

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**TESIS**

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA INTERACCIÓN ACERO-  
CONCRETO DEBIDO A LA INTRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
BASE SILICIO A TRAVÉS DE UN TRATAMIENTO SUPERFICIAL**

**POR**

**ING. ALDRHYN MIGUEL ESQUIVEL GÓMEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE  
CONSTRUCCIÓN**

**ENERO, 2019**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA INTERACCIÓN ACERO-CONCRETO  
DEBIDO A LA INTRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS BASE SILICIO A  
TRAVÉS DE UN TRATAMIENTO SUPERFICIAL**

**POR  
ING. ALDRHYN MIGUEL ESQUIVEL GÓMEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**

**DIRECTOR DE TESIS  
DR. GERARDO DEL JESÚS FAJARDO SAN MIGUEL**

**ASESOR EXTERNO  
DR. ANDRÉS ANTONIO TORRES ACOSTA**

**ENERO, 2019**

## **DEDICATORIA**

### ***A Dios:***

Por permitirme llegar hasta este momento. Por bendecirme en todos los momentos de mi vida.

### ***A mis padres:***

Miguel I. Esquivel Salazar y Olga L. Gómez Flores, por siempre brindarme su amor, confianza y apoyo. Sin ustedes no sería la persona que hoy soy.

### ***A mi hermana:***

Nhilce N. Esquivel Gómez, por su apoyo siempre presente.

### ***A mi novia:***

Geovanna A. Padilla Pacheco, por haber estado siempre conmigo en todo este proceso, por tu apoyo y motivación en los momentos difíciles, por siempre creer en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil e Instituto de Ingeniería Civil**, por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de investigación.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por el apoyo económico proporcionado.

Al **Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel**, mi director de tesis, por el apoyo y el tiempo invertido durante la elaboración del proyecto. Por compartir sus conocimientos y ser de gran importancia en mi formación académica.

Al **Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción y Laboratorio de Tecnología del Concreto** por el apoyo y las facilidades brindadas durante el desarrollo experimental de este proyecto.

Al **grupo de trabajo** conformado por: Dulce M. A. Cruz Moreno, Adán Medida Reyes y Laura A. Vaca, ya que fueron de gran importancia en el desarrollo de esta investigación. Sobre todo por brindarme su amistad y apoyo.

A **mis compañeros y amigos de generación**, por compartir su tiempo y el apoyo brindado en esta etapa de mi vida: Jose A. Valdez Aguilar, José G. Martínez Hernández, Karen P. Huerta Hernández, Gregorio Castruita Velázquez y Jorge L. Herrera de Casas.

A mis compañeros y amigos que conocí durante el tiempo de elaboración de este trabajo, por sus comentarios pertinentes, sus conocimientos compartidos y por siempre creer en mí.

A todas las personas que de alguna forma contribuyeron  
en mi formación y al desarrollo de este proyecto,  
GRACIAS.

Aldrhyn Miguel Esquivel Gómez

---

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	1
<b>JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO.....</b>	5
<b>HIPÓTESIS .....</b>	6
<b>OBJETIVO GENERAL.....</b>	6
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	6
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	8
<b>GENERALIDADES .....</b>	8
<b>1. GENERALIDADES.....</b>	9
1.1 EL CONCRETO COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN .....	9
1.1.1 Durabilidad de estructuras de concreto reforzado .....	10
1.2 CONCRETO REFORZADO CON ACERO.....	11
1.2.1 Naturaleza porosa del concreto .....	11
1.2.2 El concreto como protector del acero .....	18
1.2.3 Pasivación del acero de refuerzo.....	20
1.2.4 Electroquímica en la corrosión.....	22
1.2.5 Corrosión del acero en elementos de concreto reforzado .....	22
1.2.6 Corrosión inducida por cloruros .....	26
1.2.7 Niveles de cloruro iniciadores de la corrosión .....	28
1.2.8 Factores relativos al concreto que afectan el mecanismo de ataque por cloruros.....	31

---

1.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE SEGUIMIENTO DE LA CORROSIÓN.....	33
1.3.1 Potencial de corrosión .....	34
1.3.2 Resistencia a la polarización lineal (RPL).....	36
1.3.3 Velocidad de corrosión del concreto reforzado.....	38
1.3.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	39
1.3.5 Resistividad eléctrica del concreto.....	41
1.3.6 Modelo de vida útil de Tuutti.....	44
1.4 NANOTECNOLOGÍA EN LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN .....	45
1.4.1 Nanopartículas de sílice .....	46
1.4.2 Nanopartículas de titanio .....	47
1.4.3 Nanotubos de carbono .....	48
<b>CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES.....</b>	<b>49</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>50</b>
2.1 USO SE NANOPARTÍCULAS EN MATERIALES BASE CEMENTO PORTLAND .....	50
2.2 INFLUENCIA DEL MEDIO EN LA FORMACIÓN DE LA CAPA PASIVA DEL ACERO DE REFUERZO.....	62
<b>CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>65</b>
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>66</b>

---

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS .....	66
3.1.1 Cemento .....	66
3.1.2 Agregados .....	67
3.1.3 Acero de refuerzo .....	69
3.1.4 Aditivo .....	69
3.1.5 Agua de mezclado .....	70
3.1.6 Nanopartículas.....	70
3.2 ETAPA 1. APPLICACIÓN DEL TRATAMIENTO EN ELEMENTOS DE MOTERO .....	71
3.2.1 Fabricación de especímenes .....	71
3.2.2 Determinación del tiempo de aglomeración de la solución con NS. ..	73
3.2.3 Aplicación del tratamiento.....	76
3.3 ETAPA 2. APPLICACIÓN DEL TRATAMIENTO EN ELEMENTOS DE CONCRETO .....	81
3.3.1 Dosificación de mezclas de concreto.....	81
3.4 APPLICACIÓN DEL TRATAMIENTO .....	88
3.4.1 Acondicionamiento de los especímenes.....	89
3.5 ETAPA 3. INDUCCIÓN DEL DETERIORO .....	92
3.5.1 Electroscopía de impedancia electroquímica (EIS). .....	93
3.5.2 Resistencia a la polarización lineal (RPL).....	94

---

3.5.3 Determinación del contenido de cloruros.....	95
<b>CAPÍTULO 4 DESCRICIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>97</b>
<b>4. DESCRIPCIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>98</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	98
4.1.1 Análisis de difracción de rayos x (DRX).....	98
4.2 ETAPA 1. APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO EN ELEMENTOS DE MORTERO.....	100
4.2.1 Tratamiento al 0.3% por 1 día.....	100
4.2.2 Tratamiento al 0.3% por 3 días.....	102
4.2.3 Tratamiento al 0.3% por 7 días.....	104
4.2.4 Evaluación de la duración del tratamiento muestras inm zona 1 .....	105
4.2.5 Evaluación de la duración del tratamiento muestras cub zona 1 .....	106
4.2.6 Evaluación de la duración del tratamiento muestras INM zona 2 ....	107
4.2.7 Evaluación de la duración del tratamiento muestras inm zona 2 .....	109
4.3 DISCUSIÓN ETAPA 1.....	110
4.4 ETAPA 2. APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO EN ELEMENTOS DE CONCRETO.....	113
4.4.1 Resistividad superficial por el método de 4 puntos (Wenner) .....	114
4.4.2 Resistividad en probetas tratadas con 0.1% de NS vs. probetas de referencia.....	117

---

4.4.3 Seguimiento electroquímico (potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). ....	118
4.4.4 Comparación de la serie 0.7 REF INM con las series (INM) tratadas con ambas concentraciones de NS de relación a/c 0.7 .....	121
4.4.5 Comparación de la serie 0.3 REF INM con las series (inm) tratadas con ambas concentraciones de NS de relación a/c 0.3 .....	125
4.4.6 Perfil de concentración de cloruros.....	128
4.5 DISCUSIÓN ETAPA 2.....	132
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>137</b>
<b>PERSECTIVA DE TRABAJOS FUTUROS.....</b>	<b>140</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

---

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura del gel de cemento .....	12
<b>Figura 2.</b> Representación de los poros en el concreto.....	14
<b>Figura 3.</b> Diagrama de Pourbaix del Hierro en agua a 25°C.....	21
<b>Figura 4.</b> Incremento en el volumen total debido a la oxidación. ....	25
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de corrosión por picaduras debido a los cloruros. ....	27
<b>Figura 6.</b> Representación esquemática de las medidas del potencial .....	35
<b>Figura 7.</b> Componentes del concreto armado (izquierda) y circuito equivalente del mismo (derecha) .....	41
<b>Figura 8.</b> Modelo de Tuutti, Tiempo de vida útil de una estructura .....	45
<b>Figura 9.</b> Arreglo de la celda utilizada para la prueba de electroforesis.....	54
<b>Figura 10.</b> Tratamiento con EN dentro de la matriz cementante.....	55
<b>Figura 11.</b> Esquematización del arreglo de la celda para la migración.....	56
<b>Figura 12.</b> Configuración de la prueba de migración para SN .....	57
<b>Figura 13.</b> Prueba de sortividad en relación a/c 0.45-35%, a/c 0.65-35% (izquierdo), relación a/c 0.45-90%, a/c 0.65-90% (derecha).....	59
<b>Figura 14.</b> . Relación de absorción de agua de morteros curados por 14 días en diferentes regímenes. a) a/c=0.6, 50°C/95% RH; b) a/c=0.4, 50°C/95% RH; a/c=0.6, 20°C/95% RH. Los especímenes tienen una semana de edad cuando se les aplicó el tratamiento superficial.....	60
<b>Figura 15.</b> Granulometría del agregado a) fino, b) grueso, de acuerdo a ASTM C 33 .....	68
<b>Figura 16.</b> Colado de los especímenes de mortero.....	72
<b>Figura 17.</b> Moldes de PVC para el colado de especímenes .....	73
<b>Figura 18.</b> Celdas llenas con solución con NS al 0.1% y 0.3% respectivamente.	74
<b>Figura 19.</b> Obtención de especímenes de mortero para la aplicación del tratamiento con NS.....	76
<b>Figura 20.</b> Acondicionamiento de probeta para la colocación del tratamiento con NS .....	77
<b>Figura 21.</b> Representación de las zonas obtenidas de un espécimen. ....	78

---

<b>Figura 22.</b> Condiciones pos-tratamiento de los especímenes de mortero. a) Cubiertos, b) Inmersión.....	79
<b>Figura 23.</b> Esquematización gráfica del arreglo de la celda para la medición de resistividad en especímenes de mortero.....	80
<b>Figura 24.</b> Realización de pruebas en estado fresco en mezclas de concreto, a) medición de contenido de aire, b) revenimiento, c) masa unitaria.....	83
<b>Figura 25.</b> Proceso de cribado en húmedo por malla de $\frac{1}{2}$ " .....	86
<b>Figura 26.</b> Molde empleado para la fabricación de los especímenes .....	87
<b>Figura 27.</b> Proceso de vaciado y vibrado durante la elaboración de especímenes, a) vaciado de la mezcla en el molde, b) vibrado con ayuda de mesa vibratoria....	88
<b>Figura 28.</b> Aplicación del tratamiento con NS en probetas de concreto.....	89
<b>Figura 29.</b> Condición pos-tratamiento de los especímenes de concreto, a) inmersión, b) cubiertos.....	90
<b>Figura 30.</b> Proceso de inducción al deterioro a través de ciclos de inmersión y secado, así como su monitoreo.....	92
<b>Figura 31.</b> Obtención de $X_{max}$ a través del diagrama de Nyquits .....	94
<b>Figura 32.</b> Obtención de las distintas zonas de una probeta para realizar el perfil de penetración de cloruros.....	96
<b>Figura 33.</b> Difractograma de las NS obtenido por DRX. ....	98
<b>Figura 34.</b> Muestras de mortero tratadas por 1 días al 0.3% de NS. a) INM- Zona 1 b) CUB- Zona 1 c) INM- Zona 2 d) CUB- Zona 2 .....	101
<b>Figura 35.</b> Muestras de mortero tratadas por 3 días al 0.3% de NS. a) Zona 1-INM b) Zona 1-CUB c) Zona 2-INM d) Zona 2-CUB .....	102
<b>Figura 36.</b> Muestras de mortero tratadas por 7 días al 0.3% de NS. a) Zona 1-INM b) Zona 1-CUB c) Zona 2-INM d) Zona 2-CUB .....	104
<b>Figura 37.</b> Muestras de mortero zona 1 tratadas al 0.3% de NS, condición pos-tratamiento INM. a) 1 día de tratamiento, b) 3 días de tratamiento, c) 7 días de tratamiento .....	105
<b>Figura 38.</b> Muestras de mortero zona 1 tratadas al 0.3% de NS, condición pos-tratamiento CUB. a) 1 día de tratamiento, b) 3 días de tratamiento, c) 7 días de tratamiento .....	106

<b>Figura 39.</b> Muestras de mortero zona 2 tratadas al 0.3% de NS, condición pos-tratamiento INM. a) 1 día de tratamiento, b) 3 días de tratamiento, c) 7 días de tratamiento .....	108
<b>Figura 40.</b> Muestras de mortero zona 2 tratadas al 0.3% de NS, condición pos-tratamiento INM. a) 1 día de tratamiento, b) 3 días de tratamiento, c) 7 días de tratamiento .....	109
<b>Figura 41.</b> Representación gráfica de las etapas a las que estuvieron sujetas las probetas a través del tiempo. ....	114
<b>Figura 42.</b> Desarrollo de la resistividad en muestras de referencia a) relación a/c 0.3 y 0.7 condición de inmersión, b) relación a/c 0.3 y 0.7 condición cubierta ....	115
<b>Figura 43.</b> Comparación de los valores promedio de resistividad en probetas de referencia con diferente relación a/c y diferente condición de exposición.....	116
<b>Figura 44.</b> Comparativa en los valores promedios de resistividad entre las probetas REF y tratadas con NS al 0.1% para ambas condiciones pos-tratamiento. ....	117
<b>Figura 45.</b> Seguimiento electroquímico de las probetas REF para ambas relaciones a/c y condiciones de exposición. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). ....	120
<b>Figura 46.</b> Seguimiento electroquímico en probetas con relación a/c 0.7 y condición pos-tratamiento INM para ambos porcentajes de NS. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). ....	123
<b>Figura 47.</b> Seguimiento electroquímico en probetas con relación a/c 0.7 y condición pos-tratamiento CUB para ambos porcentajes de NS. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). ....	124
<b>Figura 48.</b> Seguimiento electroquímico en probetas con relación a/c 0.3 y condición pos-tratamiento INM para ambos porcentajes de NS. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). ....	126
<b>Figura 49.</b> Seguimiento electroquímico en probetas con relación a/c 0.7 y condición pos-tratamiento CUB para ambos porcentajes de NS. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). ....	127

---

<b>Figura 50.</b> Perfil de concentración e cloruros de probetas con relación a/c 0.7. a) Condición pos-tratamiento INM. b) condición pos-tratamiento CUB. ....	129
<b>Figura 51.</b> Perfil de concentración de cloruros de probetas con relación a/c 0.3. a) Condición pos-tratamiento INM. b) condición pos-tratamiento CUB. ....	131



## **INTRODUCCIÓN**

El concreto es el material más utilizado en el mundo, no obstante, en la mayoría de los casos éste se encuentra acompañado de acero de refuerzo el cual le brinda la capacidad de resistir fuerzas de tensión, creando una sinergia entre estos dos materiales, esto tiene como resultado elementos capaces de resistir las fuerzas aplicadas.

No obstante, la integridad de los elementos de concreto reforzado expuestos en ambientes agresivos como iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) puede verse comprometida. Los costos anuales de reparación y mantenimiento de estructuras de concreto debido a daños por corrosión en todo el mundo tienen un valor superior a los \$100 billones de dólares. Debido a esto, la tendencia por construir elementos más durables ha sido una preocupación creciente en los últimos años.

En la construcción, la utilización de nanomateriales capaces de mejorar la calidad de los elementos de concreto, ha dado lugar a un amplio número de investigaciones. El uso de nanosílice (NS) en las mezclas de concreto como ingrediente para cerrar parcial o totalmente los vacíos contenidos en el concreto ha tenido resultados muy satisfactorios. En algunos trabajos se observó que la adición en distintos porcentajes (con respecto al peso del cemento) disminuye la absorción, la porosidad y la permeabilidad a los cloruros, indicadores que evidencian un incremento en la durabilidad; incluso un aumento en la resistencia a la compresión.

Debido principalmente al tamaño que presentan estas partículas, suelen tener dos funciones dentro del concreto. Por un lado actúan como un filler, el cual funciona como material de relleno que sustituye al cemento. Por otra parte, al reaccionar con el hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) genera silicatos de calcio hidratados (C-S-H) los cuales se encargan de densificar la matriz cementante.

Sin embargo, el uso de nanomateriales en la mezcla de concreto tiene dos inconvenientes principales: el elevado costo de estos materiales en relación al volumen a utilizar y la incertidumbre en la dispersión homogénea en la mezcla. Es por ello que, investigaciones recientes han optado por el ingreso de nanoparticulas en elementos de concreto endurecido a través de distintos métodos.

En el caso específico de nanoparticulas de sílice diversos investigadores han optado por usar la fuerza capilar del concreto como vehículo de ingreso en elementos endurecidos. Otra corriente de investigadores logró el ingreso de estas nanopartículas a partir del uso de campos eléctricos.

En ambos casos los resultados señalan que la introducción de NS en matrices endurecidas trae consigo un aumento en la durabilidad debido a la reducción o el refinamiento de la porosidad.

No obstante, la preparación de la estructura en el primer caso y el empleo de campos eléctricos en el segundo no hacen una opción viable y práctica el uso de este tipo de alternativas, por lo qué, en esta investigación se propone el ingreso de nanoparticulas base sílice a través de un tratamiento superficial durante el curado.

La adición de nanomateriales ricos en sílice, a edades tempranas, propicia el incremento en la protección física que brinda el concreto al acero, debido a la formación de C-S-H que se producen al reaccionar con el hidróxido de calcio. No obstante, la protección química puede verse comprometida debido a que se podría presentar una reducción en el pH del concreto. Adicionalmente, la densificación de la matriz cementante comprometería la disposición de oxígeno en la superficie del acero a edades tempranas, afectando la formación de la capa pasiva del mismo.

En 2016 se investigó el efecto de la simulación de la solución de poro del concreto, pH y la adición de cloruros sobre las propiedades de la capa pasiva formada sobre el acero al carbono [1]. Usaron tres electrolitos para comparación, en los cuales los pH variaban (entre 12 y 13.4). Debido a los resultados obtenidos se infirió que la solución con el pH menor presentó la formación de la capa pasiva más débil.

Así mismo en 2016, se reportó la influencia de la densificación de la matriz cementante en la formación de la capa pasiva del acero de refuerzo. Esto debido a que, mientras más densa es la matriz, la disponibilidad de oxígeno en la interface acero – concreto disminuye y la formación de los óxidos pasivantes sobre el acero se desarrolla con mayor dificultad, comprometiendo las propiedades protectoras de esta capa [2].

Debido a lo antes comentado, el presente trabajo estudia la relación que existe entre la modificación de elementos base cemento portland a través de un tratamiento superficial con nanopartículas base silicio sobre el comportamiento electroquímico del acero embebido en dichos elementos.

Se debe tener en cuenta que la conservación de la capa pasiva sobre el acero de refuerzo es un aspecto fundamental, ya que la pérdida de ésta es justamente el punto medular entre el periodo de iniciación y propagación de la corrosión.

Se tiene el conocimiento de que el acero al carbono logra mantenerse en un estado pasivo en el concreto debido a la formación de una capa de óxidos sobre el mismo que se vuelven protectores, esto debido a la condición de alcalinidad presente en el concreto ( $\text{pH}>12$ ).

Sin embargo, dicha protección permanecerá hasta que ocurra alguna modificación en el medio producto del ingreso de agentes externos al concreto, principalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{Cl}^-$ . El periodo que les toma a estos agentes llegar a la superficie del acero y lograr una despasivación del metal se conoce como iniciación de la corrosión.

En esta etapa tanto la protección física del concreto como la calidad de la capa pasiva juegan un rol muy importante. La protección física del concreto, limitada principalmente por la porosidad, tendrá la tarea de evitar o dificultar el ingreso de los agentes agresivos hacia el interior. Mientras la calidad de la capa pasiva será un parámetro que indicará la cantidad de agentes externos permisibles hasta antes del rompimiento de la misma; proceso conocido comúnmente como despasivación.

## **JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO**

Existen muchos trabajos de investigación en los cuales se reportan las mejoras que existen en diversos elementos base cemento portland cuando a estos se les adiciona una cantidad de nanosílice. En la mayoría de los mismos se concluye que dicha adición provoca un aumento en las propiedades protectoras del concreto hacia el acero, teniendo como base una densificación de la matriz cementante.

En estos mismos trabajos suele inferirse que la adición de nanosílice traerá consigo un aumento en la vida útil de los elementos que la contenga, así como una mayor durabilidad en el elemento.

Sin embargo, en la mayoría de estos casos solo se realiza la evaluación del concreto como un elemento aislado. Cabe resaltar que concluir en base únicamente a las propiedades del concreto es muy habitual, sin embargo, no es del todo correcto ya que solo se está analizando una parte del sistema y no todo en su conjunto (acero-concreto).

Existe una cantidad mucho más reducida de trabajos en los cuales se evalúa el comportamiento de un sistema acero-concreto cuando ha existido la modificación del concreto por la adición de nanosílice, sin embargo en muchos de los casos solo se reporta hasta la etapa de iniciación y en base a esta se realizan predicciones de vida útil.

Es por esto que se hace necesario conocer como la modificación del medio que contiene al acero de refuerzo puede alterar el comportamiento electroquímico del mismo. En el caso específico del concreto reforzado es conveniente estudiar como

la mejora en las propiedades físicas del concreto tiene una influencia directa en la formación de la capa pasivante del acero embebido y por ende en el comportamiento global del sistema.

## **HIPÓTESIS**

La modificación de la matriz cementante debido a la aplicación de un tratamiento superficial con nanopartículas de sílice traerá consigo una repercusión en la formación de la capa pasiva del acero de refuerzo causando una alteración en el comportamiento electroquímico del mismo, influyendo en los tiempos de iniciación y propagación de la corrosión inducida por cloruros.

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la influencia de la introducción de NS durante el curado sobre el comportamiento electroquímico en la etapa de iniciación y propagación del sistema acero-concreto sometido a un proceso de deterioro provocado por cloruros.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar los parámetros de aplicación del tratamiento como son: concentración de NS y tiempo de aplicación del tratamiento.

- Evaluar la introducción de NS en el curado de concretos con distintas relaciones a/c (0.30 y 0.70) para medir el desempeño de dicho tratamiento en elementos con diferentes porosidades.
- Caracterización físico-mecánico, electroquímica y microestructural de la modificación de la matriz cementante, debido a la introducción de NS.
- Evaluar el comportamiento electroquímico del sistema acero-concreto durante la exposición a un ambiente rico en cloruros para evidenciar las modificaciones en las propiedades físicas protectoras del concreto.

# **CAPÍTULO 1**

# **GENERALIDADES**

## **1. GENERALIDADES**

### **1.1 EL CONCRETO COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN.**

En la actualidad los materiales de construcción de mayor uso son el concreto y el acero, no obstante en muchos de los casos la combinación de ambos da lugar a la generación de elementos versátiles de concreto reforzado, en los cuales existe una sinergia entre ambos materiales.

En primera estancia se definirá al concreto como la mezcla de cemento, agua, agregados y aditivos. Que en su caso puede contener adiciones minerales. Debido a la naturaleza misma del concreto, en la pasta formada por el cemento y el agua existe una cantidad inherente de aire atrapado (vacíos).

El acero de refuerzo comúnmente usado corresponde a una aleación hierro-carbono con una superficie corrugada, la cual le permite un mayor anclaje con el concreto.

Dentro de la composición del concreto, el cemento fungue como el aglutinante dentro de la mezcla. Esta acción ligante se debe a las reacciones ocurridas durante la hidratación del cemento. En esta etapa se generan cristales propios de la composición del cemento, los cuales ocasionan la unión entre los agregados formando así un todo y aportando las propiedades mecánicas del mismo.

