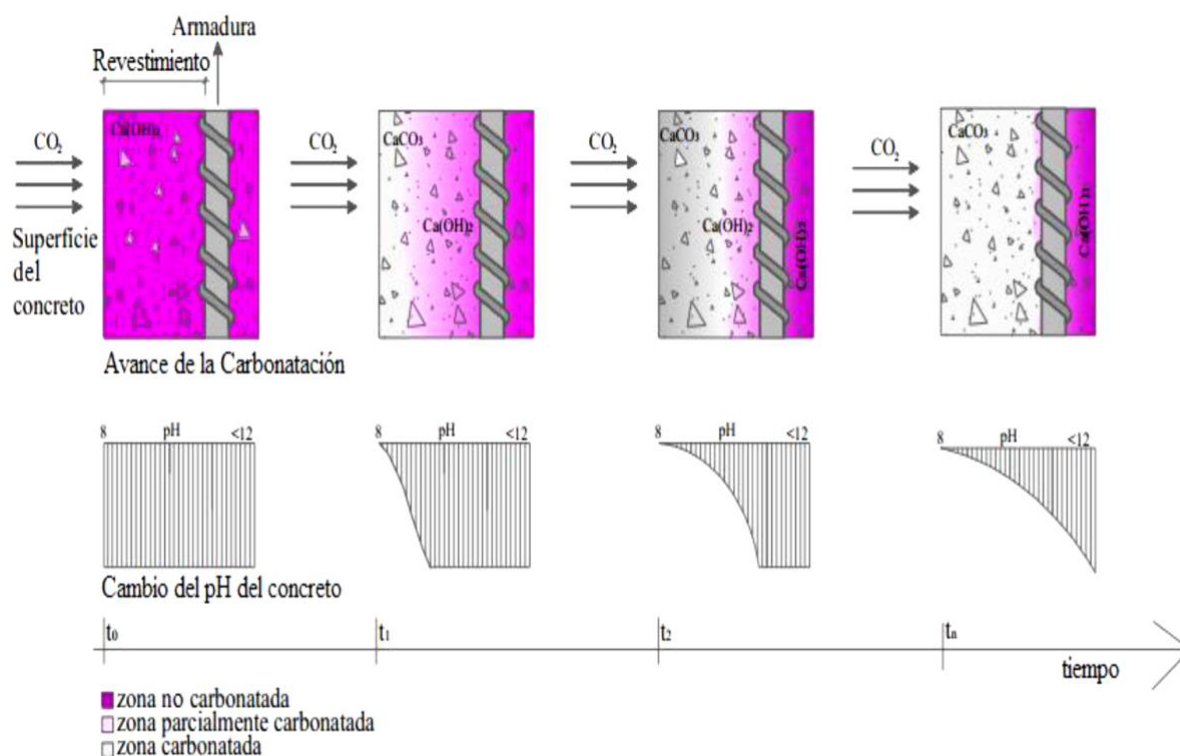


Figura 3.20. Avance del frente de carbonatación en el tiempo y pérdida de la alcalinidad (pH) en el hormigón ⁽⁶⁰⁾.

3. El ataque producido por los cloruros se da en forma de picaduras que puede ser acentuado por la heterogeneidad de la estructura del hormigón, por lo tanto ya no podría considerarse un perfil de difusión como el caso de la carbonatación, en que la velocidad de ataque es casi constante ⁽⁶⁰⁾.
4. Cuando se produce el ingreso de cloruros, el modelo a seguir de acuerdo a la literatura es el de Fick (ecuación 2.25) cuya función error contiene en el denominador la raíz cuadrada del tiempo y también al coeficiente de difusión, donde la concentración crítica $C(x,t)$ es la que produce la despasivación de la armadura.

3.6 Modelo de vida útil de Tuutti.

De acuerdo con J. Gonzalez y J. Miranda ⁽¹⁴⁾, en hormigones sanos sin cloruros y no carbonatados se tienen velocidades de corrosión

pequeñas como consecuencia de la formación de una capa pasivante sobre las armaduras, por lo que la cinética de deterioro es muy lenta y en consecuencia, el hormigón tendrá alta durabilidad o vida útil.

El período de iniciación de la corrosión por acción de los procesos difusivos de los contaminantes equivaldría al tiempo que estos tardan en llegar hasta las armaduras.

El interés que se tiene, por lo tanto, es analizar este tiempo de iniciación según los resultados obtenidos en los ensayos en hormigones con cemento tipo II aquí en Guayaquil - Ecuador principalmente que es el de mayor uso en la construcción.

Estos resultados con esta experiencia, se pueden extrapolar a otras regiones del país considerando las variantes medio ambientales como por ejemplo, temperatura, humedad relativa, y características del proceso de mezcla del hormigón, relación agua/cemento, etc.

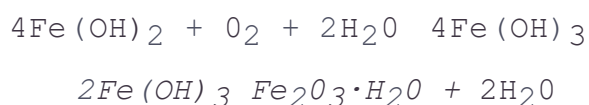
3.6.1 Carbonatación.

Para las proyecciones de durabilidad de acuerdo a los conceptos vertidos por Tuutti⁽¹⁷⁾, el proceso de carbonatación llegaría a la armadura en 250 años de acuerdo al espesor de revestimiento de 50 mm sugerido; resultado obtenido de los ensayos con probetas cilíndricas expuestas a ambiente externo, análisis válido para la curva obtenida a 364 días de ensayo.

Bajo las condiciones de cámara de carbonatación, esta profundidad se alcanzaría luego de 67 años, siempre considerando los ensayos que han tenido mayor tiempo de exposición dado que la constante de carbonatación es mas estable en el tiempo.

Este comportamiento estaría acorde al observado en las mediciones de probetas cúbicas con armaduras, puesto que durante el año de evaluaciones los potenciales de corrosión se mantuvieron en niveles de bajo riesgo de corrosión en hormigones con y sin inhibidor. La velocidad de corrosión al final del año de ensayos fue menor a 1 $\mu\text{m/año}$ para hormigones con y sin inhibidor, es decir un nivel muy leve de daños.

Analizando la figura 1.8, de acuerdo al modelo de vida útil dado por Tuutti la etapa de iniciación se produce cuando el frente de carbonatación ha llegado a la armadura pero los productos se forman en la etapa de propagación, el hidróxido ferroso transformándose a hidróxido férrico y luego en óxido férrico hidratado, producto de corrosión característico del acero⁽⁶¹⁾:



En todo caso, si extrapolamos a condiciones reales, la velocidad de carbonatación en un hormigón, dependerá definitivamente de las condiciones medio ambientales, tales como la humedad del entorno, temperatura y concentración de dióxido de carbono, así como también de factores relacionados con su alcalinidad y permeabilidad que permitan la difusión del CO_2 al interior del hormigón a través de los poros⁽²⁰⁾, la reacción de carbonatación depende que haya agua, reacción que se produce de manera preferencial a humedades relativas entre 50 a 60%⁽⁶²⁾; si los poros están saturados o cuando se encuentra el hormigón con la red de poros seca, prácticamente el CO_2 no puede ingresar y se reduce la reacción de carbonatación.

Saura⁽²¹⁾, indica que la difusión del dióxido de carbono es facilitada por el aire en los poros, y que la difusión del CO_2

en el agua es cuatro órdenes de magnitud más lenta que en el aire.

3.6.2 Iones cloruro.

La presencia de los iones cloruros deja en evidencia lo vulnerable que puede ser el comportamiento de las armaduras al interior del hormigón en términos de durabilidad frente a este contaminante. La concentración umbral de 0,40% obtenida con los datos de transporte a 5 meses de exposición, se lograría a 8,6 años y 3,8 años empleando los datos a 1 año de exposición.

En el mismo contexto y analizando la curva de la figura 3.19, tomando como referencia el valor de concentración crítica "umbral" de 0,40% dado por Bamforth⁽⁵⁷⁾, se puede considerar que el proceso difusivo de los cloruros llevaría a las armaduras a una etapa más agresiva de deterioro y propagación de la corrosión, pues en 20 años la concentración se tendría 0,53% y en 50 años se alcanzaría 0,57%; este análisis para espesor de 50mm.

La pregunta interesante que se plantea para relacionar la disminución de la velocidad de corrosión en el tiempo, sería conocer el valor de la concentración de cloruros cercano al umbral de 0,40% pero considerando probetas cúbicas, las cuales mantuvieron un espesor de recubrimiento de 10mm hacia las armaduras (en las paredes laterales de las muestras). Se debe tener presente que las curvas de concentración de cloruros fue obtenida para espesor de 50mm (figura 3.19).