Cabe resaltar que durante el diseño de la mezcla de concreto un factor de suma importancia es la relación agua cemento (a/c) ya que esta traerá consigo un impacto en la resistencia mecánica, así como en la permeabilidad del elemento. Existiendo

una relación inversa entre éstas, es decir, a menor relación a/c se tendrán una mayor resistencia a la compresión y una menor permeabilidad.

La relación a/c que se emplea en los diseños de mezcla en algunos casos obedece una trabajabilidad deseada del concreto en estado fresco, no obstante esta cantidad de agua en muchos de los casos excede a la cantidad teórica necesaria para la hidratación de las partículas del cemento. Como resultado de la adición de esta agua excedente existe un incremento directo en la porosidad y permeabilidad del concreto endurecido.

Como consecuencia de su versatilidad y bajo costo en comparación a otros materiales, el concreto es el material de construcción más utilizado en el mundo y su producción ha llegado a ser un indicador del desarrollo o de la economía de un país. A pesar de su gran uso, hoy en día se sabe que el concreto reforzado es capaz de sufrir daños provocados por el ingreso de agentes externos, los cuales son los principales responsables de la baja en la durabilidad de los elementos debido a una afectación tanto al concreto como al acero.

#### **1.1.1 DURABILIDAD DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO**

La durabilidad como tema en los elementos de concreto es algo relativamente nuevo ya que en un principio se tenía la idea que el concreto era un material que no sufría deterioro alguno sin importar el ambiente al que este estuviera expuesto.

El ACI 116 define a la durabilidad como la capacidad del concreto de resistir la acción de los agentes meteorológicos, ataques químicos, abrasión y otras condiciones de servicio [3]. De acuerdo a la definición anterior, se puede notar como

el entorno con el cual estará en contacto el concreto juega un papel muy importante en la durabilidad del mismo.

Sin embargo, las condiciones de exposición del concreto no son los únicos factores que pueden contribuir a una baja en su durabilidad. La permeabilidad del concreto es un factor importante a considerar cuando se quiere evaluar su durabilidad.

Existen diferentes causas de deterioro en las estructuras de concreto tales como: la corrosión del acero de refuerzo producida por la carbonatación o el ingreso de cloruros, ciclos de congelamiento y descongelamiento, ataque de sulfatos, reacción álcali agregado, etc. De igual forma el uso de materiales inapropiados o un mal diseño, un control de calidad inadecuado, un curado insuficiente, etc; son factores capaces de reducir la vida de servicio de una estructura u ocasionar gastos por reparaciones prematuras con elevados costos [4].

Particularmente, la durabilidad de elementos de concreto reforzado en ambientes con altos contenidos de cloruros ha sido un tema de gran interés para el diseño ingenieril de infraestructura marítima [5].

## 1.2 CONCRETO REFORZADO CON ACERO

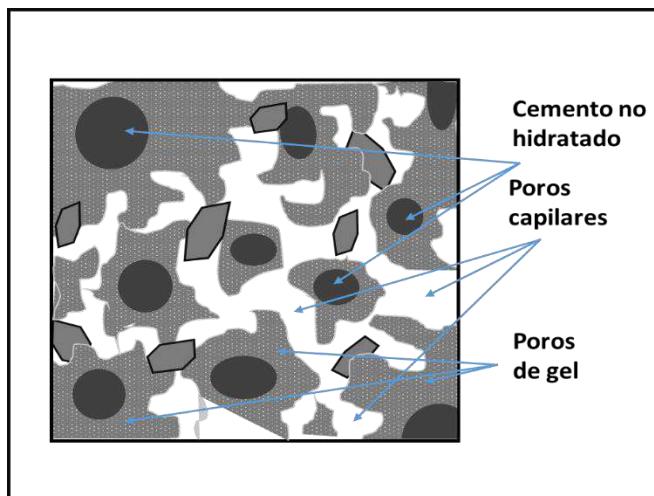
### 1.2.1 NATURALEZA POROSA DEL CONCRETO

La palabra concreto viene del latín “concretus” que significa compuesto. Consiste en una mezcla de agregados pétreos granulados unidos con una pasta de cemento. Los agregados se clasifican generalmente en dos tipos: finos y gruesos, ambos pueden ser naturales o producto de trituración.

La pasta se compone de cemento, agua y a veces de aire incluido. Generalmente esta pasta constituye del 25 al 40% del volumen total del concreto [6].

El endurecimiento de la pasta de cemento se produce cuando el cemento reacciona químicamente con el agua. Las cuatro fases principales en el cemento Portland son: silicato tricálcico ( $C_3S$ ), silicato dicálcico ( $C_2S$ ), aluminato tricálcico y el ferroaluminato tetracalcico ( $C_4AF$ ). El cemento también contiene yeso, el cual es adicionado para controlar el proceso de fraguado. El  $C_3S$  y  $C_2S$  constituyen aproximadamente el 75% de la masa del cemento [7].

La pasta de cemento fresco es una retícula plástica de partículas de cemento en agua, pero una vez que la pasta ha fraguado, su volumen permanece constante. En cualquier etapa de hidratación la pasta endurecida consta de hidratos de varios compuestos, denominados colectivamente como gel de cristales de  $Ca(OH)_2$ , algunos componentes menores, cemento no hidratado y residuos de los espacios llenos de agua en la pasta fresca. Estos huecos se denominan poros capilares, pero dentro del gel mismo existen huecos intersticiales llamados poros de gel. Por lo tanto, en una pasta deshidratada hay dos clases distintas de poros [8] (véase figura 1).



**Figura 1.** Estructura del gel de cemento

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

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

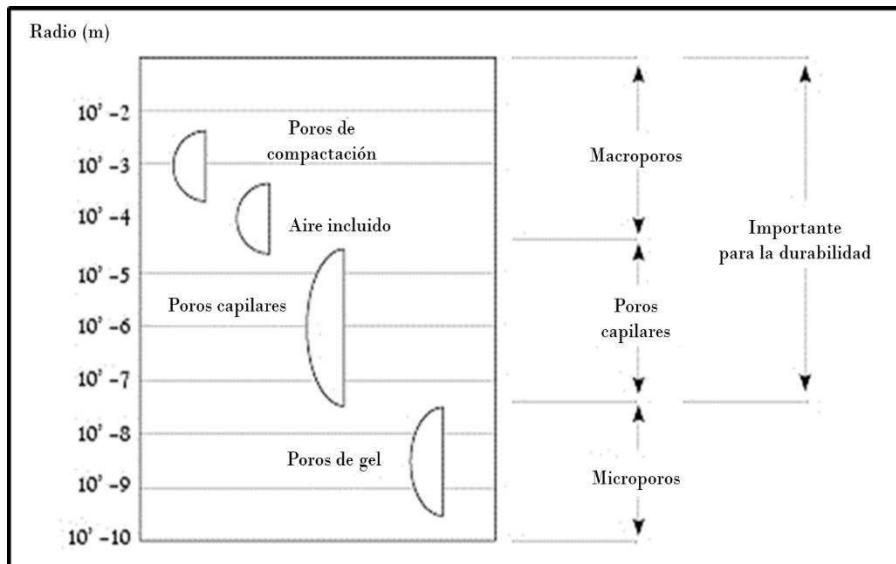
El gel es poroso, pero sus poros son espacios intersticiales interconectados en las partículas de gel. Estos poros miden aproximadamente entre 15 y 20  $\text{\AA}$ . Los poros de gel ocupan alrededor de un 28% del volumen total del gel, son independientes de la relación agua/cemento y del avance de hidratación. Por lo tanto, al aumentar el volumen total del gel con el avance de la hidratación, el volumen total de los poros del gel también aumenta [8].

Cuando la pasta de cemento es combinada con agregados finos y gruesos forma lo que se conoce como concreto, el cual es uno de los materiales de mayor aplicación en la industria de la construcción. Sin embargo, sus características son controladas

principalmente por la pasta de cemento. Los poros en el concreto varían en tamaño, forma y origen, estos se pueden subdividir en las siguientes clases [9] :

- Poros en la matriz pasta cemento, la cual incluye poros en gel, poros capilares, concavidades y vacíos.
- Poros en los agregados.
- Poros asociados con la interface entre la pasta de cemento y los agregados
- Vacíos de agua que se encuentran bajo las partículas de los agregados o de las barras de refuerzo, creadas por el agua de sangrado de la mezcla de concreto, y vacíos debidos a procedimientos constructivos deficientes.
- Discontinuidades internas en la pasta de cemento asociadas a las contracciones que ocurren durante el curado y el cambio de temperaturas.

En la Figura 2 se pueden observar los distintos poros que se encuentran presentes en el concreto, a su vez se señalan cuáles son los de mayor importancia en la durabilidad.



**Figura 2.** Representación de los poros en el concreto.

De acuerdo con lo anterior, se puede afirmar que el concreto es un medio poroso, ya que responde a las siguientes consideraciones:

1. Podríamos definir a un medio poroso como aquel material compuesto por dos fases: una matriz sólida y en su interior un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectados entre sí.

Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y topologías variadas, dependiendo del origen de su formación.

2. La geometría de un sistema poroso describe las formas y tamaños de sus poros, así como la rugosidad de la superficie. Mientras que la topología nos dice el modo en que dichos poros están conectados entre sí [10].

La porosidad en el concreto es un factor de gran impacto en la durabilidad y la resistencia mecánica del concreto, ya que a medida que este sea más poroso la tendencia de los parámetros antes mencionados tenderán a ir a la baja [11].

Debido a lo complejo y variado de la porosidad en los materiales, se ha recurrido a técnicas experimentales para poder caracterizarlos. Se ha dedicado gran empeño en el desarrollo de métodos capaces de lograr la determinación de la distribución del tamaño de los poros [12].

Dentro de las técnicas más utilizadas para la determinación de la porosidad del concreto se encuentran:

### 1) Adsorción de gas

Esta técnica de adsorción física de gases se utiliza en materiales porosos a una temperatura determinada, en la cual existen fuerzas intermoleculares débiles. Su utilización ha sido ampliamente reportada en el estudio de microporos y mesoporos.

Cuando entra en contacto un gas con la superficie de un sólido, las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa alcanzan un equilibrio, este dependerá de la presión del gas y la temperatura.

Las isotermas de adsorción son la representación gráfica de la relación que existe entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante.

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ha sido ampliamente usado a través de los años para la determinación del área superficial a través de la interpretación de los datos obtenidos en las isotermas de fisisorción.

Para la determinación del área superficial por BET se emplea la siguiente formula en la cual se calcula la capacidad de la monocapa:

$$\frac{p}{n^a(p_0-p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p_0} \dots \quad (\text{Eq.1})$$

Donde  $n^a$  es la cantidad de gas adsorbida a una presión relativa de  $p/p_0$ ,  $n_m^a$  representa la capacidad de la monocapa y  $C$  es una constante.

Dicha ecuación está limitada a un nivel de presión relativa, normalmente se encuentra entre 0.05 y 0.3 para el cálculo de  $n_m^a$  [13].

## 2) Intrusión de líquidos

La intrusión de líquidos que no mojan es uno de los métodos más aceptados para el análisis de los mesoporos y macroporos, sobre todo en un rango comprendido entre 4 nm y 60  $\mu\text{m}$ . La técnica más utilizada es la porosimetría por intrusión de mercurio, MIP por sus siglas en inglés.

El procedimiento utilizado para MIP es similar al de la adsorción de gas. Para la realización del ensayo se necesita una muestra con masa conocida, la se lleva a vacío para eliminar cualquier contenido no deseado en los poros, esto puede ser por medio de calor o por enjuague con algún gas inerte [14].

Posteriormente, el mercurio es introducido progresivamente con incrementos de presión hidráulica. El volumen de mercurio es registrado como una función de la presión aplicada. De acuerdo a la presión externa  $p$  (MPa) necesaria para la intrusión de mercurio en un poro cilíndrico de radio ( $\text{mm}$ ), se pueden conocer los distintos tamaños de poro siguiendo la ecuación de Washburn.

$$r_p = \frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{p} \dots \dots \dots \text{(Eq.2)}$$

Donde  $\gamma$  representa la tensión superficial del líquido y  $\theta$  el ángulo de contacto. Para el caso del mercurio,  $\gamma$  tiene un valor aproximado a 0.480 N/m y  $\theta$  toma un valor usual de 140° [14].

La grafica en la que se representa el volumen de mercurio introducido como una función de la presión aplicada se conoce como curva porosimétrica.

### 3) Microscopía

La microscopía es capaz de realizar un análisis confiable de la porosidad en un elemento, teniendo como parámetros la geometría y el tamaño de los poros, principalmente para la caracterización en el rango de los mesoporos o superior. Esto se logra a través de la observación directa en una determinada sección del material.

El empleo de la microscopía óptica o electrónica dependerá de la resolución requerida del tamaño de los poros. En ambos casos, la preparación de la muestra tiene un papel muy importante.

Debido a que el análisis de imagen realizado por microscopía otorga una medición directa, no es necesario la utilización de modelo o suposiciones como en los métodos anteriores [13].

#### 1.2.2 EL CONCRETO COMO PROTECTOR DEL ACERO

El concreto es la primera barrera protectora que tiene el acero contra los agentes de deterioro existentes en el exterior. Sin embargo, no es la única protección que este ejerce sobre el acero.

La protección proporcionada por el concreto al acero se puede dividir en dos: física y química, siendo las dos igual de importantes para la conservación de la pasividad del acero embebido.

La protección física proviene de la barrera física proporcionada, la cual depende principalmente del espesor del recubrimiento y de la calidad del concreto. Siendo este último influenciado por la relación a/c utilizada, la cantidad de cemento

empleada en la dosificación del concreto, el grado de hidratación, la implementación de algún cementante suplementario, la cantidad de aire contenida en el concreto, etc.

No obstante, el principio fundamental de esta protección es evitar el ingreso de agentes de deterioro al interior del mismo, por lo que la principal propiedad que se debe cuidar del concreto es la permeabilidad, la cual está influenciada por la cantidad de poros presente en el concreto así como la forma en que estos logran interconectarse [15].

La protección química se debe principalmente a la naturaleza alcalina del concreto ( $\text{pH} > 12$ ), esta condición es el resultado de la hidratación del cemento durante la cual se adquiere un valor elevado de pH.

Esta elevada alcalinidad es producto de una solución de poro saturada de hidróxido de calcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Aunado a especies catiónicas como:  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , así como aniónicas como:  $\text{OH}^-$  y  $(\text{SO}_4)^{2-}$ . Los iones sodio y potasio originados por los óxidos alcalinos como el  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  existentes en el cemento; y los iones sulfatos que pueden provenir del yeso adicionado durante la producción del cemento.

Una vez ocurridas las reacciones de precipitación existe una disminución en la concentración de iones, no así la de los álcalis que permanecen en solución en forma de hidróxidos los cuales mantienen un pH en valores entre 12 y 13.5.

Debido a esta condición de alcalinidad presente en medio en el cual se encontrará embebido el acero de refuerzo, se forman las condiciones adecuadas para la formación y conservación de una película pasiva sobre la superficie del acero, la

cual tiene una función protectora contra la corrosión; dicha capa protectora se conservará siempre y cuando se mantengan las condiciones del medio.

### 1.2.3 PASIVACIÓN DEL ACERO DE REFUERZO

Un metal activo en la serie electroquímica se considera pasivo cuando su comportamiento electroquímico llega a ser el de un metal apreciablemente menos activo o más noble.

La pasivación de un metal, en lo que concierne a la corrosión, tiene que ver con la formación de una capa superficial de protección de productos de reacción que inhiben reacciones posteriores. En otras palabras, la pasivación de los metales se refiere a su pérdida de reactividad química en presencia de unas condiciones ambientales particulares. Muchos metales y aleaciones importantes en ingeniería se pasivan y se vuelven muy resistentes a la corrosión en entornos oxidantes de moderados a fuertes.

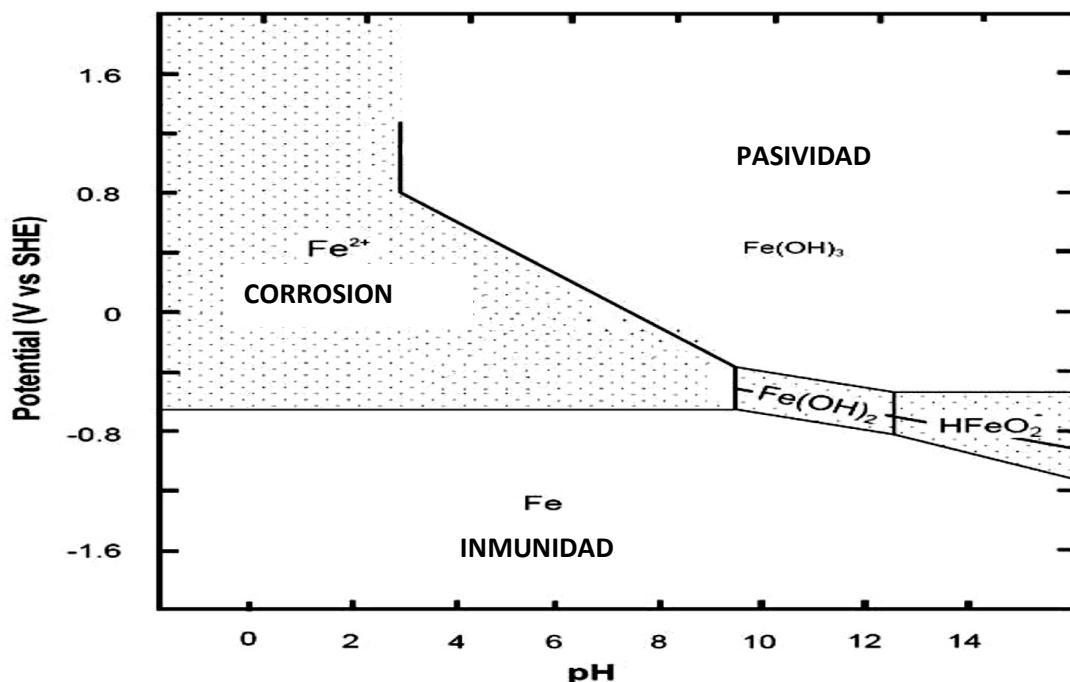
En el caso del concreto reforzado, como se mencionó en el apartado anterior, la pasividad del acero embebido se debe a la protección química que confiere el concreto al acero, el elevado valor de pH de éste promueve la formación de una capa nanométrica de óxidos protectores sobre la superficie del acero.

Esta película tiene la capacidad de proteger al acero de la corrosión disminuyendo así los valores de velocidad de corrosión, lo cual tiende a ir acompañado de un aumento positivo en los valores de potencial de corrosión.

La formación de dicha capa provoca una modificación el proceso de oxidación, de tal forma que se impide la liberación de iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a la solución, lo cual evita que el metal se transforme en especies iónicas solubles, dando lugar a productos de corrosión no solubles con características protectoras.

Esta relación existente entre la pasivación del acero de refuerzo y la naturaleza alcalina del concreto puede entenderse mejor a través del diagrama de Pourbaix del hierro en agua, en el cual se sitúan distintas zonas en las que se puede encontrar el metal según el pH existente en el medio y su valor de potencial de corrosión.

Véase figura 3.



**Figura 3.** Diagrama de Pourbaix del Hierro en agua a 25°C

Como se puede observar, termodinámicamente es posible conseguir un estado de pasividad en el hierro con un pH superior 10. Se debe tener en cuenta que la

permanencia de la pasividad dependerá de la estabilidad del medio, así como de la calidad de la formación de la capa pasiva.

#### 1.2.4 ELECTROQUÍMICA EN LA CORROSIÓN

La electroquímica se define como: la rama de la química que estudia la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas, y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa [16]. Es decir, las reacciones químicas que se dan en la interfase de un conductor eléctrico (llamado electrodo, que puede ser un metal o un conductor) y un conductor iónico (el electrolito) pudiendo ser una disolución y en algunos casos especiales, un sólido.

Una reacción electroquímica es definida como una reacción química la cual interviene una transferencia de electrones. Se puede definir también como, una reacción química en la cual existe oxidación y reducción.

Teniendo claros los conceptos anteriores, se puede entender la necesidad de la electroquímica para el entendimiento de la corrosión en el acero de refuerzo, ya que durante la corrosión provocada por cloruros, se genera una pila electroquímica en el elemento, en la cual existen reacciones de oxidación y reducción.

#### 1.2.5 CORROSIÓN DEL ACERO EN ELEMENTOS DE CONCRETO REFORZADO

El acero se utiliza principalmente en el concreto como refuerzo. El concreto proporciona ordinariamente un entorno casi ideal para proteger el acero de la

corrosión. Su alta alcalinidad provoca la formación de una delgada película pasiva protectora invisible de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sobre el acero (espesor de entre 3-8 nm).

Se espera que cuando el acero embebido esté protegido del aire por una cubierta gruesa adecuada de concreto de baja permeabilidad, no se produciría la corrosión del acero. Esta expectativa no se cumple plenamente en la práctica, como es evidente por la frecuencia inusualmente alta con la que las estructuras sufren daños debido a la corrosión del acero.

La corrosión es definida por la ASTM como: “reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal y su medioambiente, que produce un deterioro del material y de sus propiedades”

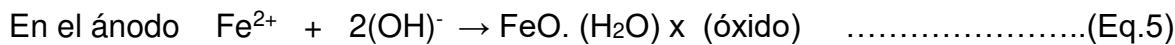
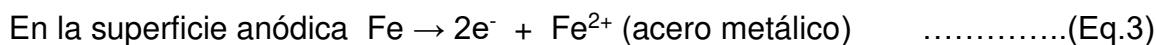
La corrosión en elementos de concreto reforzado se da principalmente debido a la pérdida de la pasividad del acero provocado por el ingreso de agentes despasivantes que llegan a la superficie del acero. Estos agentes son principalmente el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ).

La magnitud del deterioro es especialmente grande en las estructuras expuestas a ambientes marinos. El daño al concreto, resultante de la corrosión del acero embebido, se manifiesta en forma de expansión, agrietamiento y eventual desprendimiento del recubrimiento.

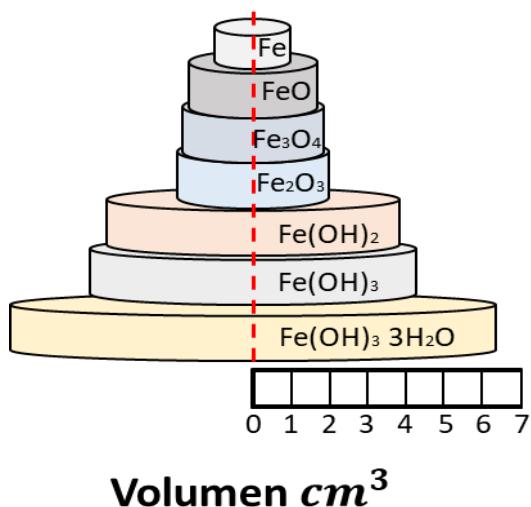
La corrosión del acero en el concreto es un proceso electroquímico. Los potenciales electroquímicos, para formar las celdas de corrosión, pueden generarse de dos maneras:

1. Pueden formarse celdas de concentración debido a diferencias en la concentración de iones disueltos en la proximidad de acero, tales como cloruros y oxígeno.
2. Se pueden formar celdas de composición cuando dos metales diferentes están incrustados en el concreto, como barras de acero y tubos de conducción de aluminio, o cuando existen variaciones significativas en las características superficiales del acero.

Como resultado, uno de los dos metales (o alguna parte del metal cuando sólo hay un metal presente) se vuelve anódico y el otro catódico. Los cambios químicos fundamentales que ocurren en las áreas anódica y catódica son los siguientes:



La transformación del hierro metálico en óxido se acompaña de un aumento de volumen que, dependiendo del estado de oxidación, puede ser tan grande como el 600% del metal original, véase figura 4.



**Figura 4.** Incremento en el volumen total debido a la oxidación.

Se cree que este aumento de volumen es la principal causa de expansión y agrietamiento del concreto. Debe observarse que la reacción anódica que implica la ionización del hierro metálico no avanzará a menos que el flujo de electrones hacia el cátodo se mantenga por el consumo de los electrones en el cátodo.