Empleando el programa Mathcad, e interpolando la corrida a 10mm en la curva a 5 meses, se obtuvo la concentración de cloruros en 0,396% a 120 días cercano al umbral de 0,40%, pero a 150 días se obtuvo 0,418% pasando el límite umbral. Del mismo modo, en la gráfica a 12 meses el valor dio 0,388% en solo 50 días de

exposición, ya en los 60 días la concentración supero el umbral al obtener 0,408%.

Estos resultados reflejan que las probetas cúbicas a los 10mm ya estaban contaminadas a los 150 días (curva a 5 meses) y 60 días (curva a 12 meses).

Esta situación probablemente fue contrarrestada por la presencia del inhibidor que produce cierta tendencia en la reducción de la tasa de corrosión, por lo que se estaría evidenciando sus beneficios. El efecto del inhibidor ante la velocidad de corrosión es evidente a partir de 150 días, tal como se explicó en 3.4 (ver figura 3.16).

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones.

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se concluye lo siguiente:

1. La presencia del inhibidor muestra efectos diferenciables en los siguientes ensayos: menor resistividad en cámara de carbonatación, mayor resistividad en probetas expuestas a la atmósfera urbana, menor potencial de corrosión en cámara de carbonatación y menor velocidad de corrosión en inmersión en agua de mar.
2. Respecto a la velocidad de corrosión, en los sistemas de exposición en cámara de carbonatación y medio ambiente urbano, no hay diferencia en la velocidad de corrosión en las probetas con y sin inhibidor. La diferencia se da en probetas expuestas a inmersión en agua de mar, pues al cabo de un año, la velocidad de corrosión se reduce a 2 $\mu\text{m/año}$ en las probetas con inhibidor, comparado con valores de 4,5 $\mu\text{m/año}$ a 5 $\mu\text{m/año}$ en las probetas sin inhibidor, poniendo de manifiesto su efecto favorable.
3. El inhibidor comenzó a actuar a partir del quinto mes de ensayo (150 días), lo cual es evidente en la figura 3.13 en que se aprecia la tendencia a bajar la velocidad de corrosión en las probetas que tienen inhibidores en inmersión en agua de mar, evidenciándose el efecto benéfico de su empleo.
4. En términos de propiedades mecánicas, el diseño del hormigón elaborado con cemento portland tipo II con la adición del inhibidor estudiado cumple con las expectativas para la fabricación de probetas con valores de resistencia a la compresión superiores a lo que demanda la normativa de la construcción a los 7, 14 y 28 días de ensayo.

5. Para las probetas expuestas en cámaras de carbonatación, la resistividad eléctrica presenta niveles de riesgo moderado de corrosión con una ligera tendencia a incrementar su valor, en tanto que, los potenciales de corrosión presentan valores estables en zona de bajo riesgo de corrosión y se constata este comportamiento dado que la velocidad de corrosión presenta niveles de daño entre muy leve a leve.

6. Las probetas ensayadas al ambiente urbano de Guayaquil manifiestan resultados similares a las presentadas en las probetas de carbonatación, pero más estables; pues, muestran riesgo moderado de corrosión en las mediciones de resistividad; los potenciales de corrosión de sus armaduras están en niveles de bajo riesgo de corrosión y, por ende, la velocidad de corrosión con daño muy leve.

7. El proceso de carbonatación en las muestras ensayadas a exposición natural fue muy lento, con una profundidad de carbonatación entre 24.8 a 37.2 mm proyectada a 60 años, lo que es adecuado si se considera que la atmósfera de Guayaquil está categorizada en ISO 9223 como moderadamente agresiva (C₃).

8. En el caso hipotético inclusive si fuere el caso de un comportamiento atípico con hormigón carbonatado, como lo fue el ensayo acelerado con CO₂, indicaría que la carbonatación tomaría más de 50 años en atravesar el espesor de recubrimiento de 50mm; esto reflejaría un buen comportamiento de esta mezcla de hormigón frente a este contaminante.

9. Las probetas inmersas en agua de mar, presentaron alto riesgo de corrosión desde el inicio de las mediciones, dado por los valores obtenidos de bajas resistividades del hormigón y potenciales de corrosión activos en las armaduras; no obstante, la velocidad de corrosión mantiene otra tendencia con niveles de

daño leve, pues inclusive no se alcanzó la concentración crítica umbral (0.4%) después de un año de exposición en inmersión.

10. Los ensayos electroquímicos y de difusión muestran que la mezcla ensayada no sería apta para aplicaciones en inmersión directa en agua de mar.