Para ello es absolutamente necesaria la presencia de aire y agua en la superficie del cátodo. Además, los productos ordinarios de hierro y acero están cubiertos por una fina película de óxido de hierro que se vuelve impermeable y fuertemente adherente a la superficie de acero en entornos alcalinos, haciendo así que el acero sea pasivo a la corrosión, es decir, el hierro metálico no estará disponible para la reacción anódica hasta que se destruya la pasividad del acero.

El proceso del ánodo no puede ocurrir hasta que la película de óxido de hierro protectora o pasiva se elimina en un entorno ácido (por ejemplo, carbonatación del concreto) o se hace permeable por la acción de los iones  $\text{Cl}^-$ . El proceso del cátodo

no puede ocurrir hasta que un suministro suficiente de oxígeno y agua esté disponible en la superficie de acero. La resistividad eléctrica del concreto también se reduce en presencia de humedad y sales [17].

## 1.2.6 CORROSIÓN INDUCIDA POR CLORUROS

Una vez que han llegado a la barra de refuerzo en cantidades suficientes, los cloruros pueden destruir la pasividad natural del refuerzo provocando su corrosión.

Aún se discute el mecanismo por el cual estos iones destruyen la pasividad, sin embargo se han propuesto varias teorías, entre ellas, la de la "formación del compuesto". Esta teoría plantea que los cloruros libres forman un compuesto soluble con los iones de fierro:



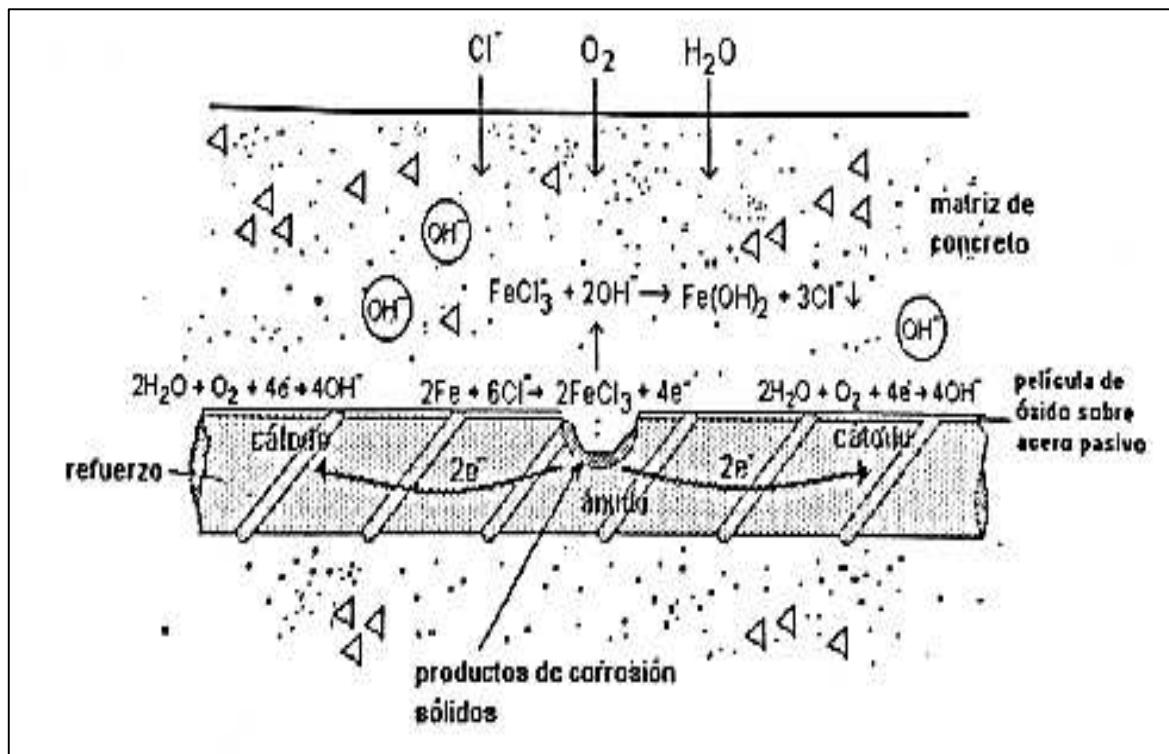
Que difunden hacia otra zona alejada del ánodo, donde el pH y la concentración de oxígeno disuelto son altos. En consecuencia, el compuesto se disocia precipitando el hidróxido de fierro liberando los iones cloruro:



Debido a que los cloruros no se agotan en este proceso y la corrosión no se detiene por la alta concentración de hierro en la vecindad del acero, el proceso puede continuar por sí mismo emigrando los iones de hierro desde el acero y reaccionando con el oxígeno para formar óxidos o hidróxidos. Por lo tanto, en vez de que la

corrosión se propague a lo largo del acero de refuerzo, continúa en las zonas anódicas, desarrollándose picaduras profundas en el acero.

En la figura 5 se muestra un esquema del mecanismo de corrosión del acero de refuerzo en el concreto debido al rompimiento de la capa pasivante del acero por efecto de los iones cloruro.



**Figura 5.** Mecanismo de corrosión por picaduras debido a los cloruros.

En general, estas teorías sugieren que solo los cloruros libres, es decir, los disueltos en la solución de poro, participan en el proceso de corrosión. Sin embargo, es probable que los cloruros que se han unido a algún compuesto de hidratación del cemento rompan ese enlace y regresen otra vez a la solución [18].

Aun que es casi imposible establecer un umbral único para que se produzca una despasivación en el acero, se tienen ciertos valores que pueden ser de gran ayuda:

#### 1.2.7 NIVELES DE CLORURO INICIADORES DE LA CORROSIÓN

Para que los cloruros rompan la capa pasavante de la barra y comience el proceso de corrosión requieren estar en una concentración llamada “umbral límite de cloruros”. Este valor depende de numerosos factores:

- El proporcionamiento del concreto.
- El tipo de cemento (finura, contenido de yeso, contenido de aluminato tricálcico, etc.)
- La relación agua/cemento (a/c), el contenido de sulfatos.
- Las condiciones de curado, edad, e historia ambiental del concreto.
- Rugosidad y limpieza de la barra de refuerzo.

Por esta razón no se puede determinar un valor fijo general para todos los tipos de concreto. Sin embargo, se han desarrollado varias investigaciones para conocer el nivel de cloruros iniciadores de la corrosión. Así mismo, algunos países han establecido límites en sus normas o reglamentos de construcción.

El contenido límite de cloruros se expresa comúnmente en porcentaje por peso de cemento ( $\%Cl^-$  ppc), en porcentaje por peso de concreto ( $\%Cl^-$  pp de concreto) o en kg de  $Cl^-$  por  $m^3$  de concreto.

Varios investigadores opinan que el nivel límite de cloruros también esté en función de la cantidad de hidroxilos que se encuentran en la solución de poro y que el cociente  $[Cl^-]/[OH^-]$  es el factor más importante para determinar si la barra está aún pasividad. Haussaman y Tuutii proponen un valor límite de 0.61. [18]

#### *Ataque de cloruro*

Los iones de cloruro libres presentes en el concreto y el refuerzo circundante, reaccionan con una solución alcalina en el ánodo para formar ácido clorhídrico que destruye la capa protectora pasiva sobre el acero de refuerzo. La superficie de acero entonces se activa localmente para formar el ánodo, con la superficie pasiva formando el cátodo se produce el proceso electrolítico. La presencia de iones de cloruro libres en el concreto depende del contenido total de cloruro del concreto. Los cloruros están presentes en el concreto debido a los ingredientes, agua de mezcla, etc. Los cloruros entran en el concreto debido al rocío de agua salada en la orilla del mar o a través de la atmósfera.

En ausencia de iones cloruro en la solución, la película protectora sobre acero se reporta como estable mientras el pH de la solución permanezca por encima de 11.5. Dado que los cementos Portland normalmente hidratados contienen álcalis aproximadamente 20% en peso en el fluido poroso, normalmente hay suficiente alcalinidad en el sistema para mantener el pH por encima de 12. En condiciones

excepcionales (por ejemplo, cuando el concreto tiene alta permeabilidad y álcalis y la mayor parte del hidróxido son carbonatadas o neutralizadas por una solución ácida), el pH del concreto en la proximidad del acero puede reducirse a menos de 11.5, destruyendo así la pasividad del acero y preparando la etapa para el proceso de corrosión.

En presencia de iones cloruro, según la relación  $[Cl^-]/[OH^-]$ , se informa que la película protectora puede destruirse incluso a valores de pH considerablemente superiores a 11.5. Cuando la relación molecular  $[Cl^-]/[OH^-]$  es superior a 0.61, el acero parece ya no estar protegido contra la corrosión, probablemente porque la película de óxido de hierro se vuelve permeable o inestable en estas condiciones. Además, cuando hay grandes cantidades de cloruro, el concreto tiende a retener más humedad, lo que también aumenta el riesgo de corrosión del acero reduciendo la resistividad eléctrica del concreto. Una vez que se destruye la pasividad del acero incrustado, es la resistividad eléctrica y la disponibilidad de oxígeno que controlan la tasa de corrosión. De hecho, no se observa corrosión significativa mientras la resistividad eléctrica del concreto esté por encima de 50 a  $70 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ . Cabe señalar que las fuentes comunes de cloruro en el concreto son los ingredientes, mezclas, penetración de agua de mar y gases atmosféricos.

## 1.2.8 FACTORES RELATIVOS AL CONCRETO QUE AFECTAN EL MECANISMO DE ATAQUE POR CLORUROS.

### *Espesor de recubrimiento*

Como es sabido, el concreto a través del recubrimiento (espesor) proporciona una protección física al acero, la cual aumenta a medida que este es mayor, esto se debe principalmente a que la distancia que tendrán que viajar los agentes despasivantes hasta llegar a la periferia del acero de refuerzo será mayor.

### *Tipo de cemento*

La protección química que el concreto confiere al acero contra la corrosión por cloruros depende principalmente del pH alcalino que se encuentra en la solución del poro, lo cual mantiene pasivo al acero. El hidróxido de calcio que se forma durante la hidratación de los silicatos y primordialmente los óxidos de Na y K hacen posible la elevada alcalinidad de la solución del poro, de ahí la importancia del tipo de cemento y su composición química.

### *Permeabilidad*

En cuestión de la durabilidad, resaltan 3 factores principales de los cuales depende la misma: la relación a/c, la compactación y el curado. Sin embargo, se puede inferir que un concreto con una alta permeabilidad permitirá de una manera fácil el acceso de cloruros, oxígeno y humedad en la matriz del concreto, lo cual provocará que se pierda la pasividad en el acero de refuerzo y se dé inicio a un proceso de corrosión.

Caso contrario en una matriz poco permeable, la cual impide o hace más difícil el acceso a los agentes antes mencionados.

#### *Materiales puzolánicos*

El uso de materiales puzolánicos en adición a las mezclas de concreto ha traído consigo la mejora de ciertas características del mismo, tal es el caso de la resistividad, la cual se logra aumentar con la adición de estos materiales. De igual forma parámetros como la porosidad y la permeabilidad suelen verse reducidos de una manera significativa. Recordando que el concreto confiere una protección física al acero, se puede inferir que la adición de material puzolánico en el concreto es de gran ayuda para retrasar el proceso de iniciación de la corrosión.

#### *Tipo de refuerzo*

En cuestión de la corrosión de acero de refuerzo provocada por cloruros, el tipo de metal que se utilice puede ser crucial. Se ha observado que algunos aceros inoxidables han tenido un adecuado desempeño en construcciones con altas concentraciones de cloruros y humedad. Sin embargo algunas aleaciones metálicas suelen ser más propensas al ataque de corrosión por cloruros.

En el caso del acero al carbono se sabe que al entrar en contacto con el concreto y debido a la elevada alcalinidad del mismo, forma una capa de óxidos estables, lo cual mantendrá en un estado pasivo al acero por un tiempo indefinido siempre y cuando las condiciones se mantengan. En el caso de la corrosión por cloruros estos últimos al sobrepasar una cierta cantidad y bajo las condiciones de humedad y

cantidad de oxígeno necesarias provocan la formación de productos no estables sobre la superficie del acero lo cual lo coloca en un estado activo.

Se debe tener en cuenta que no existe un umbral único de cloruros, ya que este se ve influenciado por diversos factores tales como, el tipo de cemento, la relación a/c, la humedad relativa, las condiciones superficiales del acero, etc. Dicho umbral en la literatura se reporta en un intervalo que va desde 0.48-2.02% de  $\text{Cl}^-$  por peso de cemento [19].

### 1.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE SEGUIMIENTO DE LA CORROSIÓN

Como se ha mencionado con anterioridad, el proceso de corrosión en elementos de concreto reforzado se debe a la formación de una pila electroquímica, en la cual intervienen reacciones tanto de reducción como de oxidación. Por lo que el uso de técnicas electroquímicas se vuelve indispensable para el conocimiento tanto de la termodinámica como de la cinética del proceso.

Una de las ventajas del uso de estas técnicas es que se puede monitorear el comportamiento de un mismo elemento en distintos períodos puesto que estas tienen un carácter no destructivo o semi destructivo.

Dentro de las técnicas de mayor aplicación se encuentran, la medición de potenciales de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), Resistencia a la polarización lineal (LRP) y la Espectrometría de Impedancia Electroquímica (EIS).

El uso de estas técnicas permite la evaluación del proceso de corrosión en elementos de concreto reforzado, no obstante, es necesario conocer el alcance y las limitaciones de cada una para no cometer errores en la interpretación de los datos y hacer conjeturas erróneas.

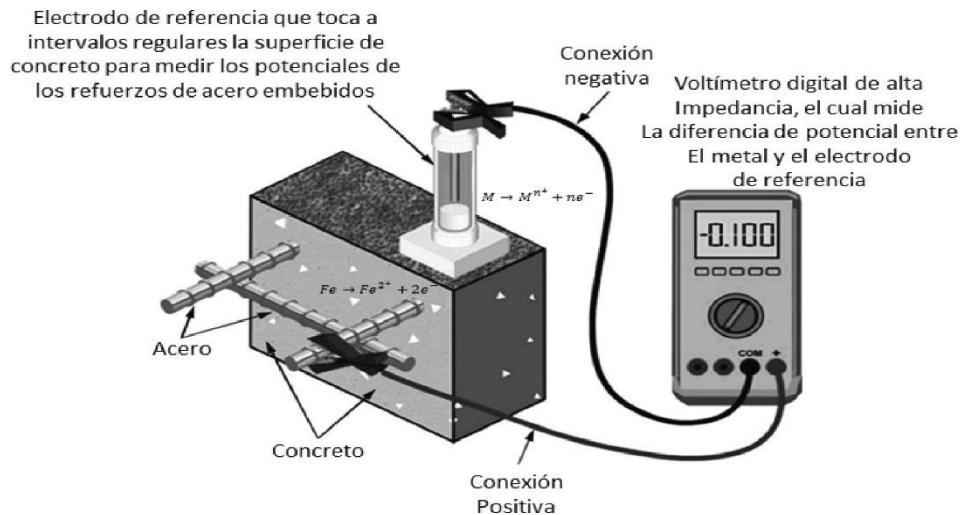
### 1.3.1 POTENCIAL DE CORROSIÓN

El potencial electroquímico es un parámetro que permite conocer el comportamiento experimentado por el acero cuando se encuentra en un electrolito dado. Desde la termodinámica, es posible clasificar dicho comportamiento en anódico o catódico. Esto se debe a que las zonas anódicas presentan potenciales más negativos de acuerdo a la serie electromotriz, mientras en las zonas catódicas sucede lo contrario, al experimentar potenciales más positivos.

Debido a esto, el potencial puede ser medido continuamente para detectar si el metal se corroe de acuerdo a la diferencia de potencial entre ambas zonas. Se debe tener en cuenta que, la medición de potenciales es sensible a cambios que acontezcan en un proceso de corrosión. Un cambio brusco puede indicar el paso de un estado activo a condiciones de pasividad y viceversa. [20]

Aunque la medición del potencial de corrosión es un parámetro que indica la actividad electroquímica experimentada por acero de refuerzo, este se limita solo a la parte termodinámica de la corrosión, por lo que se necesita de la cinética para conocer el valor de la velocidad de corrosión.

A continuación se presenta el diagrama esquemático de las mediciones de potencial de media celda establecido en la norma ASTM C 876. Véase figura 6.



**Figura 6.** Representación esquemática de las medidas del potencial

En esta misma norma se expresa el rango de valores correspondientes a una probabilidad de corrosión que puede estar sufriendo el elemento evaluado. Véase tabla 1.1.

**Tabla 0.1.1** Probabilidad de corrosión según el potencial experimentado (ASTM C 876)

Potencial v.s SCE	Probabilidad de corrosión
>-124 mV	90% de que no se esté presentando
-124 mV a -274mV	Área incierta de corrosión
< -274 mV	90% de que se esté presentando

El potencial de corrosión en elementos de concreto reforzado, como se ha mencionado anteriormente es susceptible según las condiciones del elemento. Dentro de los factores principales que afectan dicha medición se encuentran: el grado de saturación del elemento, presencia de cloruros, espesor de recubrimiento, entre otros. Por lo que el análisis del estado de corrosión de un elemento a partir de potenciales de corrosión debe ir acompañado de los valores de velocidad de corrosión.

### 1.3.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (RPL)

Entendiendo a la polarización como el cambio existente en el potencial como en la corriente que fluye de un electrodo desde o hacia él. En el concreto las reacciones anódicas y catódicas tienden a variar el potencial del acero; este fenómeno es conocido como polarización, en este se observa la dificultad para que las reacciones antes mencionadas ocurran.

La resistencia a la polarización lineal (RPL) permite conocer la velocidad de corrosión de una manera rápida. Esta técnica al igual que las demás, es de carácter no destructivo.

El fundamento de la técnica es el de aplicar un sobre potencial al sistema, el cual lo haga moverse de su estado de equilibrio hacia valores catódicos o anódicos, este movimiento en potencial traerá consigo una variación en corriente, las cuales se registrarán. Para esta técnica es conveniente utilizar un sobre potencial dentro del rango de linealidad propuesto por Stern-Geary entre 10 y 30mV a partir de Ecorr.

Esto con el fin de no ocasionar un daño sobre el sistema y conocer el valor de  $R_p$  (resistencia a la polarización), la cual se define como la pendiente existente en el grafico corriente vs potencial cuando ambos tienden a cero.

Se puede obtener el valor de  $R_p$  como el cociente entre la variación en potencial y la variación en corriente del sistema cuando se aplica un sobre voltaje. Obteniendo este valor de  $R_p$  es posible conocer la densidad de corriente de corrosión. La ecuación propuesta por Stearn y Geary es la que hace posible esto.

$$icorr = \frac{B}{Rp} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{Eq. 9})$$

Donde:

*i<sub>corr</sub>* = densidad de corriente de corrosión,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

$B$ = Constante de Stern and Geary (26mV para el estado activo, 52mV para el estado pasivo del acero)

$Rp$ = Resistencia a la polarización del acero,  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$

Feliu en 1989 propuso un criterio de velocidades en las cuales se podría conocer el nivel de corrosión que experimentaba el elemento, dicho criterio sigue vigente en la actualidad. Véase tabla 1.2.

VELOCIDAD DE CORROSIÓN, $i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	NIVEL DE CORROSIÓN
<0.1	Despreciable
0.1 a 0.5	Baja
0.5 a 1	Moderada
>1	Alta

### 1.3.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL CONCRETO REFORZADO

La velocidad de corrosión se puede entender como: la pérdida de cierto metal por unidad de superficie y tiempo. Una de las técnicas no destructivas más utilizadas para conocer este valor es la resistencia a la polarización lineal.

El potencial de corrosión de un sistema que está sufriendo corrosión se puede determinar en la intersección existente entre en las curvas de polarización anódicas y catódicas, en las cuales ambas reacciones se encuentran en equilibrio dinámico, y la velocidad de esta reacción es igual a la velocidad de corrosión del metal.

La velocidad de corrosión se puede predecir si se conoce la cinética de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión. Dichas reacciones toman lugar en la interface entre el metal y el electrolito [20].

La temperatura tiene una influencia en la velocidad de corrosión ya que a medida que esta incrementa, la velocidad de corrosión sufre un aumento.

La velocidad de corrosión puede ser expresada en varias formas, en la literatura las más reportadas son: como porcentaje de la pérdida de masa, miligramos por centímetro cuadrado por día, gramos por pulgada cuadrada por hora, etc. Sin embargo, estas no expresan la resistencia a la corrosión en términos de penetración. Siendo la velocidad de penetración un parámetro importante para la predicción de la vida útil de un elemento dado.

Para auxiliar a esta predicción, expresar la velocidad en mils (milésimas de pulgada) por año es la forma más adecuada [21].

#### 1.3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Es una de las técnicas más utilizadas de laboratorio para el estudio de la corrosión empleando corriente alterna. Se han encontrado muy buenos resultados en su aplicación ya que permite el análisis de los distintos componentes del concreto reforzado sin provocar una alteración en las condiciones del sistema.

Se debe recordar que la corrosión del acero de refuerzo se puede describir a partir de la propuesta de un circuito equivalente, compuesto de elementos tales como capacitores y resistencias; a lo largo del tiempo diversos autores han propuesto múltiples sistemas, los cuales van desde circuitos simples hasta los más complejos.

Para el estudio y aplicación de esta técnica se han identificado tres zonas o regiones de interés que son representadas por elementos del circuito equivalente:

- 1) La matriz de concreto.
- 2) La capa porosa (se idealiza una capa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) sobre la superficie del metal.
- 3) La interface acero-capa porosa.

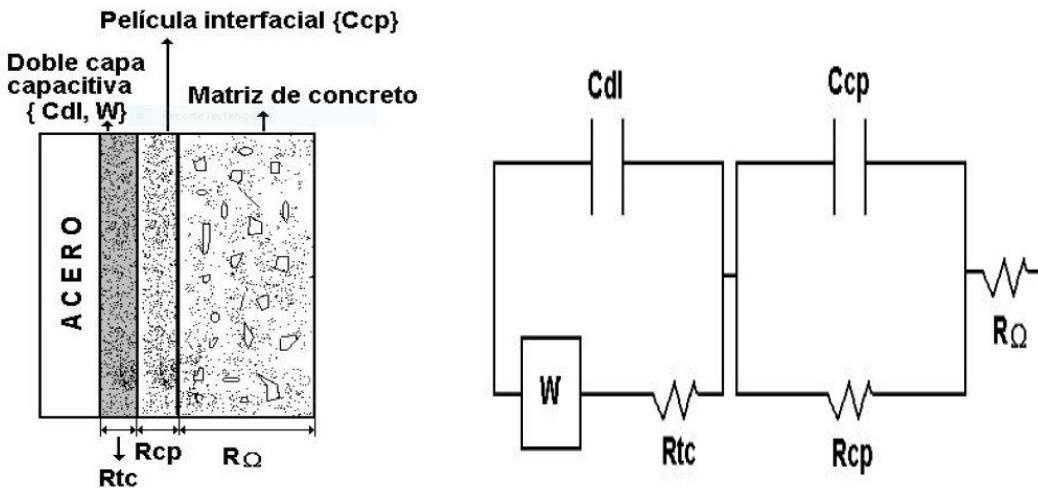
Se debe entender a la impedancia de un sistema como la medida de oposición que presenta un circuito al paso de corriente alterna. Se puede entender como una resistencia compleja, ya que posee una componente real (resistiva) y una imaginaria (capacitiva o inductiva).

Los intervalos de frecuencia empleados en esta técnica para caracterizar a la interfase acero-concreto van de 100 Hz a 10 mHz [22]. La respuesta del sistema en altas frecuencias, entre 100kHz-10kHz se atribuye a las propiedades dieléctricas del concreto. Dicho comportamiento se puede apreciar en el cambio de pendiente presentado cercano a 10 kHz en el diagrama de Nyquists [23].

En frecuencias entre 10 kHz y 10 Hz (intermedias) se puede analizar el comportamiento perteneciente a la película porosa, sin embargo, este rango de valores intermedios ha sido ampliamente discutido por diversos autores.

En la zona de bajas frecuencias, intervalo de 10 Hz a 10mHz, es donde se presentan los procesos de transferencia de carga y de difusión de la interface acero-productos de corrosión. Es en esta zona donde se llevan a cabo las reacciones relacionadas al proceso de corrosión del acero de refuerzo.

A continuación se presenta el circuito equivalente para el concreto en la figura 7.



**Figura 7.** Componentes del concreto armado (izquierda) y circuito equivalente del mismo (derecha).

### 1.3.5 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL CONCRETO.

La resistividad eléctrica se define como “la fuerza con la que se opone un material al flujo de corriente eléctrica”. A partir de este concepto se puede inferir que un valor bajo de esta indica que el material estudiado opone poca resistencia al movimiento de carga eléctrica.

En el concreto el flujo de corriente es capaz de viajar a través del mismo debido a la solución existente en la red de poros presentes en el mismo, esto se debe a las especies iónicas presentes en la solución de poro (iones:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) [24]. Por lo que el valor de la resistividad en el concreto tiene un carácter referente a su microestructura.

En las mediciones de resistividad en el concreto, existen diversos factores que influyen en ésta. Dentro de los principales se encuentran: el grado de saturación, la

relación a/c, la modificación de la solución de poro debido a la implementación de algún cementante suplementario. Algunos factores del entorno que pueden afectar dicha medición son: la temperatura y la humedad.

Las técnicas utilizadas para la determinación de este parámetro se fundamentan principalmente en la aplicación de corriente directa (DC) o alterna (AC). Para el caso específico del concreto, los electrodos pueden encontrarse sobre el concreto o embebidos en el mismo.

En el caso de las técnicas basadas en DC, se hace pasar una corriente constante entre dos electrodos y se mide la corriente resultante como una caída en el voltaje.

Por otra parte, en la aplicación de AC los métodos más empleados son el de dos o cuatro puntos (método de Wenner). Se fundamenta en el paso de corriente alterna entre los electrodos externos mientras el potencial de los electrodos internos es medido. La siguiente ecuación expresa el cálculo realizado para obtención del valor de resistividad en el concreto.

Donde:

$\rho$ : resistividad,  $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$

a: separación entre electrodos en cm.

R: resistencia medida en ohms.

En elementos que han sido expuestos en ambientes con presencia de agentes de deterioro tales como el CO<sub>2</sub> o iones Cl<sup>-</sup>, la medida de la resistividad suele verse alterada, los concretos carbonatados suelen presentar resistividades mayores, mientras que los concretos contaminados por cloruros suelen tener una baja en esta propiedad.

Se han establecido parámetros de resistividad que indican el riesgo de que se presente el fenómeno de la corrosión, esto en base a investigaciones realizadas por diversos autores [25]. Véase tabla 1.3.

**Tabla 1.4** Riesgo de corrosión de acuerdo al valor de resistividad

RESISTIVIDAD (KΩ·cm)	RIESGO DE CORROSIÓN
<20	Despreciable
10 a 20	Baja
5 a 10	Alta
<5	Muy Alta

### 1.3.6 MODELO DE VIDA ÚTIL DE TUUTTI

Desde el punto de vista de la corrosión del acero en el concreto, Tuutti propuso un modelo muy sencillo que representa el tiempo que tarda una estructura de concreto proporcionando servicios para los cuales ha sido diseñada. Este modelo se divide en dos periodos. Lo anterior se puede observar en la figura 8.

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

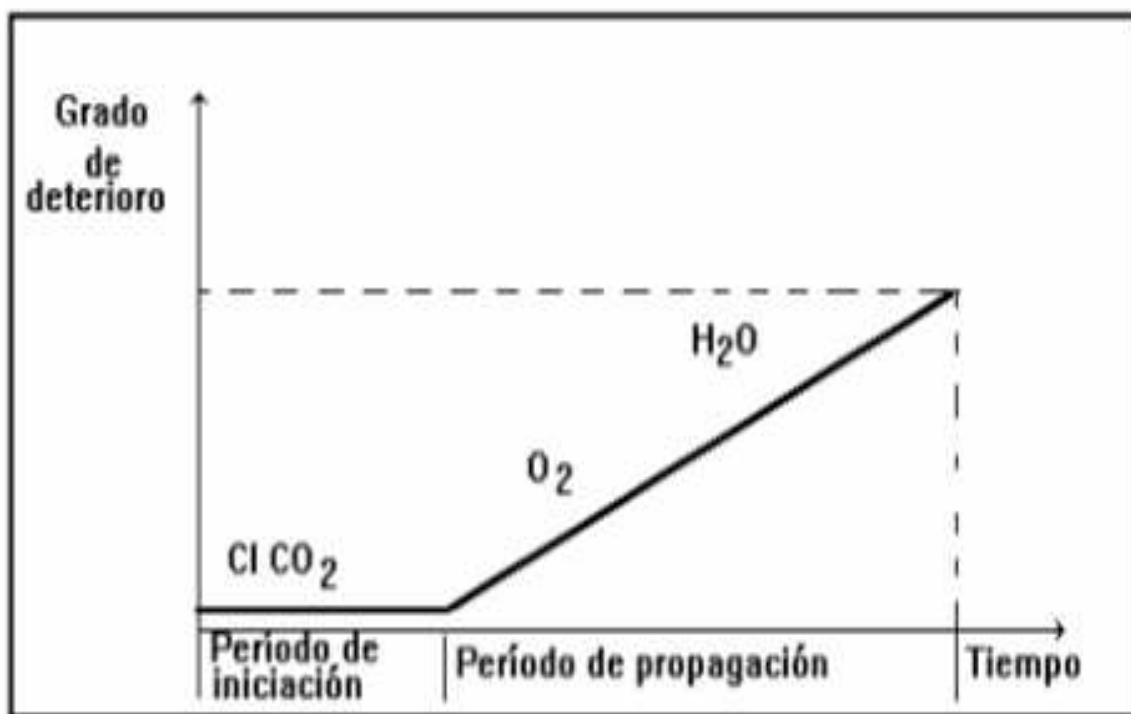
Periodo de propagación: Comprende la acumulación progresiva del deterioro, hasta que alcanza un nivel inaceptable.

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

Los iones cloruro están presentes en el agua de mar, pero es posible que también los desplace el viento de la brisa marina a la zona costera y los deposite en estructuras de concreto cercanas a la línea de mar. Otra fuente de cloruros es en el agua de mezclado, lo cual aumenta el alto riesgo de corrosión.

De acuerdo al modelo de vida útil, también es necesario que los iones cloruro avancen desde el exterior hasta llegar al nivel de la varilla. Una vez que llegan al acero, se acumulan hasta alcanzar una concentración crítica, la cual tiene la

capacidad de romper la estabilidad de la película pasiva y dar inicio al proceso de corrosión.



**Figura 8.** Modelo de Tuutti, Tiempo de vida útil de una estructura.

#### 1.4 NANOTECNOLOGÍA EN LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN

La nanotecnología se puede definir como el estudio y desarrollo de sistemas en escala nanométrica, ( $10^{-9}$  metros). Es el estudio de la materia desde su escala atómica y el aprovechamiento de las propiedades de los materiales que se pueden encontrar a esa escala. Se ha reportado con frecuencia que las propiedades de las partículas sufren un cambio drástico cuando estas se encuentran en escalas nanométrica.

El uso de nanomateriales y nanotecnología en la industria de la construcción, se considera que inició a finales del siglo pasado. El uso de estos nanomateriales brinda la posibilidad de realzar las propiedades de los materiales tradicionales tales como resistencia mecánica y durabilidad, así como de otorgarle propiedades inteligentes.

Dentro de los nanomateriales de mayor uso en la construcción se encuentran los siguientes:

#### 1.4.1 NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Este tipo de nanopartículas tienen la capacidad de reaccionar con los productos de hidratación del cemento lo que conlleva a la formación de productos más resistentes. Debido a sus propiedades puzolánicas estas logran reaccionar con el hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) para formar silicatos de calcio hidratados (C-S-H) los cuales generan conexiones más fuertes con las partículas del concreto.

La nanosílice genera un refinamiento en los poros del concreto, esto se logra por dos razones,

- 1) Funge como un material (muy fino) de relleno, el cual es capaz de depositarse entre las partículas del cemento y los vacíos existentes entre los agregados.
- 2) La reacción puzolánicas con el  $\text{Ca(OH)}_2$  produce el gel de C-S-H, lo cual logra una densificación de la matriz cementante, produciendo una disminución de la porosidad del concreto [26].

El refinamiento en la porosidad del concreto logrado con la implementación de nanosílice, logra reducir la penetración de agentes agresivos hacia el interior del mismo.

#### 1.4.2 NANOPARTÍCULAS DE TITANIO

Desde principios de los años 90's ha sido usado como pigmento en la industria de pinturas y recubrimientos. El titanio tiene una gran resistencia a la luz ultravioleta (UV).

El nanotitanio al ser estable, es usado como anticorrosivo y posee propiedades photocatalíticas. De igual forma se han utilizado nano capas de titanio en la elaboración de ventanas autolimpiables.

En el concreto, el principal objetivo de su uso es la creación de superficies autolimpeables o photocatalíticas. Este tipo de concretos suelen llevar el nombre en inglés de "smog-eating".

La ventaja del uso de nanotitanio, como ya se mencionó es la creación de superficies con cualidades photocatalíticas o autolimpiables, las cuales aprovechan la luz solar y el agua de lluvia para realizar las funciones antes mencionadas, lo cual contribuye a un ahorro energético y a la disminución de la contaminación por CO<sub>2</sub>.

### 1.4.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono (CNTs) son considerados como uno de los materiales más resistentes. Se considera que poseen una resistencia 120 veces mayor que el acero, siendo mucho más ligeros.

En la industria naval, los CNTs se han empleado en pinturas y recubrimientos para naves y botes.

En la industria de la construcción, se ha observado que el uso de CNTs ayuda al rellanado de los poros, de igual forma, se logran hacer el concreto impermeable al agua y a sales, lo que ocasiona un alza en la durabilidad del elemento.

Se ha reportado que la adición de pequeñas cantidades de CNTs en la mezcla de concreto aumenta la resistencia a la compresión, disminuye la conductividad térmica, se consigue una disminución en el tamaño promedio de los poros y una estructura más uniforma de las paredes del poro [27].

Una de las principales limitantes de los CNTs es la alta complejidad de su dispersión en la matriz de concreto, esto debido a la gran área superficial que poseen estos nanomateriales y a las fuerzas de Van der Waals. Sin una adecuada técnica de dispersión, los CNTs logran aglomerarse, lo que produce una pérdida en su efectividad.

# **CAPÍTULO 2**

# **ANTECEDENTES**

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1 USO SE NANOPARTÍCULAS EN MATERIALES BASE CEMENTO PORTLAND**

Como se ha mencionado, el concreto a nivel mundial es el material más usado en la industria de la construcción [28]. En un principio se creía que el concreto no sufría ningún tipo de patología durante su vida útil, sin embargo hoy en día se sabe que el concreto puede sufrir ciertos deterioros por la interacción de éste con el medio en que se encuentra, adicionalmente, la incorporación de acero de refuerzo puede agravar dicho deterioro influyendo en una baja significativa en la durabilidad [29].

Debido a esto se han estudiado distintos métodos que intentan disminuir el efecto que tiene el medio de exposición sobre el concreto reforzado a través de dos mecanismos principalmente: la protección del acero a través la aplicación de algún recubrimiento y la densificación de la matriz cementante.

Centrándonos en la modificación de la matriz cementante, se han realizado diversas investigaciones en las cuales se destacan distintos métodos capaces de ofrecer una resistencia mayor del concreto al ataque por su interacción con el medio. Entre estos se encuentran:

- El uso de cementantes suplementarios y adiciones minerales
- Inhibidores de corrosión
- Empleo de cementos aluminosos
- Disminución en la relación agua/material cementante
- Adición de nanopartículas

Tomando estas últimas como punto principal de esta investigación. En la literatura, el uso de diversos tipos de nanopartículas ha sido amplio, en algunos casos estas son mezcladas directamente desde la fabricación del concreto y en otros, se han aplicado a manera de tratamientos en concretos endurecidos.

Dentro de los materiales a escala nanométrica más utilizados se encuentra la sílice, esto debido a que se han reportado importantes mejoras en las propiedades mecánicas y físicas del concreto (o mortero) cuando se les adiciona nanopartículas de sílice [30].

Diversos trabajos se han enfocado en el aprovechamiento las propiedades puzolánicas de la nanosílice usándola como agente capaz de aumentar la durabilidad de elementos base cemento Portland o incrementar su resistencia a la compresión, introduciéndola como un cementante suplementario en sustitución del cemento.

Dentro de las propiedades en el concreto que se han observado mejorías debido a la aplicación de nanosílice destaca la resistencia a la permeabilidad al agua. Ji et al (2005) estudió esta propiedad y la microestructura en concretos con nano-SiO<sub>2</sub>, pudo observar en las pruebas que en concretos similares a los 28 días la resistencia a la permeabilidad había aumentado en los concretos con la incorporación de NS. Concluyó que el uso de NS puede llenar los vacíos que se encuentran entre los silicatos de calcio hidratados actuando como un agente de nucleación densificando la matriz cementante y por tanto aumentando la durabilidad del concreto [31].

En estudios posteriores se obtuvieron datos importantes acerca del comportamiento que presenta la NS al ser un sustituto parcial del cemento [32]. En dicho trabajo estudiaron el efecto de la nano-SiO<sub>2</sub> en combinación con tres tamaños de partículas de ceniza en morteros, se remplazó una proporción de cemento por lodo calcinado proveniente de aguas residuales. Los resultados indicaron que la cantidad de agua necesaria aumentó a medida que se incrementó la nano-SiO<sub>2</sub>. Además se observó una reducción notable en el tiempo de fraguado debido al tamaño de las partículas de ceniza. Para la evaluación de la influencia de la nano-SiO<sub>2</sub> en la microestructura se usaron SEM, XRD y la porosimetría por introducción de mercurio (MIP). Se concluyó que el uso de 1% de nano-SiO<sub>2</sub> aumenta la resistencia a la compresión y disminuye el tamaño de los poros.

Otro de los aportes de la nanosílice es la reducción en la lixiviación del calcio (Gaitero, Campillo, & Guerrero, 2008), pequeñas cantidades de nanopartículas de sílice (NS) en la pasta de cemento pueden disminuir la lixiviación de calcio. Los resultados obtenidos han mostraron que la nanosílice incrementa la resistencia de la pasta de cemento hasta en un 30% y más de un 100% en la lixiviación. Además se ha observado que la introducción de NS modifica de 3 maneras diferentes la pasta de cemento: 1) Reduce la porosidad, 2) transforma la portlandita en gel de C-S-H por cuestión de una reacción puzolánica y 3) modifica la estructura interna del gel C-S-H incrementando la longitud promedio de las cadenas de sílice.

También, se ha evaluado el efecto de la adición de nanosílice (NS) en concretos de ultra alto comportamiento sobre la resistencia a la corrosión de las barras embebidas de acero (Ghafari, Arezoumandi, Costa, & Júlio, 2015). Se concluyó de

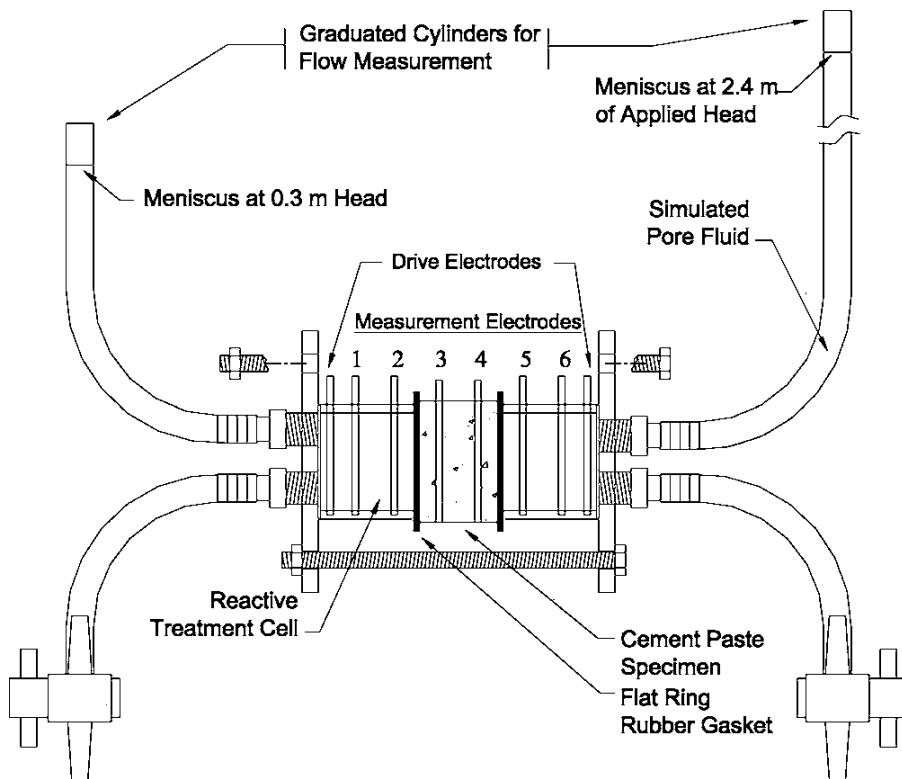
acuerdo a los ensayos de Tafel y RPL que el uso de NS en estos concretos retrasa la iniciación del proceso de corrosión en el acero de refuerzo, con lo que extiende la vida de servicio de la estructura, sin embargo en este estudio los especímenes se sumergieron en una solución con una concentración de 5% de NaCl y se suministró una corriente en la barras, lo que ocasionó una corrosión acelerada.

Se ha sustituido cemento Portland por NS en 0,1, 3, 5 y 10% en peso del cemento [33], para midieron los efectos de la nanosílice NS en la porosidad, succión capilar, resistencia a la compresión y resistencia a los sulfatos. Se encontró que con un 10% de NS la porosidad capilar prácticamente desaparece. Se registraron incrementos en la resistencia a la compresión después de un día de curado de hasta 120% en comparación con el espécimen de referencia. Observó de igual forma, que una fracción de remplazo de NS es suficiente para controlar la expansión del óxido de magnesio.

Con el paso del tiempo, se investigaron temas relacionados con el método de introducción de nanopartículas. Debido a los buenos resultados reportados con el uso de nanosílice en elementos base cemento portland, se estudió la efectividad del campo eléctrico como motor principal del movimiento de nanosílice en tratamiento superficial hacia el interior de elementos endurecidos [34].

En 2006 Cárdenas et al. lograron transportar electrocinéticamente nanoparticulas coloidales de sílice y alúmina (20nm y 2nm respectivamente) a través de los poros de pastas de cemento endurecidas. Véase figura 9. Con esto consiguieron una disminución en la permeabilidad debido a la formación de C-S-H como producto de la reacción con la Portlandita propia de la pasta.

Se observó que con 5 minutos de tratamiento usando 5V de potencial, aplicado sobre las muestras fue suficiente para lograr el ingreso de estas nanopartículas a través de la red de poros promoviendo posteriormente su reacción y la producción de precipitados (C-S-H). El decremento en el coeficiente de permeabilidad encontrado después del tratamiento fue de 1-3 órdenes de magnitud [35].



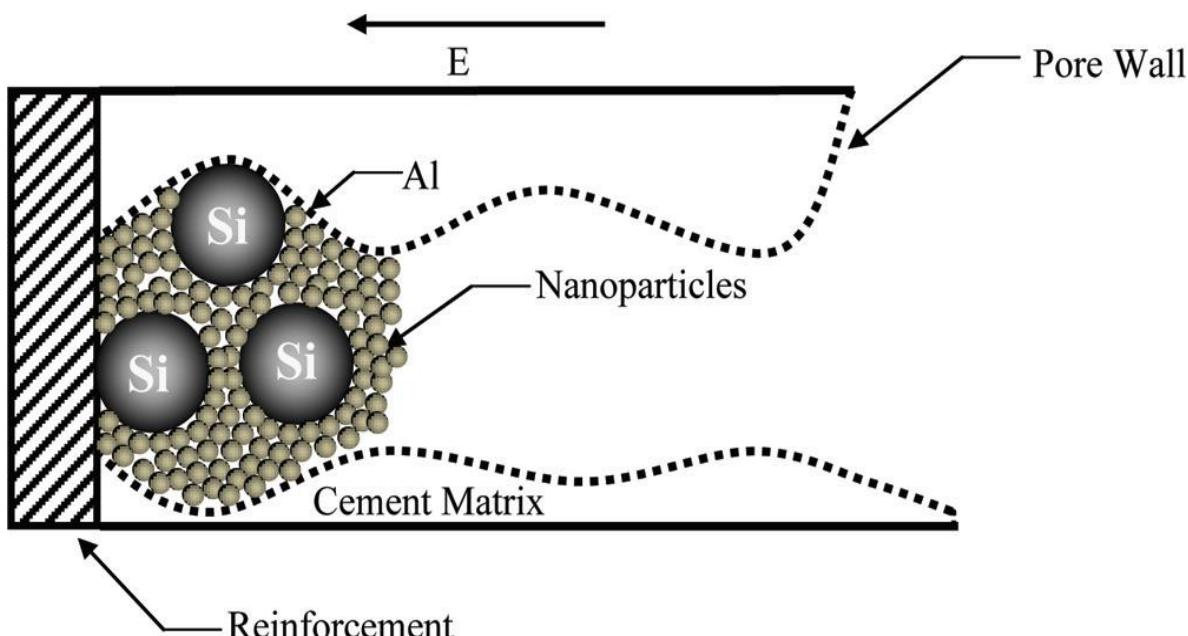
**Figura 9.** Arreglo de la celda utilizada para la prueba de electroforesis.

Kupwade-Patil et al. en 2012 evaluaron el comportamiento de la corrosión de vigas de concreto reforzado cuando son sujetas a un tratamiento electrocinético con nanopartículas (EN). Las vigas estuvieron expuestas en agua salada seguidas de la extracción electroquímica de cloruros al tiempo que se aplica el tratamiento (EN).

Posteriormente las vigas fueron expuestas de nuevo al agua salada. Se encontró que de acuerdo a los ensayos realizados las vigas tratadas con EN presentaron menores densidades de corriente de corrosión comparadas con las vigas de control.

Una reducción en la porosidad cercana a la superficie del acero fue encontrada en las probetas tratadas gracias al análisis de porosimetría por intrusión de mercurio.

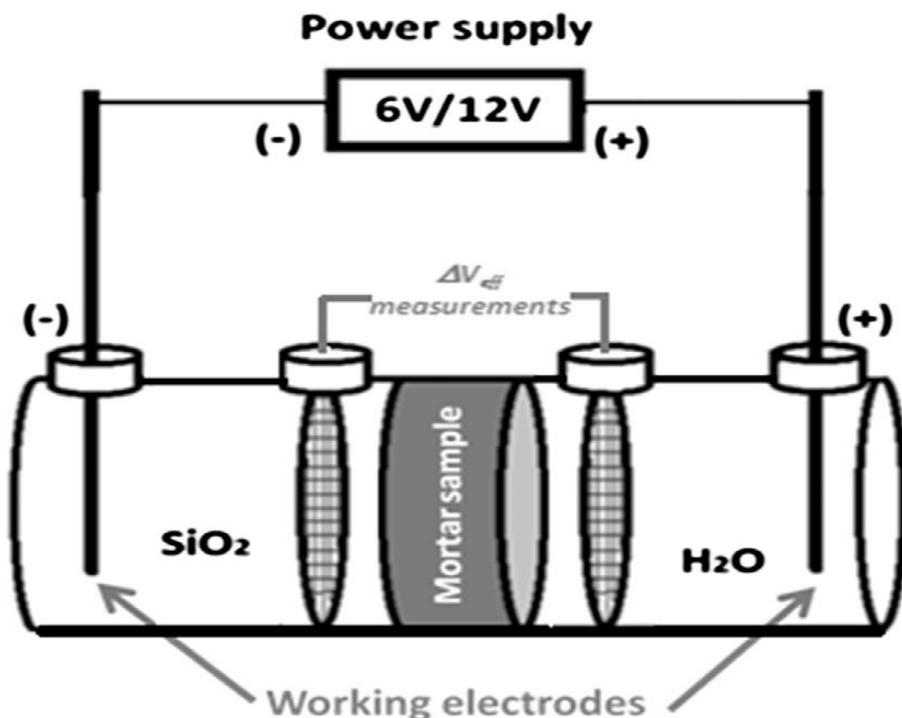
Se estableció que una vez extraídos los cloruros, las nanopartículas mostraron la formación de barrera física contra el reingreso de los cloruros, tal como se ilustra en la figura 10. [36].