4.2 Recomendaciones.

Se recomienda lo siguiente:

1. Evaluar diferentes mezclas de hormigón, con varios tipos de inhibidores, principalmente en ambientes de inmersión en agua de mar, con ensayos de mayor tiempo de exposición para que la concentración de cloruros en la armadura sea igual o mayor al valor umbral al cual se espera el ataque corrosivo.

2. Investigar en el diseño del hormigón, el efecto de la adición de zeolitas que son puzolanas naturales a base de aluminosilicatos naturales y que hay grandes fuentes de este mineral en Ecuador o adicionar geopolímeros, que son polímeros sintéticos inorgánicos, todo esto con el objetivo de analizar su efecto sobre la velocidad de corrosión en las armaduras embebidas en el hormigón.

3. Para el estudio de los efectos de la contaminación con cloruros, es recomendable también realizar la exposición en ciclos de inmersión y secado, con el fin de simular el efecto que producen las mareas.

4. Estudiar el desenvolvimiento de mezclas similares con otras técnicas de ensayo que permitan relacionar los resultados obtenidos en esta investigación; tales como: curvas de extrapolación de Tafel, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), pulsos de potencial, estas últimas que son

técnicas no estacionarias y que en principio permiten obtener la misma información requerida que es la velocidad de corrosión.

5. En el tema de inspección en estructuras en obras, se recomienda el empleo del equipo GECOR, que es básicamente un corrosímetro comercial de campo (in-situ) que emplea la técnica de pulso galvanostático y se podría obtener información de primer orden respecto al estado de edificaciones, puentes, muelles portuarios, que ya han sobrepasado los 30 años de vida útil y de esa manera conocer el comportamiento de las armaduras; ya sea, midiendo potenciales de corrosión, corriente de corrosión y por ende determinar la velocidad de corrosión de estos elementos estructurales.

BIBLIOGRAFÍA

1. INEC, Instituto Nacional de Estadística y Censos, Evolución de las variables en los censos de población y vivienda del Ecuador, www.ecuadorencifras.gob.ec.
2. T.A. Soylev, and M.G. Richardson, "Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete: State-of-the-Art Report", Construction and Building Materials, Vol. 22, No 4, 2008, p.1.
3. ISO 8044:2020, "Corrosión de metales y aleaciones. Vocabulario".
4. O.S. Baghabra Al-Amoudi, M. Maslehuddin, A.N. Lashari, A. Almusallam, "Effectiveness of Corrosion Inhibitors in Contaminated Concrete". Cement & Concrete Composites 25, 2003, p.440.
5. D. Bjegovic, B. Miksic, "MCI Protection of Concrete, A Supplement to Materials Performance, Corrosion Prevention and Control Worldwide, NACE International, January 2001, p.10.
6. J.J. Eiroa, Historia de la Ciencia y de la Técnica, La Prehistoria. Paleolítico y Neolítico, Ediciones Akal S.A., Madrid, 1994. p. 40-51.
7. J. Strike, De la Construcción a los Proyectos, La Influencia de las Nuevas Técnicas en el Diseño Arquitectónico, 1700-2000, Editorial Reverté, Barcelona, 2004, p.63-64.
8. R. Camaniero, Breve historia de los Aglomerantes, Notas Técnicas, Instituto Ecuatoriano del Cemento y del Concreto -INECYC, Primera Edición, Imprenta NOCIÓN - Quito, 2009, p.9.
9. EPCE, Empresa Pública Cementera del Ecuador, Plan Estratégico 2014 - 2017. Consumo per Cápita de Cemento en Ecuador, www.cemento.gob.ec, 2014, p12-13.
10. T.E. Harmsen, Diseño de Estructuras de Concreto Armado, 4ta. Edición, 2005, p.11.