**Figura 10.** Tratamiento con EN dentro de la matriz cementante.

En 2014, Sánchez y colaboradores [37] estudiaron la migración de nanosílice coloidal en morteros endurecidos, con la aplicación de un tratamiento electroquímico, como se muestra en la figura 11. Lograron caracterizar la interacción entre la nano-SiO<sub>2</sub> y la matriz cementante utilizando técnicas de caracterización como: resistividad eléctrica, DTA-TGA, BS-SEM con EDX y MIP.

Los resultados mostraron que es posible la migración de este tipo de nanopartículas coloidales con ayuda de un campo eléctrico, de igual forma, se identificó la interacción con las fases sólidas del mortero debido a una disminución en la cantidad de portlandita. Se observó un decremento en la cantidad de capilares encontrados en las muestras tratadas después de 28 días de tratamiento [37].

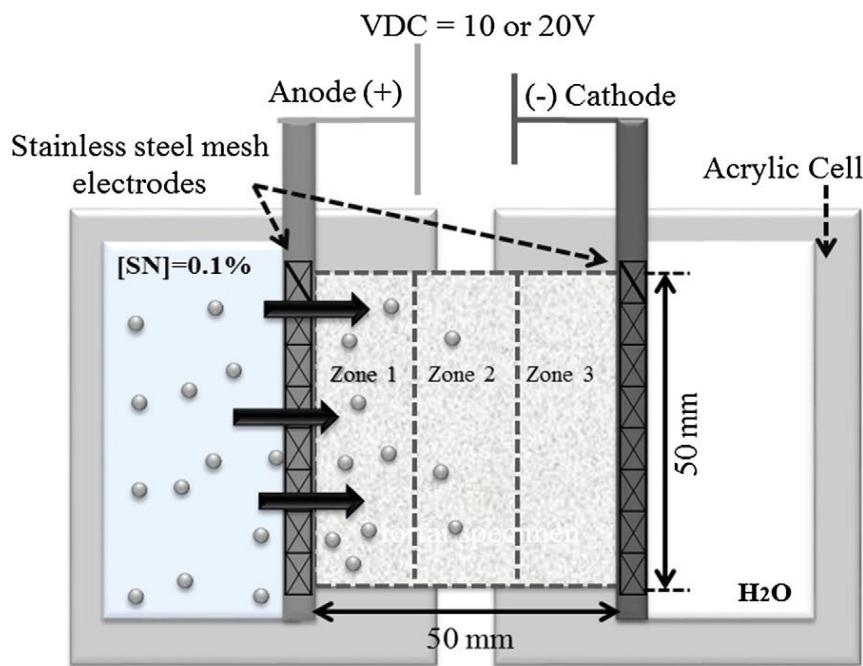


**Figura 11.** Esquematización del arreglo de la celda para la migración.

Fajardo y colaboradores en 2015 utilizaron una suspensión de agua adicionando un 0.1% de nanopartículas con la cual lograron el ingreso en muestras de mortero con relación a/c 0.65, esto con el empleo de un campo eléctrico [38].

Se observó que con 20V se alcanzó un efecto barrera en el mortero debido a la interacción de la nanosílice y los productos de hidratación del cemento en el mortero. La figura 12 señala el arreglo utilizado así como los parámetros.

Con el uso de este voltaje se consiguieron mejoras significativas comparado con el empleo de 10V, de igual forma se registraron incrementos en la resistividad debido a la introducción de nanosílice (SN).

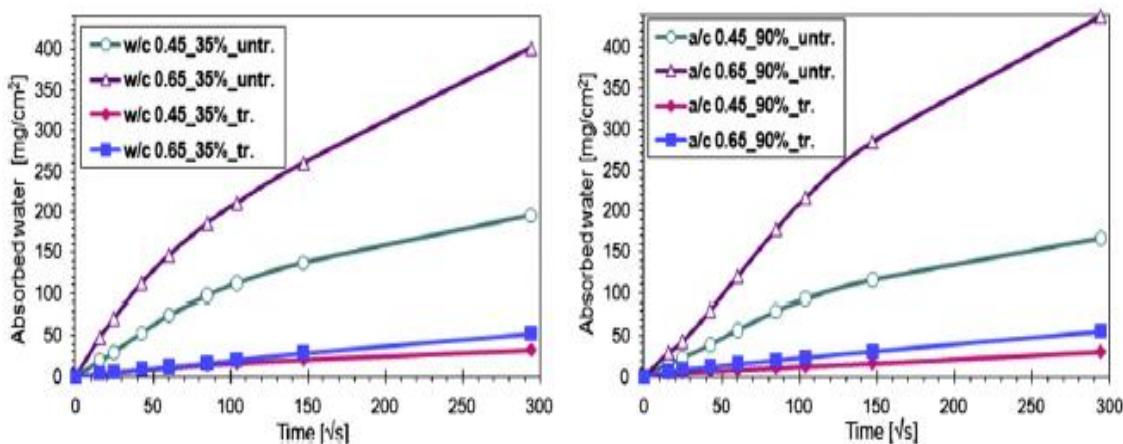


**Figura 12.** Configuración de la prueba de migración para SN

A la par, diversos grupos de investigadores trabajaron en el ingreso de nanopartículas se sílice o el precursor en su caso sin el empleo de campos eléctricos, aprovechando la red de poros y las fuerzas capilares en la mayoría de los casos fue como lograron dicha tarea.

En 2011, Sandrolini y colaboradores estudiaron el efecto puzolánico de la aplicación del TEOS como tratamiento superficial en concreto endurecido. En esta investigación se evidenció la formación de S-C-H debido a la aplicación del tratamiento [39]. Ese mismo año estos mismos investigadores en un trabajo posterior estudiaron de manera más amplia las mejoras obtenidas debidos al uso del TEOS a manera de tratamiento superficial sobre probetas de concreto (relación a/c 0.45 y 0.65).

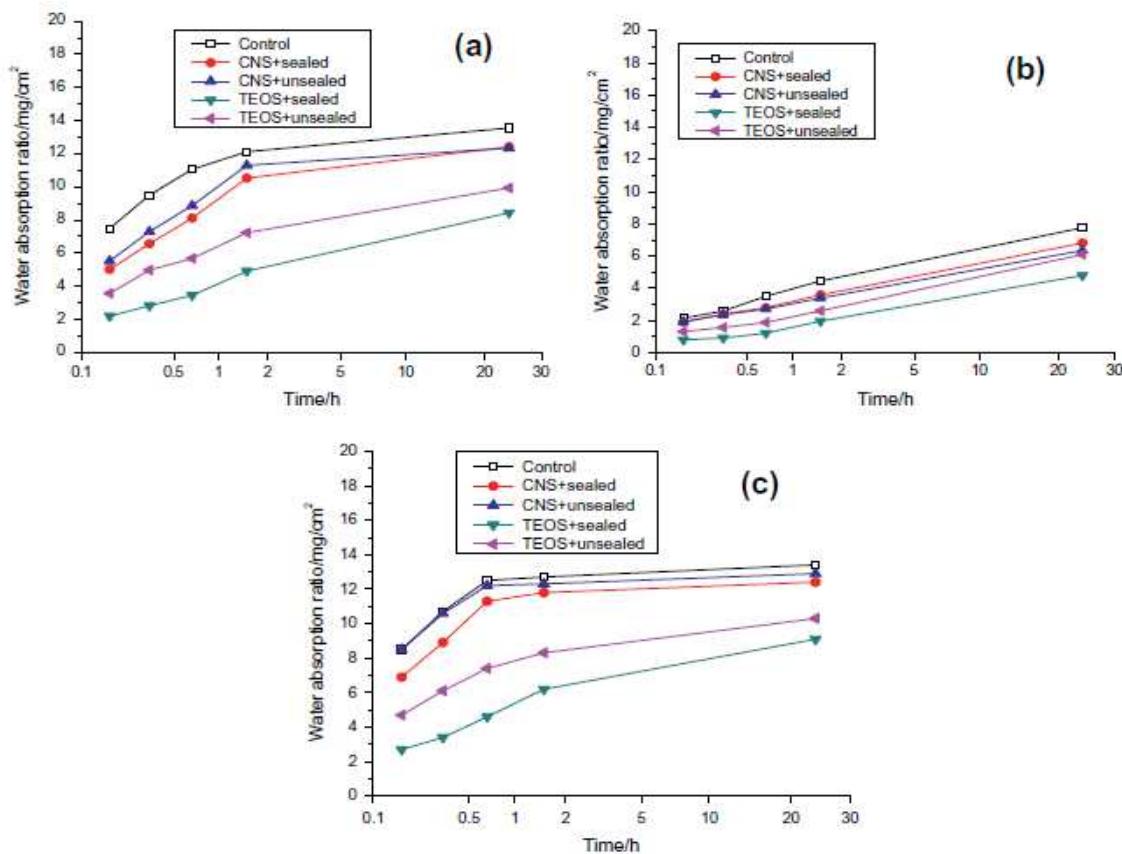
Dentro de los principales hallazgos, se encuentran, una disminución drástica en la succión capilar (como se observa en la figura 13), coeficiente de difusión de cloruros y en la profundidad de carbonatación. Con ayuda de la microscopía, se observó que existió una interacción química entre la nanosílice amorfa y el concreto [40].



**Figura 13.** Prueba de sortividad en relación a/c 0.45-35%, a/c 0.65-35% (izquierdo), relación a/c 0.45-90%, a/c 0.65-90% (derecha).

Hou, et. al, en 2013 estudió el efecto y los mecanismos del tratamiento superficial de morteros con nanoSiO<sub>2</sub> coloidal (CNS) y su precursor (TEOS). Muestras de mortero de 4\*4\*1cm fueron previamente acondicionadas (24 horas a 60°C) antes de la aplicación de la CNS y TEOS con brocha. El tratamiento se colocó en tres tiempos, con intervalos de 20 minutos. Las muestras fueron curadas posteriormente en condición saturada en 2 temperaturas diferentes, 20°C y 50°C. Posteriormente la mitad de las muestras fueron separadas y cubierta con plástico.

Se observó que CNS es capaz de disminuir la absorción de los morteros curados a 50°C o en condiciones cubiertas, véase figura 14. No obstante, este efecto no sucede en muestras curadas a 20°C. De igual forma, se concluyó gracias al análisis de porosimetría por intrusión de mercurio que, el TEOS resultó ser más eficiente que CNS en el refinamiento de poros menores a 50nm, mientras que CNS es efectivo en el refinamiento de los poros capilares (mayores a 50 nm) [41].



**Figura 14.** Relación de absorción de agua de morteros curados por 14 días en diferentes regímenes. a) a/c=0.6, 50°C/95% RH; b) a/c=0.4, 50°C/95% RH; a/c=0.6, 20°C/95% RH. Los especímenes tienen una semana de edad cuando se les aplicó el tratamiento superficial.

De igual forma se han realizado investigaciones, en las cuales se logra ingresar nanoparticulas de Sílice en elementos endurecidos. Hou y colaboradores en 2014 reportaron las modificaciones en las propiedades de transporte que sufre las pastas de cemento endurecidas cuando se les aplica un tratamiento superficial con nano-SiO<sub>2</sub>. La introducción de estas nanopartículas se logró debido a una preparación previa de los especímenes (24 horas a vacío a 40°C) la cual promovió el flujo del tratamiento hacia el interior [42].

El uso de nanosílice como cementante suplementario en sustitución del cemento se ha reportado en la literatura que contribuye a una mejora en las propiedades de la matriz cementante. Reaccionando el NS con el hidróxido de calcio se forman productos de hidratación, lo que conlleva a una reducción en la porosidad del concreto, una mayor resistividad eléctrica, una baja en la permeabilidad, y en conjunto un aumento en la durabilidad del elemento. Sin embargo en la mayoría de los casos la dosificación se hace en base al peso del concreto (1-5% aprox.) reflejándose en una cantidad significativa de esta nano material.

Se han presentado dos principales alternativas de aplicación, durante el proceso de fabricación de la mezcla de concreto o en concreto endurecido implementando campos eléctricos o con el uso de temperatura o vacío (en tratamientos superficiales). Ambos procedimientos han mostrado mejoras significativas en la matriz cementante, pero con ciertas limitantes.

En el primer caso, el adicionar un porcentaje de nanopartículas a la mezcla puede ocasionar problemas en la trabajabilidad aunado a un problema de aglomeración de nanopartículas. En el segundo caso, recurrir a la aplicación de un campo eléctrico o de un tratamiento previo del elemento para introducir una mezcla con nanopartículas tiene como ventaja una disminución en la cantidad a emplear, aunque es un método que se vuelve poco viable debido a la practicidad de la colocación de celdas eléctricas y equipos necesarios para el funcionamiento de los mismos.

Como se ha visto, los trabajos previos se centran en la inclusión de nanosílice en el concreto, resaltando las mejoras mecánicas y de durabilidad que se obtienen. No

obstante, se hace necesaria la investigación sobre los efectos que tiene esta modificación en el proceso de corrosión del acero de refuerzo, tanto en la iniciación como la propagación, esto a través de evaluaciones electroquímicas, ya que como se ha citado anteriormente la adición de ciertos materiales a la mezcla de concreto puede traer consigo efectos adversos en el acero de refuerzo.

## **2.2 INFLUENCIA DEL MEDIO EN LA FORMACIÓN DE LA CAPA PASIVA DEL ACERO DE REFUERZO**

El constante progreso e implementación de distintos materiales y técnicas para prevenir la corrosión en el concreto, en la mayoría de los casos a través de una mejora en la protección física conferida del concreto al acero, ha traído consigo múltiples investigaciones en las cuales se evalúan los factores que influyen en la formación de la capa pasiva en el acero.

Se han determinado las propiedades semiconductoras de la capa pasiva a través de investigaciones [43], donde se observó que la comprensión de la capa pasiva y su protección contra la corrosión está relacionada con las propiedades eléctricas de esta capa, la cual está formada anódicamente sobre la superficie del acero en solución borato/ácido bórico, con un pH de 9.2, el cual se caracterizó por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). El incremento de la resistencia eléctrica de la película y la disminución de la capacitancia de la película con el tiempo de formación indican el crecimiento y la compactación de la capa pasiva. Los resultados obtenidos en el estudio indicaron que un estado pasivo estable apareció

en un intervalo de potencial de -0.2 a 0.9 V con una densidad de corriente de pasivación de algunos mA/cm<sup>2</sup>.

De igual forma se ha reportado el efecto de la composición de la solución del poro en las propiedades protectoras de la capa de óxido que se forma sobre el acero de refuerzo [44], usando polarización anódica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Para lo cual se realizaron ensayos donde se recreó la solución de poro como una solución de calcio saturada, la cual incluía cantidades representativas de NaOH, KOH y Ca(SO<sub>4</sub>) los cuales son compuestos comunes en la mayoría de los cementos portland ordinario. Los resultados de las pruebas mostraron que los iones Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, pueden afectar la formación de la capa pasiva. Se resalta la importancia del hidróxido de calcio en la formación de la capa pasiva así como de los iones auxiliares, de igual forma se observó en las mediciones de polarización anódica y EIS que la presencia del ion (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> en la solución del poro genera un efecto negativo en las propiedades de la capa pasiva. Sin embargo se sugirieron más investigaciones para determinar la influencia de la cantidad de diversos iones en la solución de poro y del pH así como la conductividad y el contenido de oxígeno influyen en la calidad de la capa pasiva.

En 2016 investigaron el efecto de la simulación del poro de concreto, pH y la adición de cloruros sobre las propiedades de la capa pasiva del acero al carbón como refuerzo utilizando análisis Mott-Schottky (M-S) [45]. Usaron tres electrolitos para comparación, el primero fue una solución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> con un pH de 12, el segundo fue una representación de la solución del poro con adiciones de iones Ca+, K+ y Na+ con un pH de 13.4 y el tercero fue idéntico al segundo pero con la adición

de CaSO<sub>4</sub> (pH de 13.3). Se encontró que las capas menos protectoras daban como resultado una capacidad de carga menor y un potencial de banda plana más bajo. Los sulfatos tienen poca influencia en propiedades electrónicas. Los cloruros causaron una baja en la linealidad de las gráficas M-S. Se requieren altos niveles de cloruros y un gran tiempo de exposición para que esta baja en la linealidad ocurra en una solución con un pH más alto. En comparación con las tres soluciones, se infirió debido a los resultados obtenidos de las mediciones, que la solución con el pH menor presentó la formación de la capa pasiva más débil.

Debido a lo anterior se hace necesario ampliar el conocimiento sobre las propiedades de la capa pasiva y bajo qué condiciones se puede comprometer la integridad de la misma, así como estudiar los efectos que podría causar la introducción de algún material puzolánico que reaccione con el hidróxido de calcio, ya que en trabajos previos se ha observado que el hidróxido de calcio tiene un papel muy importante en la formación de la película pasiva al igual que la disposición de oxígeno en el concreto.

# **CAPÍTULO 3**

# **DESARROLLO**

# **EXPERIMENTAL**

### **3. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este apartado se abordará todo lo relacionado a las etapas necesarias para el desarrollo, preparación y seguimiento de esta investigación. Se abordarán etapas desde la caracterización de los materiales empleados, la fabricación de los especímenes, la inducción al deterioro de los mismos, entre otros.

De igual forma se describen los ensayos realizados en cada una de las etapas, así como la normativa utilizada.

#### **3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS**

En esta etapa se describen las técnicas y ensayos realizados a los materiales que fueron utilizados en esta investigación. Esto con la finalidad de cotejar que cumplen con las normas correspondientes en su caso o conocer sus propiedades y composición.

##### **3.1.1 Cemento**

Para esta investigación se utilizó el cemento Portland ordinario con una resistencia a la compresión a 28 días de 40 MPa (CPO 40, de acuerdo a NMX C 414) el cual tiene una densidad de 3.06 g/cm<sup>3</sup>, con un tamaño promedio de partícula de 10 a 20μm.

### Análisis químico del cemento

Se obtuvo la composición elemental base óxidos del cemento, a través de la técnica de Fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un equipo PANalytical 3-Epsilon. Véase tabla 3.1.

**Tabla 3.3** Composición química del cemento base óxidos

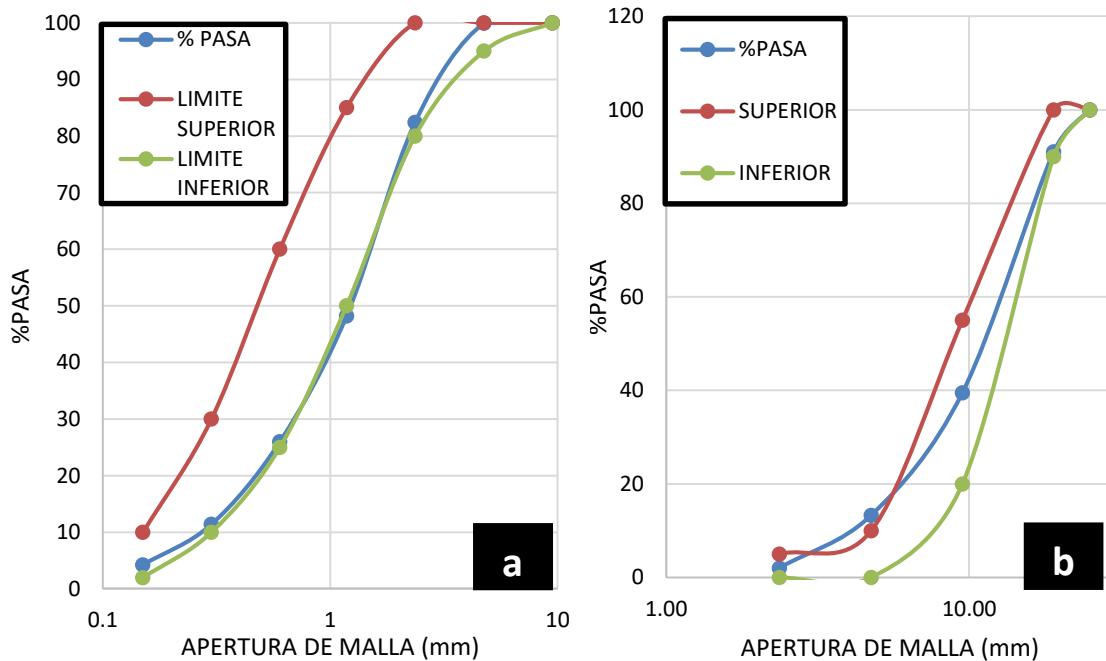
<i>Compuesto químico</i>	<i>Contenido (%)</i>
$Na_2O$	Óxido de sodio
$MgO_3$	Óxido magnesio
$Al_2O_3$	Óxido de aluminio
$SiO_2$	Óxido de silicio
$SO_3$	Óxido de azufre
$K_2O$	Óxido de potasio
$CaO_2$	Óxido de calcio
$Fe_2O_3$	Óxido de fierro
<i>Pérdida por ignición</i>	
	3.25

### 3.1.2 Agregados

El agregado que se utilizó para la elaboración de los morteros fue una arena estándar (arena sílica Ottawa) de granos de cuarzo redondeados, con un tamaño de partícula de 1.18 mm a 150  $\mu\text{m}$  la cual cumple con las especificaciones de la norma ASTM C778.

En el caso de los concretos se utilizaron agregados calizos (fino y grueso) de la región (Nuevo León) con tamaños máximos de  $\frac{3}{4}$  "para el grueso y arena 4.75 mm (#4), para ambos agregados se cumple con la norma NMX-C-111.

A continuación se presentan las granulometrías obtenidas del agregado fino y grueso en la figura 15



**Figura 15.** Granulometría del agregado a) fino, b) grueso.

De igual forma se determinaron las características físicas de los agregados, tales como:

Peso volumétrico seco suelto (PVSS) y peso volumétrico varillado seco (PVVS), determinado de acuerdo a la norma NMX C 073-04.

Densidad y porcentaje de absorción de la arena, determinado mediante la norma NMX C 165-04.

Densidad y porcentaje de absorción del agregado grueso, de acuerdo a la norma NMX C 164-02. Módulo de finura, es un índice de finura del agregado de acuerdo a la especificación ASTM C 136.

La tabla 3.2 presenta los resultados de las pruebas antes mencionados.

**Tabla 3.2** Caracterización de los agregados

<b>Agregado</b>	<b>D (SSS)</b>	<b>ABS (%)</b>	<b>PVVS (Kg/m<sup>3</sup>)</b>
<i>Grueso (20 mm)</i>	2.7	0.64	1649
<i>Fino (4.75 mm)</i>	2.69	0.54	-----

### 3.1.3 Acero de refuerzo

Para esta investigación el acero de refuerzo empleado corresponde al G42 según NMX-C-407-ONNCCE, con una resistencia nominal a la fluencia de 4200 Kg/cm<sup>2</sup> y un diámetro de 0.95 cm (3/8"). Dicho acero cuenta con un corrugado en "X" característico para mejorar la adherencia con el concreto.

### 3.1.4 Aditivo

Para la fabricación de los concretos se optó por la utilización de un aditivo modificador de la viscosidad, el cual permitió obtener una mejor consistencia en las

mezclas y con esto una mejor colocación durante la fabricación de los especímenes.

El aditivo utilizado fue de la marca EUCOMEX, con nombre comercial Plastol Precast Plus, el cual cumple con los estándares de la norma ASTM C 494.

Dicho aditivo se empleó con el fin de alcanzar el revenimiento establecido en ambas mezclas ( $14\pm2$  cm).

### 3.1.5 Agua de mezclado

El agua utilizada para la fabricación de los especímenes de mortero, fue agua destilada, mientras que para la elaboración y curado estándar de las probetas de concreto se utilizó agua potable de la red local para uso doméstico, en ambos casos se cumplió con la norma NMX-C-122.

### 3.1.6 Nanopartículas

Para la realización de la síntesis de las nanopartículas se empleó un precursor (TEOS), esto con la finalidad de facilitar el lavado de material orgánico. Este precursor comercialmente lleva el nombre de TEOS (tetrametilortosilicato) de la marca Sigma-Aldrich, el cual tiene un 99.9% de pureza. Se utilizó como solvente el alcohol etílico de la misma marca. De igual forma se empleó el hidróxido de amonio como catalizador.

Las nanopartículas base silicio utilizadas se obtuvieron a través del método sol-gel el cual puede ser consultado en trabajos previos [38], las cuales tienen una condición amorfa, con un tamaño promedio de partícula de entre 30 y 50 nm.

### **3.2 ETAPA 1. APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO EN ELEMENTOS DE MOTERO.**

En esta etapa se realizaron pruebas para determinar los tiempos de aplicación de la solución con NS, así mismo se evaluó el efecto de dicho tratamiento en elemento de mortero en donde la resistividad fue el parámetro principal de seguimiento.

#### **3.2.1 Fabricación de especímenes**

##### *Mezcla de mortero*

Se realizó un mortero con una relación a/c de 0.65 y una relación arena/ cemento de 1:3, esto con la finalidad de obtener un matriz cementante de baja calidad (alta porosidad) y de esta manera poder evidenciar el desempeño del tratamiento.

A continuación se presenta la dosificación de los materiales utilizados en la elaboración de los morteros. Véase tabla 3.3

<b>Material</b>	<b>Consumo (Kg/m<sup>3</sup>)</b>
Cemento	150
Agua	97.5
Arena	450
a/c	0.65

#### *Procedimiento de mezclado*

El proceso de mezclado se llevó a cabo según la norma ASTM C305. Para lo cual se utilizó una mezcladora marca Hobart modelo N50 de 3 velocidades.

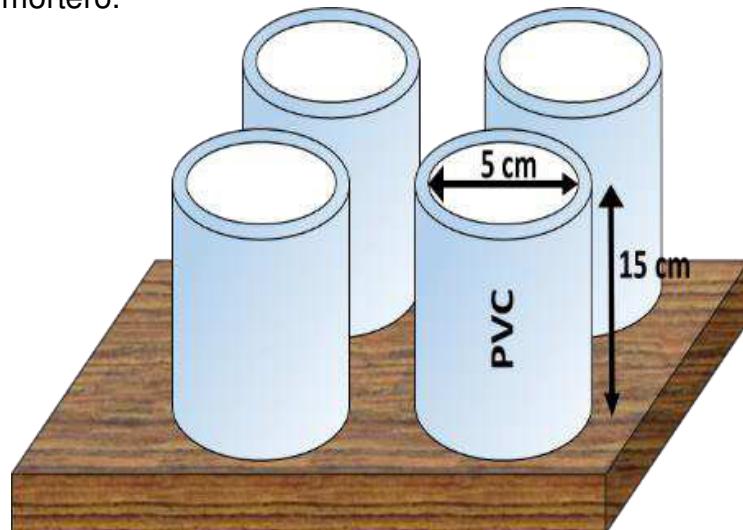
El colado de los especímenes se realizó en dos capas, en cada capa se le proporcionaron 25 varilladas (se utilizó la varilla de punta redonda). Una vez que se terminaba el llenado se realizó el enrazado con llana metálica. Terminado el colado del total de los especímenes, a estos se les colocó una cubierta plástica y se dejaron por 24 horas en un cuarto con una temperatura controlada a 23°C. Véase figura 16.



**Figura 16.** Vaciado del material en los moldes.

### Preparación de especímenes

Se fabricaron especímenes cilíndricos de 5cm de diámetro con una altura de 15cm utilizando tubos de PVC de 5 cm (2") de diámetro (véase Figura 17). Previo al colado, los moldes fueron engrasados para facilitar el desmoldado posterior al fraguado del mortero.



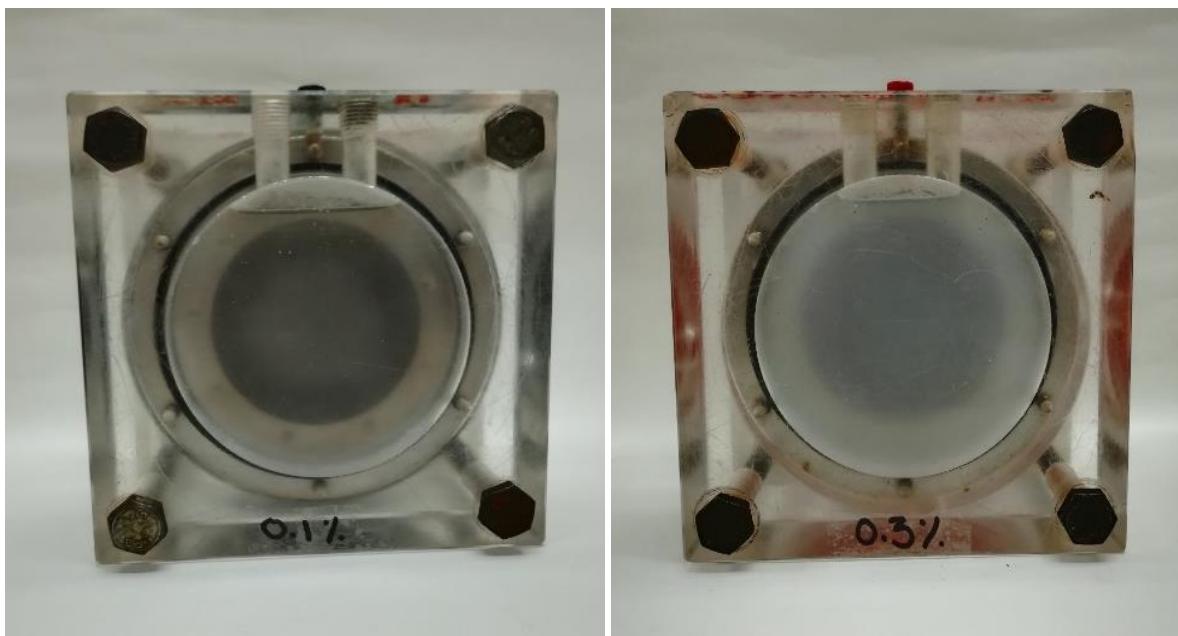
**Figura 17.** Moldes de PVC para el colado de especímenes

#### 3.2.2 Determinación del tiempo de aglomeración de la solución con NS.

Se realizaron pruebas en especímenes de mortero con relación a/c de 0.65, para determinar los tiempos óptimos de aplicación de la solución NS, para esto se tomó en cuenta el tiempo que tardaban éstas en aglomerarse.

El objetivo de la prueba fue la identificación visual del tiempo óptimo de utilización del tratamiento antes de la aglomeración (debido al tamaño nanométrico) de las nanopartículas.

Para esto se realizaron 3 soluciones con los porcentajes de 0.1, 0.3 y 0.5% en concentración de NS. Véase figura 18.



**Figura 18.** Celdas llenas con solución con NS al 0.1% y 0.3% respectivamente

#### *Procedimiento*

1. Se acondicionaron las celdas que se utilizan comúnmente para la prueba rápida de permeabilidad al ion cloro, dicho acondicionamiento consistió en la limpieza y armado de las mismas (se colocó un espécimen de mortero de 5cm de diámetro por 5cm de longitud con las especificaciones del apartado anterior).
2. Se calentaron 300 ml de agua destilada a 60°C durante aproximadamente 30 min con ayuda de una placa de calentamiento.
3. Se realizó el pesaje correspondiente a cada porcentaje de nanopartículas (para un volumen de agua de 300ml) en la báscula analítica y posteriormente

se llevó dicha cantidad al mortero de Ágata para realizar la molienda de la misma por 30 min.

4. Una vez que se terminó la molienda de las nanopartículas, estas se mezclaron con el agua que se encontraba calentándose a 60°C, la homogenización se realizó con ayuda de un agitador magnético. La solución se mantuvo tapada a 60°C y a una velocidad de agitación de 550 rpm por un tiempo de 60 min.
5. Transcurridos los 60 min con ayuda de un embudo se colocó la solución cuidadosamente (evitando la formación de burbujas) en una de las caras de la celda, se registró la hora de llenado como tiempo 0, y se dejó la solución por un periodo cercano a las 96h.
6. Se tomaron evidencias fotográficas en distintos intervalos dentro de las 96 horas a fin de registrar la aglomeración (cambios en la tonalidad de la solución).

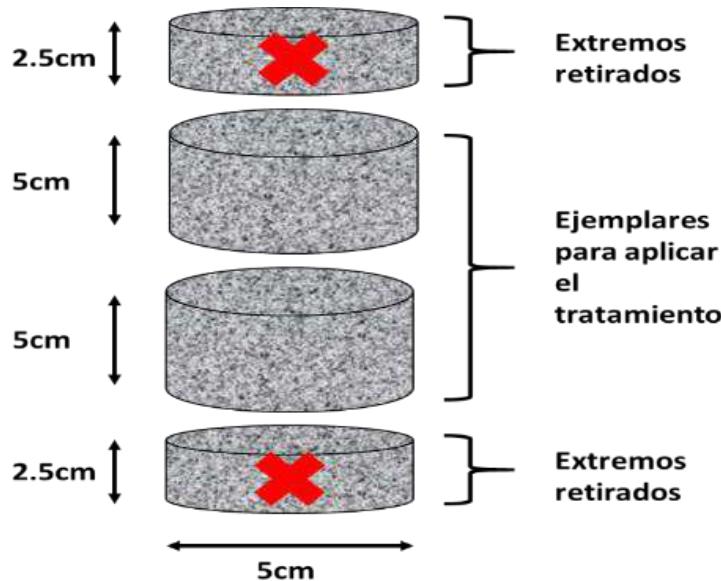
Nota: este procedimiento se realizó para cada uno de los porcentajes de nanopartículas.

Una vez realizado lo anterior se concluyó que, el tiempo máximo de efectividad de la solución corresponde a 4 días (96 horas), tiempo en el cual la solución presentó un cambio en la coloración debido a la aglomeración de la nanopartículas en el fondo del recipiente.

### 3.2.3 Aplicación del tratamiento

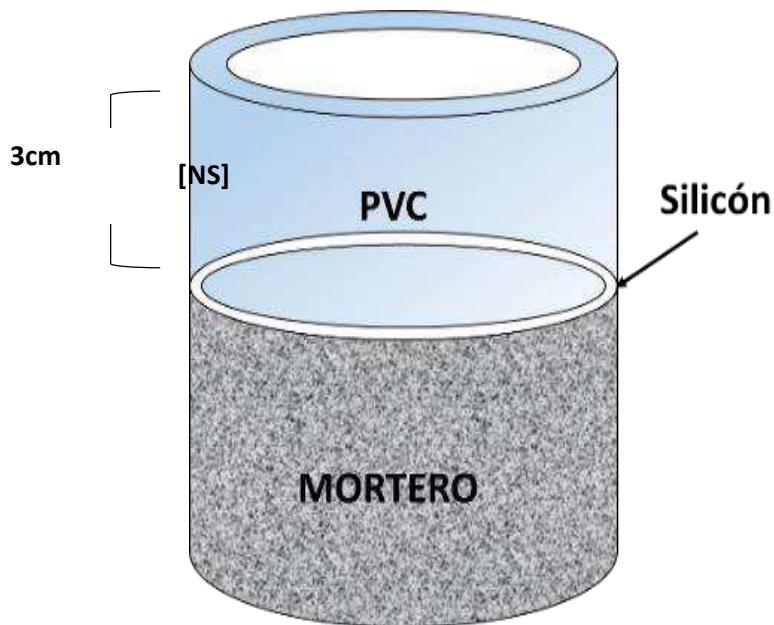
Se evaluaron 3 tiempos de duración del tratamiento, los cuales correspondieron a 1, 3 y 7 días, esto con la finalidad de conocer la influencia que tiene el tiempo de aplicación del tratamiento sobre la eficiencia del mismo.

Para esto, se fabricaron probetas de mortero idénticas a las del apartado 3.2.1, pasadas las 24h, se desmoldaron y con ayuda de una cortadora se retiraron los extremos (2.5cm por extremo aprox.), posteriormente se cortó por la mitad el espécimen restante, teniendo así dos ejemplares de 5cm de longitud aproximadamente, (véase figura 19).



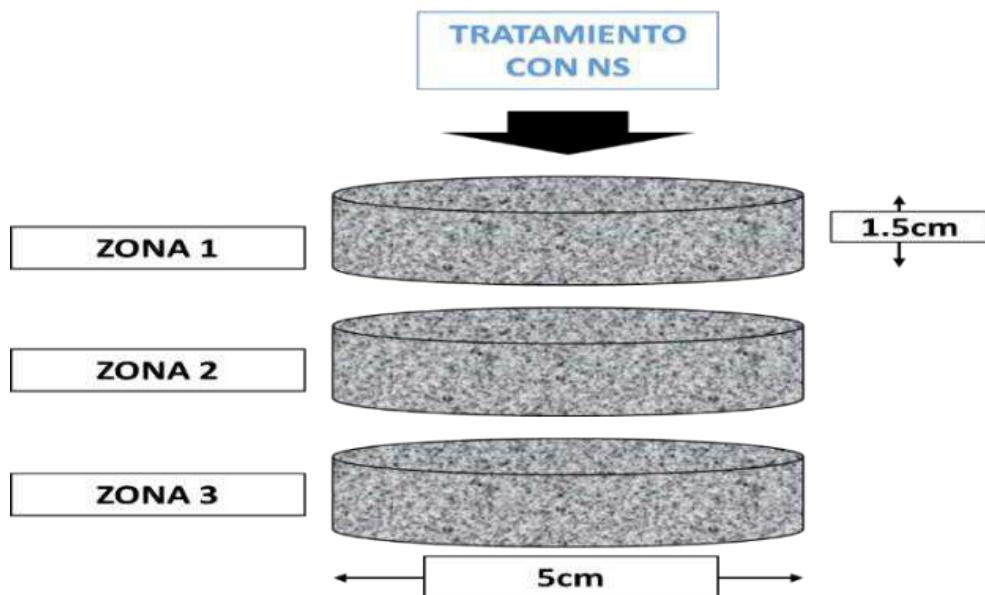
**Figura 19.** Obtención de especímenes de mortero para la aplicación del tratamiento con NS.

Todos los especímenes fueron recubiertas por la parte inferior y en la periferia con pintura epóxica, dejando libre únicamente la cara superior. Posterior a esto, en la parte superior de cada espécimen de mortero de 5cm de longitud se colocó una sección de tubo de PVC de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro con ayuda de silicon, véase figura 20. Una vez acondicionados los especímenes se prosiguió a colocar la solución con nanopartículas hasta conseguir un tirante aproximado de 3cm. En esta etapa se realizaron 3 series de especímenes, cada una correspondiente a un periodo de tratamiento (1, 3 o 7 días), en todos los casos la solución aplicada contenía 0.3% de nanopartículas.



**Figura 20.** Acondicionamiento de probeta para la colocación del tratamiento con NS.

Para cada caso, cuando se cumplió el tiempo de tratamiento se retiró la solución, así como el aditamento de PVC que contenía la misma. Después, los especímenes fueron seccionados como se indica en la Figura 21.



**Figura 21.** Representación de las zonas obtenidas de un espécimen.

Siendo:

- Zona 1, la más próxima a la aplicación.
- Zona 2, la intermedia.
- Zona 3, la más alejada en profundidad a la zona de aplicación.

Las dimensiones promedio de cada zona fueron de 1.5 cm de espesor.

Las muestras se mantuvieron en dos condiciones pos-tratamiento, por un lado, se colocaron en inmersión en agua y por otro, se les colocó una cubierta plástica para evitar el intercambio de humedad con el medio. En esta etapa el parámetro principal que se midió para evaluar la efectividad del tratamiento fue la resistividad eléctrica,

con un monitoreo periódico. Las mediciones se realizaron los días 1, 3, 5, 7, posterior al día 7 se realizó una medición semanal. Véase figura 22.



**Figura 22.** Condiciones pos-tratamiento de los especímenes de mortero. a) Cubiertos, b) Inmersión.

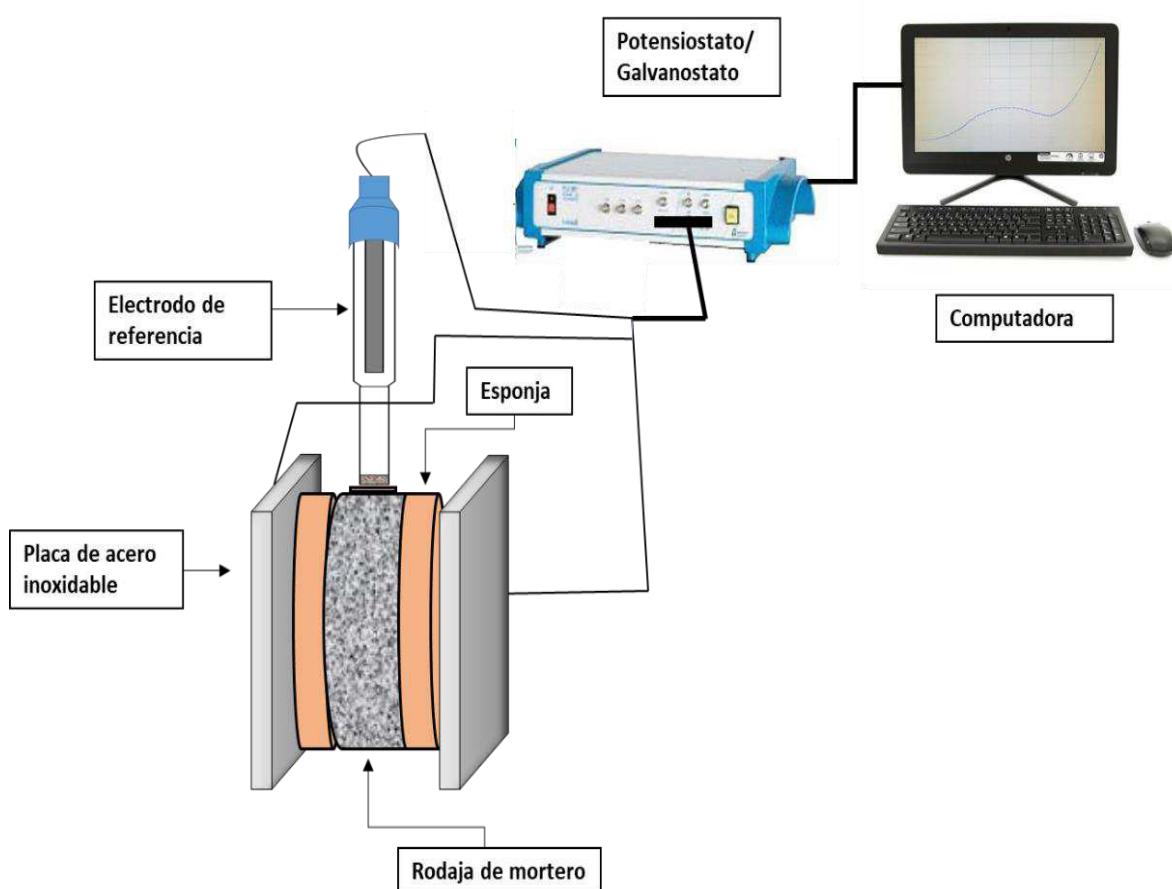
*Resistividad como parámetro de medición.*

Para esta investigación se optó por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) por sus siglas en inglés, la cual se fundamenta en el uso de una corriente alterna. Con ayuda de esta técnica es posible obtener información sobre la resistividad del concreto.

El procedimiento de medición utilizado es el reportado en la referencia [12] el cual consistió en la obtención de la resistencia eléctrica de la matriz ( $Re$ ) a altas frecuencias en el diagrama Nyquists a través de la técnica de EIS utilizando un rango de frecuencia de 100 a 1 KHz, obteniendo 10 puntos por década.

El software utilizado para el tratamiento de los resultados fue el VoltaMaster4. Con este se realizaron las regresiones circulares en el diagrama Nyquits obtenido y de esta manera obtener el valor de la resistencia del mortero.

Para poder aplicar la técnica antes mencionada, el arreglo de medición consistió en uno de 3 electrodos, dos placas de acero inoxidable a los lados de la probeta, uno fungiendo como electrodo de trabajo y otro como electrodo auxiliar. Como electrodo de referencia se empleó el electrodo de Calomel saturado (SCE), el cual se encontraba sobre la periferia de la muestra, véase figura 23.



**Figura 23.** Esquematización gráfica del arreglo de la celda para la medición de resistividad en especímenes de mortero.

Una vez obtenido el valor de  $X_{max}$ , para obtener el valor de la resistividad se empleó la siguiente ecuación (ec.1).

$$\rho = Re \left( \frac{A}{L} \right) \dots \dots \dots \text{(ec.1)}$$

Donde:

Re: el valor de  $X_{max}$  obtenido del diagrama de Nyquits (homs)

A: área de la probeta ( $\text{cm}^2$ )

L: espesor de la probeta (cm) (distancia entre los electrodos)

### 3.3 ETAPA 2. APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO EN ELEMENTOS DE CONCRETO.

En esta etapa, los tiempos ya establecidos de tratamiento serán aplicados en elemento de concreto con acero de refuerzo. Se caracterizarán las mezclas de concreto (dos relaciones a/c 0.3 y 0.7) en estado fresco, como en estado endurecido.

Una vez realizado el tratamiento, se llevará a cabo un seguimiento en el comportamiento electroquímico del acero embebido, así como de la resistividad del concreto, esto con el fin de evidenciar algún cambio producto del tratamiento aplicado.

#### 3.3.1 Dosificación de mezclas de concreto

Para la aplicación del tratamiento se fabricaron especímenes de concreto con relaciones a/c de 0.3 y 0.70, véase tabla 4. Esto con el objetivo de evaluar la

efectividad del mismo en matrices con alta y baja porosidad. La dosificación de las mezclas se puede observar en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Dosificación de mezclas de concreto

<b>Material</b>	<b>Consumo (Kg/m3)</b>	
<b>Cemento</b>	220	520
<b>Agua</b>	153.6	155.5
<b>Arena</b>	931.5	803.7
<b>Grava</b>	1093.5	943.5
<b>Aditivo (ml/m3)</b>	655	936
<b>a/c</b>	0.7	0.3

#### *Pruebas en estado fresco*

A las mezclas se les realizaron pruebas en estado fresco como, Véase figura 24

- Temperatura (ASTM C 1064)
- Contenido de aire (ASTM C 231)
- Revenimiento (ASTM C 143)
- Masa unitaria (ASTM C 138)



**Figura 24.** Realización de pruebas en estado fresco en mezclas de concreto, a) medición de contenido de aire, b) revenimiento, c) masa unitaria.

Los resultados de estas pruebas se presentan en la tabla 3.5

**Tabla 3.5** Resultado de las pruebas en estado fresco de las mezclas de concreto.

Prueba	Relación a/c	
	0.3	0.7
Revenimiento (cm)	14	14
Temperatura (°C)		
Contenido de aire (%)	1.9	2.2
Masa unitaria (Kg/m <sup>3</sup> )		

#### Pruebas en estado endurecido

Con el fin de conocer parámetros relacionados con la porosidad de las distintas mezclas de concreto, se realizó una caracterización física-mecánica de las mismas en estado endurecido, véase figura 12. La cual consistió en la realización de las siguientes pruebas:

- Permeabilidad rápida al ion cloruro (ASTM C 1202).
- Porosidad accesible al agua (ASTM C 642).
- Resistividad eléctrica superficial a 28 días (Metodo de Wenner).
- Resistencia a la compresión a 28 días (ASTM C 39).

**Tabla 3.6** Resultado de los ensayos realizados a las mezclas de concreto en estado endurecido.

<i>Relación a/C</i>	<i>Resistencia a la compresión (MPa)</i>	<i>Porosidad accesible al agua (%)</i>	<i>Permeabilidad rápida al ion cloruro</i>	<i>Resistividad superficial a 28 días (kΩ·cm)</i>
	(ASTM C39)	(ASTM C642)	(ASTM C1202)	(Metodo de Wenner)
0.3	52	2.71	Baja (1797 C)	15.53
0.7	23	12.31	Moderada-Alta (3913 C)	6.56

#### *Fabricación de especímenes de concreto para pruebas mecánicas*

Se realizaron cilindros de 20cm de altura y 10 cm de diámetro (9 por cada relación), los cuales se ensayaron a compresión a distintas edades (ASTM C39). Las mezclas fueron realizadas de acuerdo al diseño de mezclas antes presentado para cada relación a/c.