11. ASTM C150/C150M-16, "Standard Specification for Portland Cement".
12. J. Bernal, Vigas: Estudio de las Vigas de Hormigón Armado: su diseño, cálculo y dimensionamiento, Editorial Nobuko, Buenos Aires, 1ra. Edición, 2005. p. 261-263.
13. A. M. Elguero, Patologías Elementales, Editorial Nobuko, Buenos Aires, 2004, p.9.
14. J. Gonzalez, J. Miranda, Corrosión en las Estructuras de Hormigón Armado: Fundamentos, Medida, Diagnóstico y Prevención, CENIM-CSIC, Madrid, 2007, p.146-163.
15. A. del Valle, T. Perez, M. Martinez, "El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado", Publicación Técnica No. 182, Secretaría de Comunicaciones y Transportes, Instituto Mexicano del Transporte, Sanfandila, Qro, 2001, p.38-39.
16. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, NACE International, Second English Edition, Houston, Texas, 1974, p.313.
17. K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockholm, 1982, p 18-72.
18. J. M. Gaidis, A. Rosemberg. Using Corrosion Inhibitors to Avoid Damage to Reinforced Concrete, Materials Performance, Corrosion Prevention and Control Worldwide, January, 2004, p.48-51.
19. J. Calleja., M.C. Andrade, Prevención de la corrosión de armaduras en el hormigón mediante aditivos inhibidores, Materiales de Construcción, Vol. 23, No 150-151, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, (1973), p.181-183.
20. F.C. Gómez de León, D.J. Alcaraz, Manual básico de corrosión para ingenieros, Universidad de Murcia, Editorial Murcia, (2004), p.95.

21. P. Saura, Inhibidores en el inicio y propagación del proceso de corrosión de las armaduras en el hormigón armado, tesis doctoral Universidad de Alicante, España, (2011), p.60-67.
22. P. Montes-García, H.Z. López, T. W. Bremner, Eficacia de Inhibidores de Nitrito de Calcio CNI en Concreto Agrietado, Revista Ingeniería de Construcción, V. 24 N3, (Santiago, dic. 2009).
23. R. Venegas, Inhibidores de la corrosión de acero en hormigón armado en ambiente marino, Suplemento Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales, 2009, SI (2): 603-607, IBEROMET, Colombia, 2008, p.603-604.
24. J. Orte, Sistema de reparación anticorrosiva mediante el uso de inhibidores de corrosión migratorios MCI, Sostenibilidad: Eficiencia Energética, Evaluación de Edificios y Estructuras, S5E, (2011), p.4.
25. B. Bavarian, L. Reiner, Improving Durability of Reinforced Concrete Structures using Migrating Corrosion Inhibitors, Corrosion 2004, NACE paper 04323, (2004), p.2.
26. INEN, Instituto Ecuatoriano de Normalización, Norma Técnico Ecuatoriana NTE INEN 152-2010 Cuarta revisión, "Cemento Portland. Requisitos", Primera Edición, Quito, 2010.
27. ASTM A615/A615M - 13 "Especificación Normalizada para Barras de Acero al Carbono Lisas y Corrugadas para Refuerzo de Concreto".
28. INEN, Instituto Ecuatoriano de Normalización, Norma Técnico Ecuatoriana, NTE INEN 102 Grado A42-2011, "Varillas corrugadas de acero al carbono laminadas en caliente para hormigón armado, Quito, 2011.
29. ASTM C31/C31M-10 "Práctica normalizada para preparación y curado de especímenes de ensayo de concreto en la obra".
30. ISO 9223:2012, "Corrosion of Metal and Alloys - Corrosivity of Atmospheres, Classifications".
31. M. Morcillo, E. Almeida, B. Rosales, J. Uruchurtu, M. Marrocos, Corrosión y Protección de Metales en las

- Atmósferas de Iberoamérica, Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica - MICAT, Programa CYTED, 1998
32. ASTM C 39/C39M-14a "Método estándar de Prueba de resistencia a la Compresión de Probetas Cilíndricas de Concreto".
 33. M. Picos, Durabilidad en el hormigón armado. La resistividad eléctrica como indicador de durabilidad. Universidade da Coruña. Escuela Universitaria de Arquitectura Técnica. (2013-2014), p. 43-44.
 34. G.S. Duffó, S.B. Farina, "Corrosión en estructuras de hormigón armado. Un fenómeno bien conocido pero que aún sigue causando considerables daños", AAPC, revista Cel, Tomo 69, No4, Argentina, 2019, p. 60.
 35. M. Moreno, C. Requena, W. Morris, G. Alvarez, G. Duffo, Corrosión de armaduras en hormigones de altas prestaciones, Jornadas SAM 2000. IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga; (Buenos Aires, 2000).
 36. ASTM-G57-06, "Standard Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method".
 37. ASTM C 876-09, "Método de prueba estándar para determinar los potenciales de media celda de acero de refuerzo sin recubrimiento, embebido en hormigón".
 38. R. Winston, H. Uhlig, "Corrosion and corrosión control. An introduction to corrosion science and engineering". Wiley Interscience, Fourth edition, 2008, p. 66-67.
 39. D.A. Jones, "Principles and prevention of corrosion, Second edition, Prentice Hall, 1996.
 40. R.Carranza, "Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión", CNEA,2016.
 41. M. Stern, A. L. Geary, "Electrochemical Polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves". Journal of The Electrochemical Society, Vol. 104, 1957.
 42. J.Galvele, G.Duffó, "Degradación de materiales: Corrosión", Jorge Baudino Ediciones, 2006.
 43. ASTM-G3-14, "Standard Practice for Conventions Applicable