#### *Especímenes de concreto con acero embebido*

Las barras de acero se prepararon comenzando con una limpieza química (ASTM G1), posteriormente se protegieron con un recubrimiento esmaltico maraca Berel (4 capas) y cinta aislante marca 3M para evitar la corrosión del elemento, dejando una zona expuesta (área de trabajo) de 14.96 cm<sup>2</sup>. En el extremo superior se les colocó

un alambre de cobre calibre 12 y se verificó que existiera continuidad entre el cable y la varilla con ayuda de un miliamperímetro.

Se elaboraron probetas prismáticas con dimensiones de 15 x 15 x 5 cm, las cuales contenían una barra embebida de 15 cm de acero al carbón grado 42 de 96mm de diámetro. Con estas medidas se logró un recubrimiento de 2cm en las probetas.

El método de elaboración se especifica en el siguiente apartado.

*Procedimiento empleado para la fabricación de las probetas con acero embebido*

La elaboración de las mezclas necesarias se llevó a cabo en una revolvedora de un saco con capacidad de 200 L, todo el proceso fue realizado en el cuarto de mezclas con condiciones de temperatura y humedad controladas. El procedimiento de mezclado se describe a continuación:

- 1) Se vacían los agregados previamente pesados y el cemento.
- 2) Del minuto 0 al minuto 1 se realiza una homogenización en seco.
- 3) A partir del minuto 1 comienza a verter el agua de mezclado mientras la revolvedora está en funcionamiento.
- 4) Cuando la mezcla alcanzó una consistencia uniforme se coloca el aditivo modificador de la viscosidad.
- 5) Al minuto 4 se detiene el proceso de mezclado y se deja revolvedora tapada del minuto a 4 al 6.
- 6) A partir del minuto 6 se reanuda al mezclado hasta el minuto 9.

- 7) Al llegar el minuto 9 se detiene el proceso y se vierte la mezcla sobre el recipiente correspondiente.

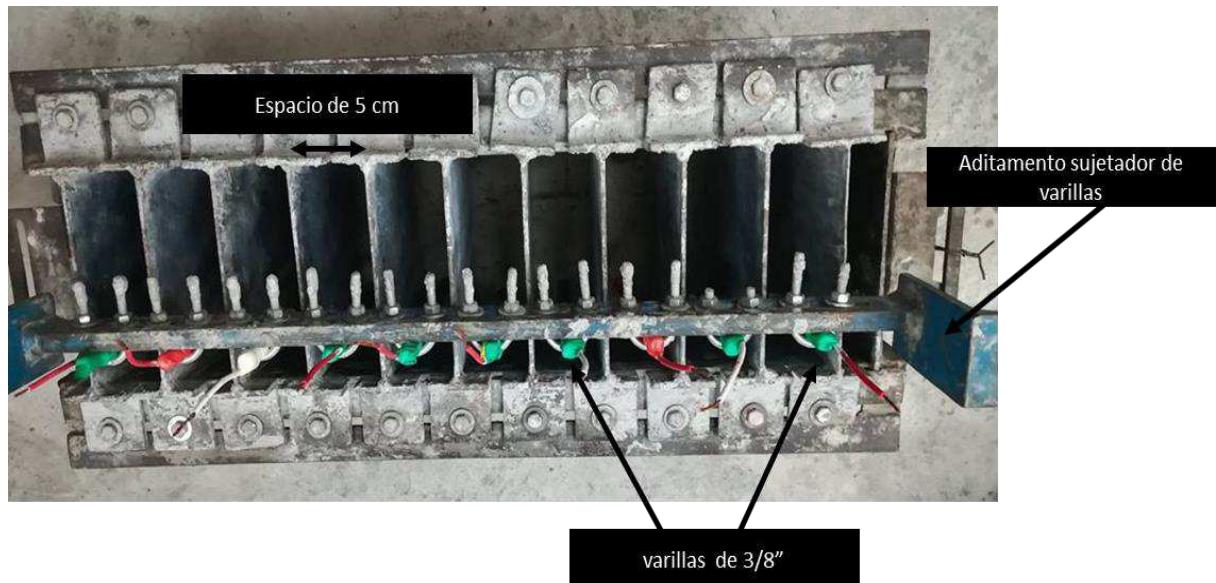
Una vez terminado el paso 7, se realizaba un proceso de cribado en húmedo a través de la malla de 1/2" para reducir el tamaño máximo del agregado, véase figura 25. Después se procedía a iniciar el colado de los especímenes como se describe en el siguiente apartado.



**Figura 25.** Proceso de cribado en húmedo por malla de ½".

#### *Colado de probetas*

Para el colado de las probetas se utilizaron moldes metálicos con dimensiones de 60x15x15 cm, los cuales se acondicionaron previamente. Se lograron secciones de 15x15x5 cm con ayuda de separadores metálicos, de igual forma se colocó un aditamento sobre el molde base, con el fin de sujetar las varillas a una distancia establecida, el molde ya terminado y listo para colar se puede observar en la figura 26.

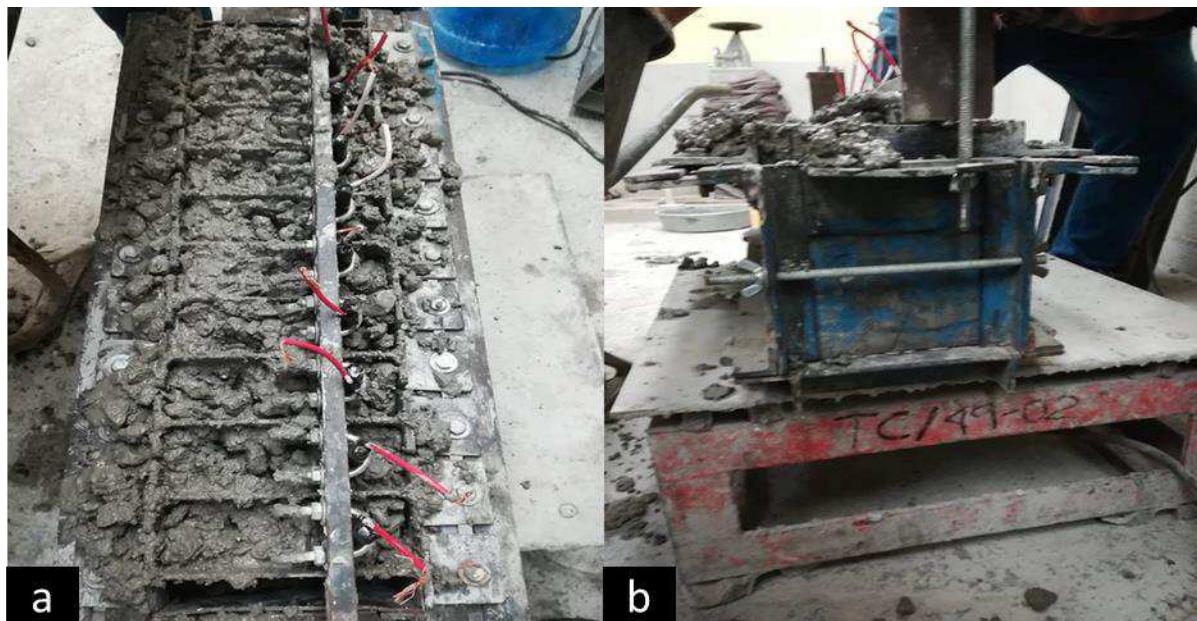


**Figura 26.** Molde empleado para la fabricación de los especímenes.

El vaciado de la mezcla en los moldes se realizó por el costado en el que no se encontraba la varilla. El llenado se realizó en 3 capas de igual espesor, las cuales se compactaron con una varilla de 3/4 “ con punta de bala y posteriormente se le daban unos golpes en la periferia del molde con un martillo de goma, véase figura 27.

Una vez terminadas las 3 capas, se colocaba el molde en la mesa vibratoria y se dejaba vibrando por un minuto y medio. Terminando este proceso se cubrían con una película plástica y se dejaban los molde en el cuarto de mezclas hasta su desmolde.

Todas las probetas fueron desmoldadas e identificadas después de 24 horas de fabricación y siguieron un proceso de curado estándar por 7 días [46].



**Figura 27.** Proceso de vaciado y vibrado durante la elaboración de especímenes, a) vaciado de la mezcla en el molde, b) vibrado con ayuda de mesa vibratoria.

### 3.4 APPLICACIÓN DEL TRATAMIENTO

Posterior a los 7 días de curado se aplicó el tratamiento con una suspensión de 0.1 o 0.3% de NS (dependiendo la serie) por 1, 3 o 7 días (cambio de solución al 3er día).

Dicho tratamiento consistió en colocar las probetas (20 por serie) en un recipiente de plástico, contenido 22 litros del tratamiento, véase figura 28.



**Figura 28.** Aplicación del tratamiento con NS en probetas de concreto.

Una vez transcurrido el tiempo del tratamiento los especímenes se retiraban del contenedor y con ayuda de un paño húmedo se les retiraba el exceso superficial.

#### 3.4.1 Acondicionamiento de los especímenes.

Posterior al tratamiento se establecieron dos condiciones de exposición, véase figura 29:

1. Ambiente de laboratorio con una cubierta plástica (CUB).
2. Inmersión en agua, con temperatura y humedad controlada del laboratorio (INM).

Esto con la finalidad de poder determinar la influencia que tiene el medio de exposición (condiciones pos-tratamiento) sobre la efectividad del tratamiento con NS. Durante este periodo se llevaron a cabo un seguimiento en la resistividad, potencial de corrosión y velocidad de corrosión.

El periodo pos-tratamiento tuvo una duración de 28 días. Durante los cuales se mantuvo un seguimiento de la resistividad,  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  cada 7 días.



**Figura 29.** Condición pos-tratamiento de los especímenes de concreto, a) inmersión, b) cubiertos.

A continuación se hace un resumen de las distintas series resultantes según su relación a/c, duración del tratamiento, porcentaje de NS en la solución y condición pos-tratamiento. Véase tabla 3.7.

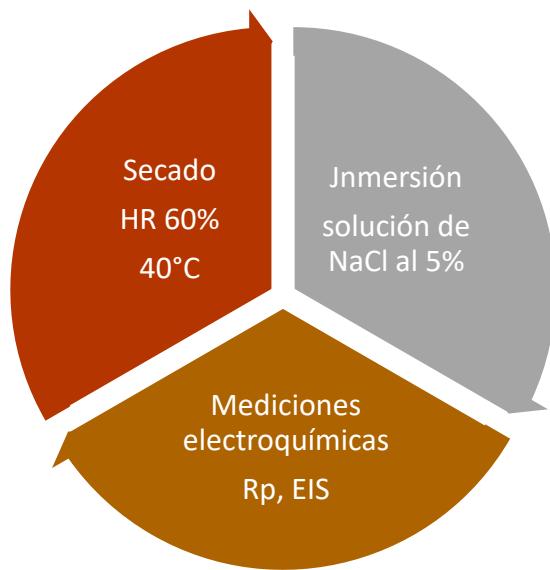
**Tabla 3.7.** Resumen de las series de especímenes en esta investigación

Relación a/c	Días de tratamiento	Porcentaje de NS	Condición pos-tratamiento	Nomenclatura de serie	
0.3	N/A	N/A	Inmersión	0.3 REF INM	
	3	0.1		0.3 B INM	
	7			0.3 C INM	
	1			0.3 F INM	
	3	0.3		0.3 X INM	
	1			0.3 Y INM	
0.7	N/A	N/A	Inmersión	0.7 REF INM	
	3	0.1		0.7 B INM	
	7			0.7 C INM	
	1			0.7 F INM	
	3	0.3		0.7 X INM	
	1			0.7 Y INM	
0.3	N/A	N/A	Cubierta	0.3 REF CUB	
	3	0.1		0.3 B CUB	
	7			0.3 C CUB	
	1			0.3 F CUB	
	3	0.3		0.3 X CUB	
	1			0.3 Y CUB	
0.7	N/A	N/A	Cubierta	0.7 REF CUB	
	3	0.1		0.7 B CUB	
	7			0.7 C CUB	
	1			0.7 F CUB	
	3	0.3		0.7 X CUB	
	1			0.7 Y CUB	

### 3.5 ETAPA 3. INDUCCIÓN DEL DETERIORO

Una vez que las probetas cumplieron los 28 días de la etapa pos-tratamiento, se sometieron a ciclos de 3 días de inmersión en una solución al 5% de NaCl y 4 días de secado en una cámara ambiental a 40°C y una humedad relativa del 60%, véase figura 30.

Esto con la finalidad de provocar un deterioro acelerado en los especímenes, tal como se ha realizado en diversos trabajos de investigación. De igual forma, se pretende simular la condición más crítica que existe en una estructura en ambiente rico en cloruros, la zona de marea.



**Figura 30.** Proceso de inducción al deterioro a través de ciclos de inmersión y secado, así como su monitoreo.

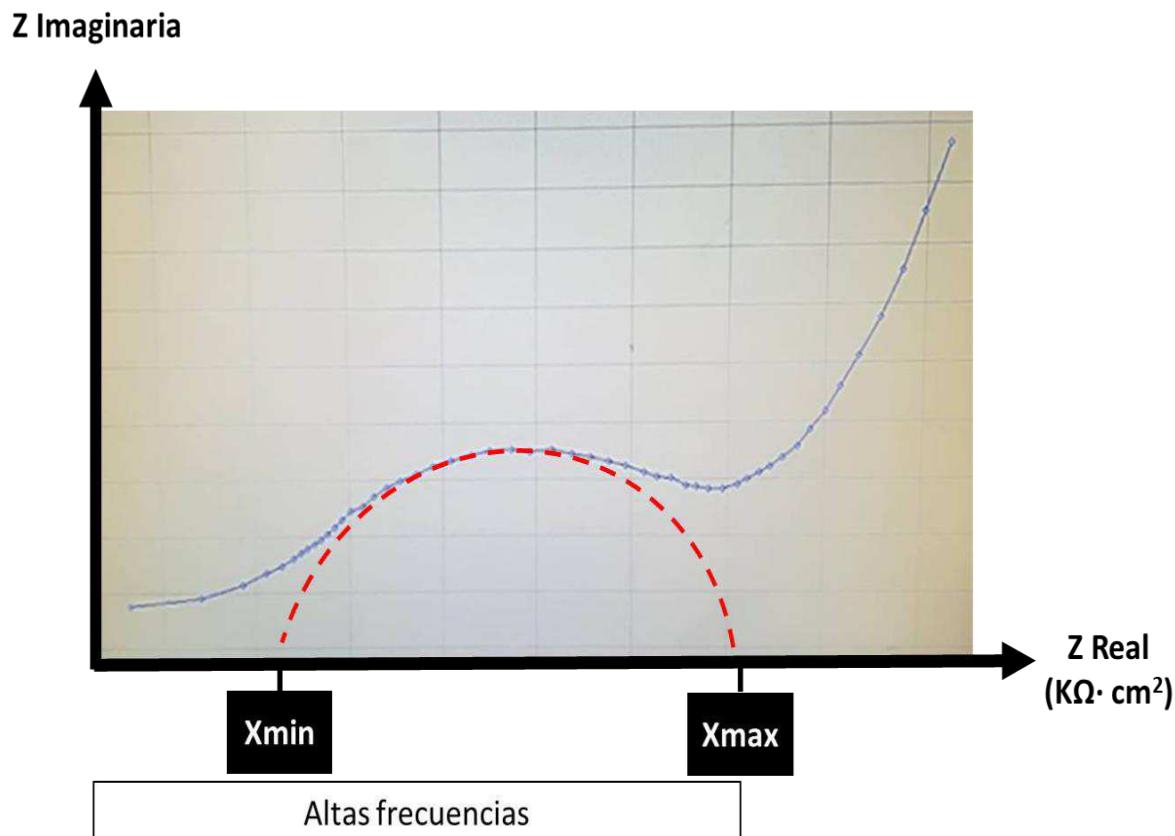
En esta etapa, se monitoreó el comportamiento electroquímico del acero a través de medición de potenciales de media celda (ASTM C 876), espectroscopía de impedancia electroquímica por (EIS) y resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ ), los parámetros de aplicación fueron de acuerdo con lo descrito en [24].

Con dichas técnicas se obtuvieron los valores de, velocidad de corrosión así como potencial de corrosión, los cuales son de gran ayuda para entender el comportamiento electroquímico que se está presentando en el acero embebido, así como la influencia del concreto que lo contiene.

### 3.5.1 Electroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Con esta técnica se obtendrán las propiedades dieléctricas del concreto, principalmente la resistividad eléctrica. Dicha propiedad refleja en cierta medida la protección a la penetración de agentes agresivos y por ende la protección física del concreto al acero.

Se aplicó una señal de frecuencia de 100kHz a 10mHZ [47]. Con los resultados de esto se graficó el diagrama de Nyquist en el cual la  $X_{max}$  (en el plano de  $Z$  real) corresponderá a la resistencia aportada por el concreto, esta se encontrará en las altas frecuencias (de 10kHz a 10 Hz), véase figura 31.



**Figura 31.** Obtención de  $X_{\text{max}}$  a través del diagrama de Nyquists

### 3.5.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (RPL)

Para obtener la resistencia a la polarización lineal (RPL) se usó un potenciómetro-galvanostato marca VoltaLab, modelo PGZ 301 conectado a un computador. Se empleó un sistema de 3 electrodos [2], de los cuales el acero embebido correspondió al electrodo de trabajo, una placa de acero inoxidable como electrodo auxiliar y un electrodo de Calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. Para obtener el valor de  $R_p$  el electrodo de trabajo se polarizó  $\pm 20\text{mV}$  al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), con una velocidad de barrido de  $0.1\text{mV/s}$ .

Obteniendo el valor de  $R_p$  se pudo conocer la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) a través de la siguiente ecuación (ec.2):

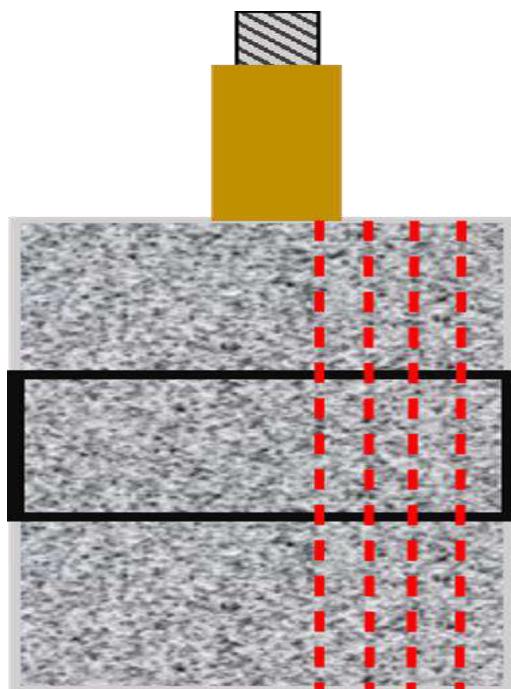
$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \dots \dots \dots \text{(ec.2)}$$

### 3.5.3 Determinación del contenido de cloruros.

De igual forma se realizó la determinación de la concentración de cloruros totales a distintas profundidades (perfil de cloruros) en las probetas que presentaron una activación, presencia de potenciales de corrosión menores a -275 mV aunado a un densidad de corriente de corrosión mayor a  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [2].

Para esto, se realizó el corte de diversas muestras y se seccionó el espesor de recubrimiento (2cm) en 4 zonas, cada una de 5 mm aproximadamente. Las muestras se pulverizaron con ayuda de un molino de anillos, y se determinó el contenido de cloruros por cada zona mediante fluorescencia de rayos X (XRF) usando un equipo PANalytical 3-Epsilon. Véase figura 32.

Los resultados de cloruros totales se expresarán en porcentaje por peso del cemento.



**Figura 32.** Obtención de las distintas zonas de una probeta para realizar el perfil de penetración de cloruros.

# **CAPÍTULO 4**

# **DESCRICIÓN DE**

# **RESULTADOS Y**

# **DISCUSIÓN**

## 4. DESCRIPCIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

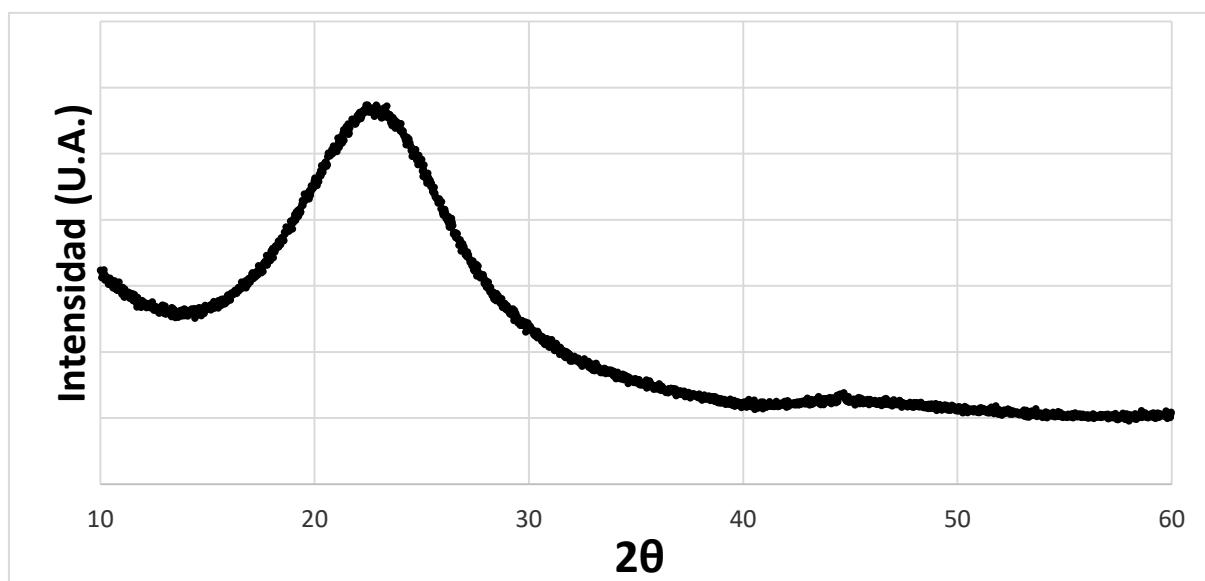
En esta sección se presentarán los resultados obtenidos en cada etapa de la experimentación, de igual forma se discutirá y se compararán con otros presentados en la literatura.

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

En este apartado se encontrará la información obtenida sobre las NS obtenidas a través de técnicas de caracterización.

#### 4.1.1 Análisis de difracción de rayos x (DRX)

Por medio del difractograma obtenido, véase figura 33, se puede conocer la composición y el grado de amorfidad de las NS. Esto analizando el mismo en un intervalo de  $2\theta$  de 10 a 60°



**Figura 33.** Difractograma de las NS obtenido por DRX.

De acuerdo al difractograma se puede ver que el punto más alto en intensidad se encuentra entre  $2\theta = 22^\circ$  a  $23^\circ$ , esto corresponde al SiO<sub>2</sub> de acuerdo a trabajos reportados [38] [48] [49], de igual forma se observa el halo amorfo, lo que ratifica la amorficidad de las nanopartículas.

El tamaño promedio reportado de estas nanopartículas es de entre 20 y 30nm [38].

## 4.2 ETAPA 1. APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO EN ELEMENTOS DE MORTERO.

En este apartado se presentarán los resultados de resistividad obtenidos en la primera etapa del proyecto en la cual se evaluó periódicamente la resistividad de las muestras de mortero previamente tratadas.

### 4.2.1 Tratamiento al 0.3% por 1 día

A continuación en la figura 34 se pueden observar los resultados de resistividad ( $\rho$ ) eléctrica obtenidos a lo largo de las mediciones en las muestras de mortero en ambas condiciones pos-tratamiento.