- to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing".
44. J. Torres, G.S. Duffó, S.B. Farina, Desarrollo de sensores de corrosión de estructuras de hormigón armado, basados en el principio de par galvánico, Tesis de grado, UNSAM - CNEA, 2020. P.35.
 45. UNE 112072:2011, Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medida de la resistencia a la polarización.
 46. J.A. Gonzalez, J. Albéniz, S. Feliú, Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes, Revista de metalurgia, Vol. 32, No1 Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CENIM, (Madrid-España, 1996).
 47. C. Andrade, J.A. González, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, Werkstoffe and Korrosion 29,515-519, 1978.
 48. "Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón, Red Temática XV.B - Durabilidad de la Armadura, DURAR-CYTED, Rio de Janeiro, 1997.
 49. ACI 318S-14, "Requisitos de Reglamento para Concreto Estructural", American Concrete Institute, 2014.
 50. J.A. Gonzalez, C. Andrade, Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión, Consejo Superior de Investigaciones Científicas- CSIC, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid - CENIM, (Madrid,1984), p.190.
 51. L. Rojas, Estudio de la durabilidad de estructuras antiguas de hormigón armado, con énfasis en la corrosión de las armaduras, Universidad de Chile, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Departamento de ingeniería civil, (Santiago, 2006), p.14.
 52. I. GALÁN, "Carbonatación del hormigón; Combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de

- pH", Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Tesis doctoral, 2011.
53. MERCK, Magnesium nitrate hexahydrate, <https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Magnesium-nitrate-hexahydrate>, MDA CHEM-105853, Merck KGaA, 2021
 54. L. GREENSPAN L., "Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions", JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry Vol. 81 A, No.1, 1977.
 55. ASTM C1152/C1152M-04 (2012) e1, "Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete".
 56. D. Salcedo, E. de Partida, R. Malavé, O. de Rincón "Un año de evaluación de concreto armado expuesto a una atmósfera urbana y otra marina agresiva", Universidad del Zulia, Artículo 5410, VECOR, (Maracaibo, 2005).
 57. P. Bamforth, Definition of exposure classes and concrete mix requirements for chloride contaminated environments, 4th SCI International symposium on corrosion of reinforcement in concrete construction, (Cambridge, 1996), p.176-190.
 58. M.J. Sánchez de Rojas, Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento, tesis doctoral, Universidad de Alicante, 2004, p.22.
 59. A. Arva, W. Morris, M. Alvarez, G. Duffó, "Corrosión en Estructuras de Hormigón armado. Aplicación al Contenedor de Residuos Radioactivos de Media Actividad", Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA 2003, p.541.777
 60. C. Andrade, Modelado de la corrosión de la armadura y estado límite de deterioro, Revista ALCONPAT, volumen 10, número 2, 2020, p167.
 61. E.F.Felix, T.J.Rodriguez, M. Correa, Análisis da vida útil de estruturas de concreto armado bajo la acción de la

- corrosión uniforme por medio de un modelo con RNA acoplado al MEF, Revista ALCONPAT, volumen 8, numero 1, 2018, p4.
62. A.I. Yoris, M.D. Segovia, M.F. Carrasco, Carbonatación del Hormigón Armado: Influencia de la contaminación ambiental urbana, VI Congreso internacional sobre patología y recuperación de estructuras. Centro de Investigación y Desarrollo para la Construcción y la Vivienda (CECOVI), CINPAR-2010, (Córdoba, Argentina, 2010).
63. Climate-data,2021,<https://es.climate-data.org/america-del-sur/ecuador/provincia-del-guayas/guayaquil-2962/>
64. Cortec, "Migrating corrosión inhibitors MCI-2006-NS", <https://www.cortecmci.com/product/mci-2006-ns/>
65. ASTM C494/C494M-99a, "Chemical Admixtures for Concrete".