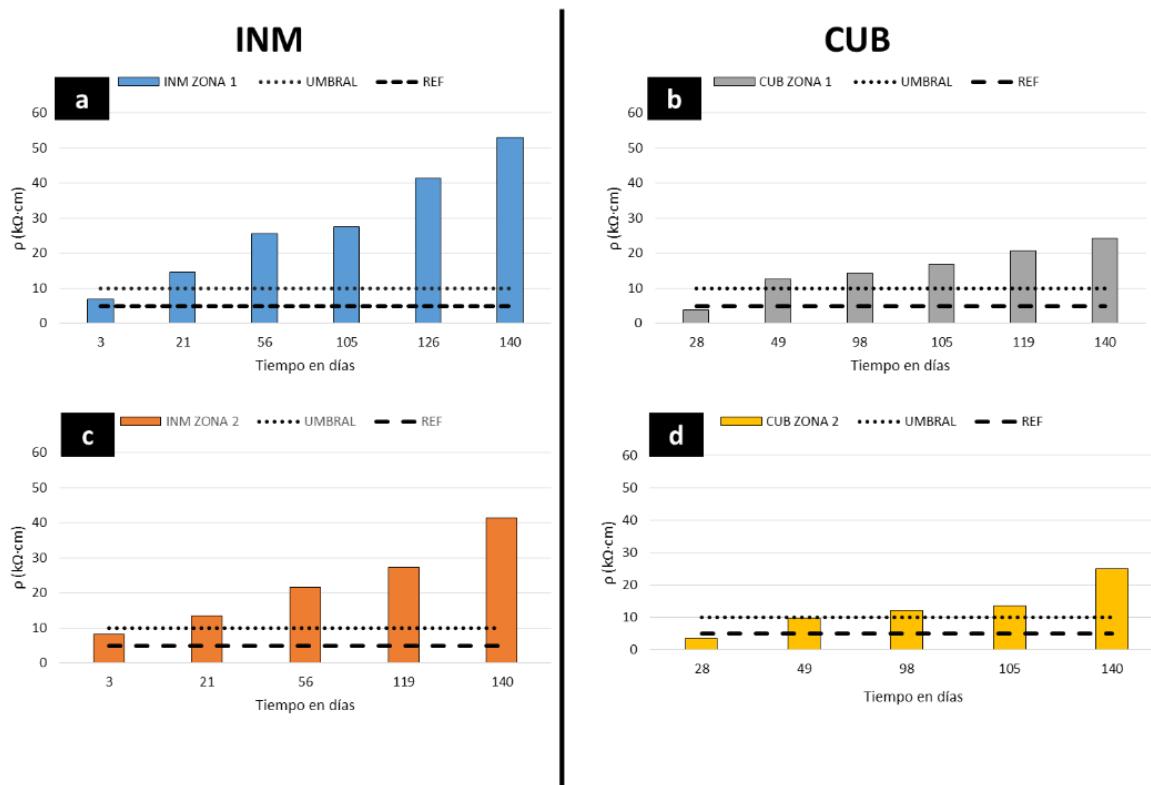
Para esta sección se debe entender como eficiencia todo aquel incremento en la resistividad por encima del umbral señalado de  $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$

Como se puede observar, para las muestras que tuvieron un pos-tratamiento de inmersión, la  $\rho$  alcanzó valores superiores a los  $40 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  al día 140. No obstante, en las muestras que se encontraron cubiertas, a la misma fecha en ninguna de las dos zonas se logró alcanzar este valor.

El valor obtenido al día 140 tanto en la zona 1 como en la zona 2 para las probetas que se mantuvieron en inmersión llega a ser casi el doble que el de las probetas que se mantuvieron cubiertas.

En ambos casos se logra observar que los valores de  $\rho$  alcanzados en casi cualquier tiempo tienden a ser más elevados en la zona 1 que en la zona 2, lo cual ya se había reportado en trabajos previos [38]. Esto es atribuido a que dicha zona al estar

más próxima al tratamiento recibe una mayor cantidad de nanopartículas que la zona 2.



**Figura 34.** Muestras de mortero tratadas por 1 días al 0.3% de NS. a) INM- Zona 1 b) CUB- Zona 1 c) INM- Zona 2 d) CUB- Zona 2

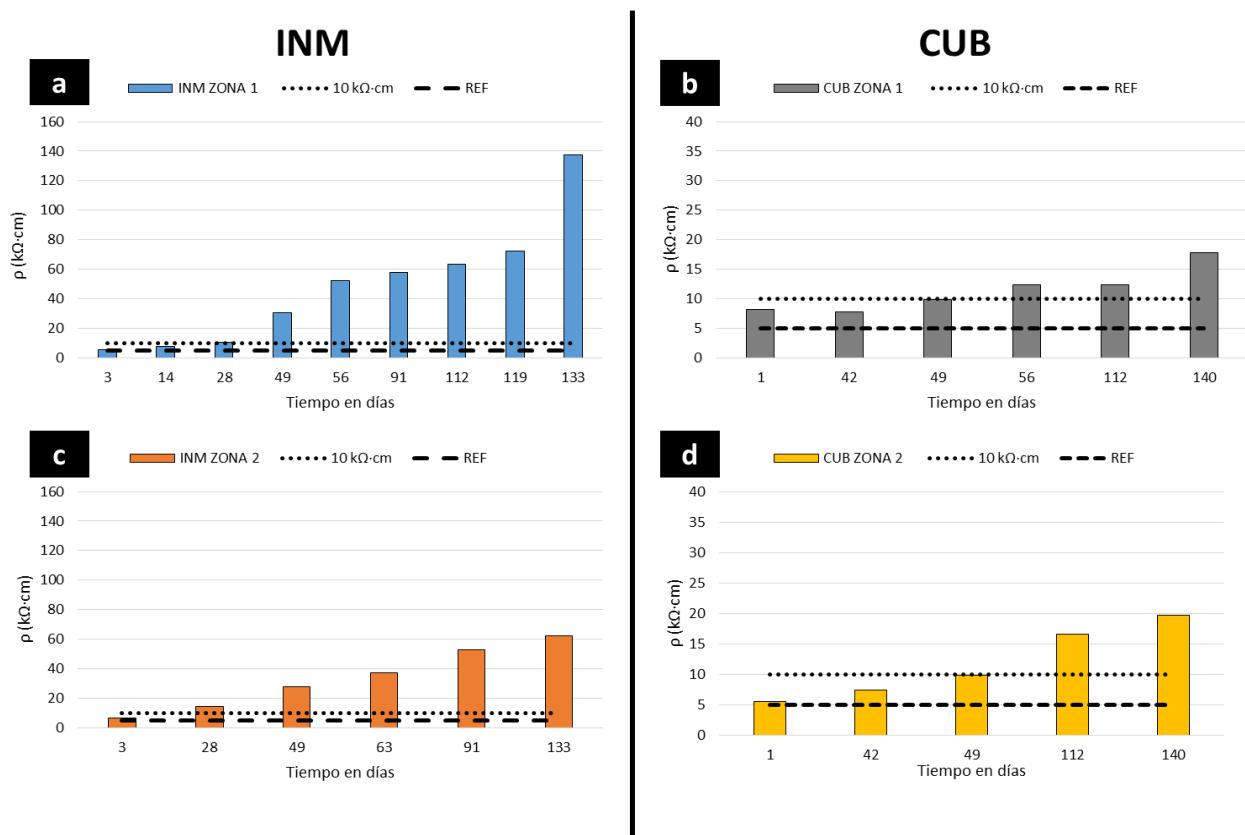
No obstante, en la medición del día 140 para las probetas cubiertas, el valor de resistividad en la zona 2 tiende a ser igual que el de la zona 1. Por lo que, en este caso a esta edad no se ve una diferencia en la eficiencia entre ambas zonas.

Tanto el umbral de resistividad de 10 kΩ·cm como el valor de referencia, se logra superar en la mayoría de los casos antes de los 50 días. Sin embargo se hace evidente que la condición de inmersión propicia una mayor eficiencia en el tratamiento a 1 día ya que tanto la zona 1 como la zona 2 al día 21 ya han superado ambos valores de referencia.

#### 4.2.2 Tratamiento al 0.3% por 3 días

De acuerdo a las tendencias mostradas en la figura 35, se pueden obtener las siguientes conjeturas.

En las muestras INM, para ambas zonas, a partir del día 49 se logra superar tanto el valor REF como el umbral de  $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ . Desde el día 28 las dos zonas presentan valores muy cercanos al umbral establecido.



**Figura 35.** Muestras de mortero tratadas por 3 días al 0.3% de NS. a) Zona 1-INM b) Zona 1-CUB c) Zona 2-INM d) Zona 2-CUB

Para el caso de las muestras CUB ambos valores de comparación se logran ver ligeramente superados después de los 49 días, en comparación con las muestras INM el valor obtenido a esta misma edad es de casi el doble.

La zona 1 INM muestra los valores de resistividad más elevados a los 133 días en comparación con las demás muestras independientemente de la zona y la condición pos-tratamiento, alcanzando un valor muy cercano a los  $140 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$  a esta edad. Esto es 2 veces el valor registrado en la zona 2 INM y casi 7 veces el valor máximo de las zonas 1 y 2 CUB.

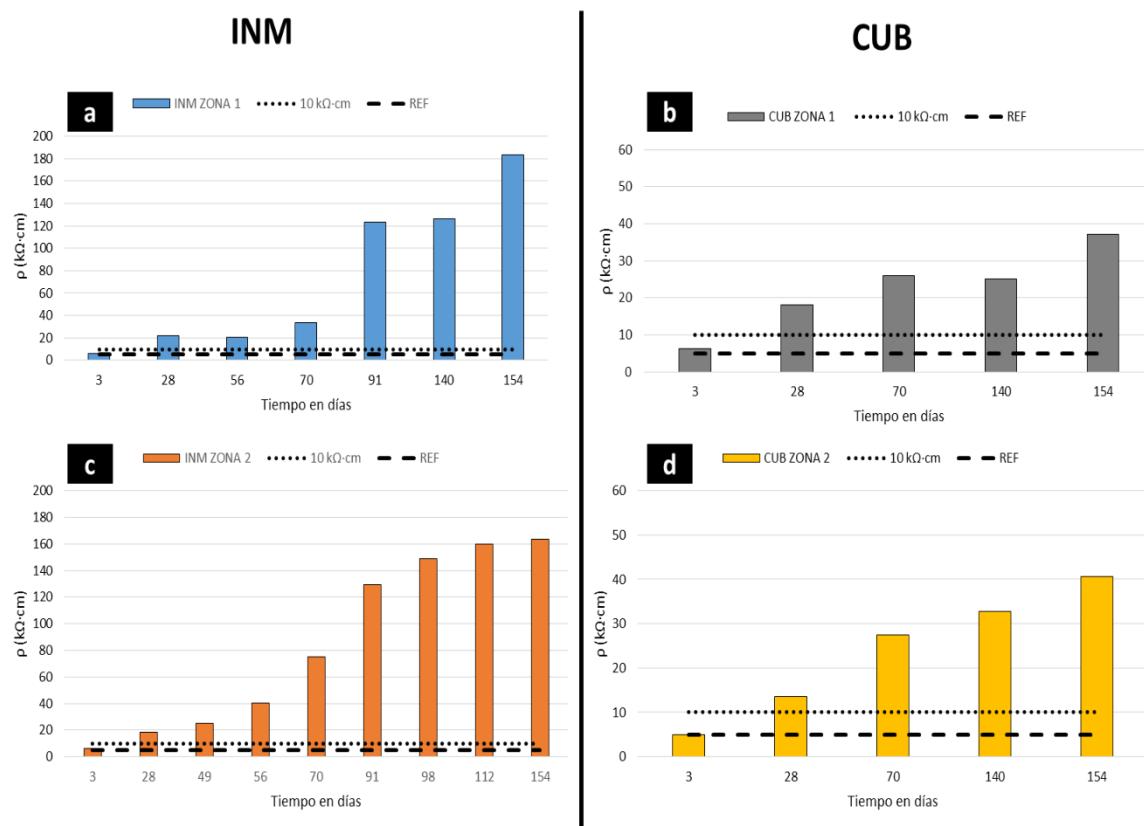
Las muestras CUB en ambas zonas presentan valores muy cercanos en ambos casos, a 140 días registran un valor cercano a los  $20 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$ , el cual supera los valores de comparación. No obstante, estos valores son mucho menores que los alcanzados por las muestras INM.

El aumento en la resistividad a partir del día 49 en las muestras INM tiende a incrementar más de dos veces su valor a la medición del día 133. No así en las probetas CUB en las cuales el incremento es de  $10 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$ .

Es evidente que el desarrollo de la resistividad de las muestras INM en ambas zonas es mucho mayor que en las muestras CUB. Existiendo una diferencia de 7 veces el valor del máximo valor alcanzado en la zona 1 entre las muestras CUB e INM.

#### 4.2.3 Tratamiento al 0.3% por 7 días

En las muestras tratadas por un periodo de 7 días se puede apreciar que para ambas condiciones pos-tratamiento los valores de comparación (REF y Umbral) son superados una vez transcurridos 28 días. Véase figura 36.



**Figura 36.** Muestras de mortero tratadas por 7 días al 0.3% de NS. a) Zona 1-INM b) Zona 1-CUB c) Zona 2-INM d) Zona 2-CUB

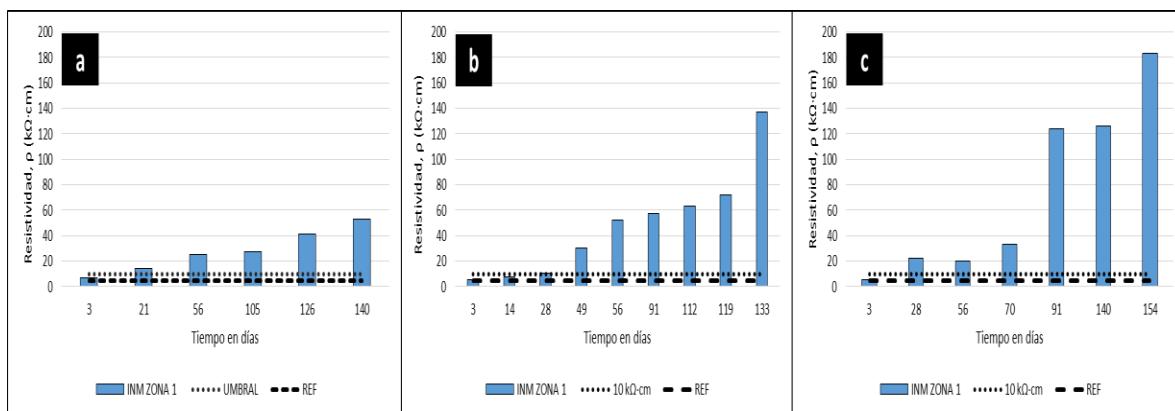
En el caso de las muestras CUB, el valor máximo registrado al final del periodo de estudio corresponde a 40 KΩ·cm, dicho valor es cercano en ambas zonas. Lo cual indica que para esta condición pos-tratamiento la eficiencia en ambas zonas es prácticamente la misma.

Para las muestras INM se obtuvieron valores de resistividad mayores a  $140 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  a 154 días. Siendo la zona 1 la que obtuvo una mayor ganancia en resistividad alcanzando valores de  $183 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ , mientras que la zona 2 registró un valor de  $163 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  a la misma edad. De acuerdo a lo anterior, se puede observar que la eficiencia del tratamiento fue mayor en la zona 1.

El incremento en la resistividad a partir del día 70 hasta el día 154 en las muestras CUB tiende a ser muy bajo, de unos  $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  en promedio para ambas zonas. Por otra parte, en las muestras INM este comportamiento es diferente ya que se aprecia un incremento superior en este lapso de tiempo. En la zona 1, este aumento es de casi  $150 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ , mientras que en la zona 2, este es cercano a los  $90 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ .

#### 4.2.4 Evaluación de la duración del tratamiento muestras inm zona 1

En la figura 37 se presenta una comparativa de las resistividades obtenidas a distintos días de la zona 1 INM dependiendo la duración del tratamiento (1, 3 o 7 días).



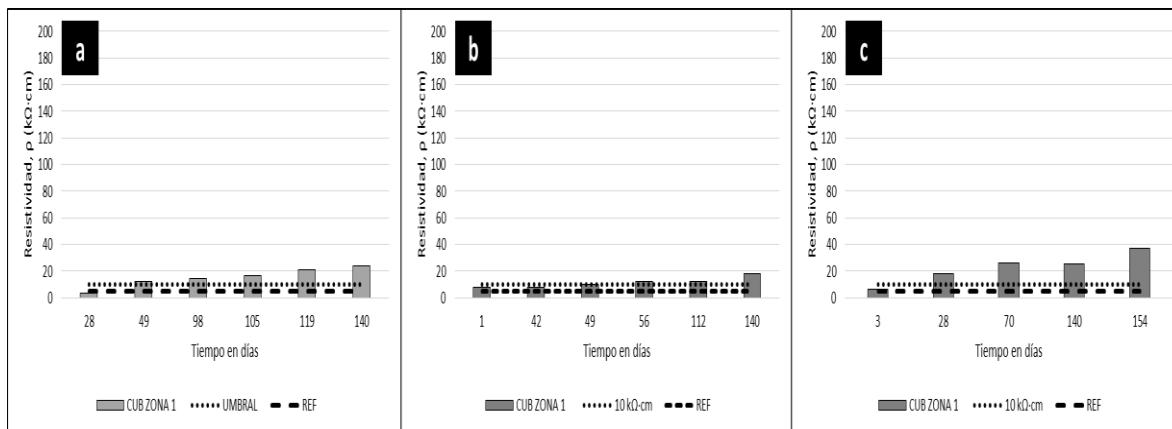
**Figura 37.** Muestras de mortero zona 1 tratadas al 0.3% de NS, condición pos-tratamiento INM. a) 1 día, b) 3 días de tratamiento, c) 7 días de tratamiento

Se puede observar que la duración del tratamiento tiene un efecto significativo sobre la ganancia en resistividad, ya que a medida que se incrementa el tiempo de duración, esta ganancia también incrementa.

Se puede apreciar que la muestra que fue tratada por 7 días presenta el valor de resistividad más alto en los 3 casos, y la muestra tratada por 1 día fue la que obtuvo una menor ganancia.

#### 4.2.5 Evaluación de la duración del tratamiento muestras cub zona 1

La comparativa existente entre los resultados obtenidos de las muestras CUB tratadas durante tres períodos de tiempo distintos se presenta en la figura 38.



**Figura 38.** Muestras de mortero zona 1 tratadas al 0.3% de NS, condición pos-tratamiento CUB. a) 1 día, b) 3 días y c) 7 días de tratamiento

Las muestras tratadas por un día presentan valores superiores a los de las muestras tratadas por 3 días en la mayoría de los casos. Sin embargo, en la medición realizada en el día 140, esta no difiere por mucho. Es por esto que, se puede observar que el incremento en tiempo del tratamiento entre 1 y 3 días no es de gran impacto para las muestras CUB siendo el valor máximo al día 140 el obtenido en las muestras tratadas por 1 día.

De igual forma, el aumento de resistividad se logra ver reflejado en las primeras edades de las muestras tratadas por 1 día en relación a las tratadas por 3 días, ya que en las primeras los valores de comparación (REF, Umbral) se logran superar a partir del día 49, mientras en las segundas esto ocurre hasta el día 56.

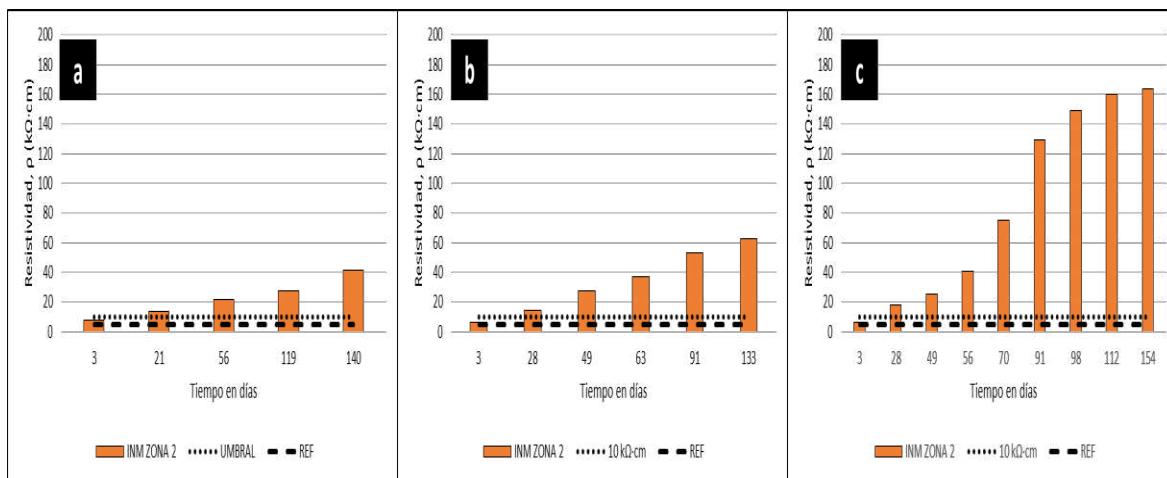
Por otra parte, las muestras tratadas por 7 días muestran valores de resistividad mayores que las otras dos series, de igual forma se logran sobrepasar los valores de comparación en menos tiempo (día 28).

Con lo anterior se puede inferir que la eficiencia en la duración del tratamiento en las muestras CUB entre 1 y 3 días no es relevante, ya que a un día se alcanzaron valores superiores que a 3, sin embargo, el incremento en días de 1 a 7 muestra diferencias remarcables.

#### 4.2.6 Evaluación de la duración del tratamiento muestras INM zona 2

De acuerdo al comportamiento descrito en la figura 39, se puede observar que, a medida que se incrementa el número de días de tratamiento, los valores en la resistividad suelen incrementar. Teniendo como resultado que las muestras tratadas

por 7 días arrojaron valores superiores a los otros dos períodos a partir del día 91, (superiores a los 100 K $\Omega$ ·cm).



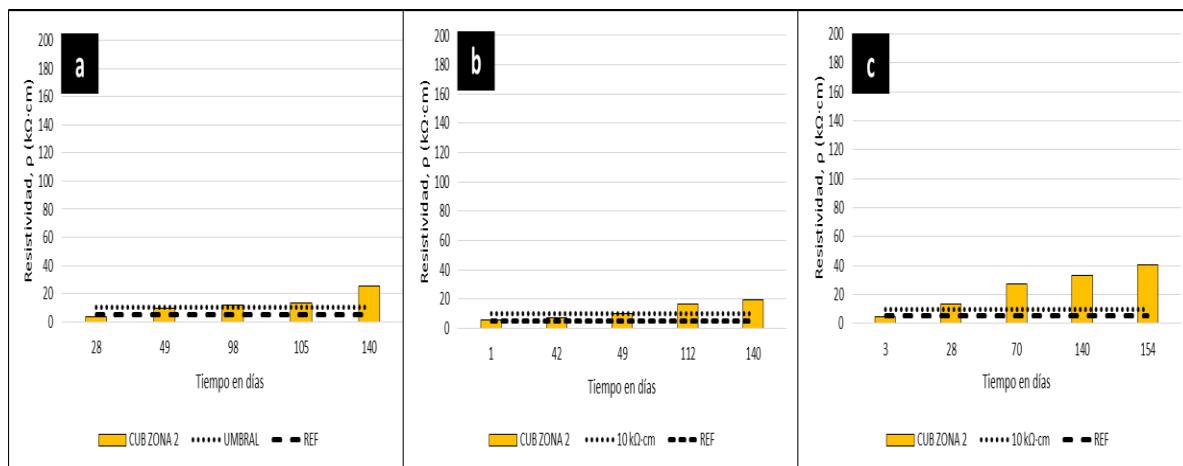
**Figura 39.** Muestras de mortero zona 2 tratadas al 0.3% de NS, condición pos-tratamiento INM. a) 1 día, b) 3 días y c) 7 días de tratamiento

De igual forma, se aprecia que para todos los casos al día 28 se habían superado los umbrales de referencia. Sin embargo, la ganancia en resistividad a partir de este día no se dio de igual forma en todos los casos.

Las muestras tratadas por 3 días reflejan una diferencia en resistividad al día 133 de 20 K $\Omega$ ·cm en comparación con las tratadas por un día, mientras que las que fueron tratadas por 7 obtuvieron una diferencia de 122 K $\Omega$ ·cm en relación a las mismas.

#### 4.2.7 Evaluación de la duración del tratamiento muestras INM zona 2

En relación a los resultados presentados en la figura 40, es posible observar que en todos los casos se alcanzan a superar los valores de comparación, cabe señalar que esto no se logra en el mismo tiempo para los tres casos. Siendo las muestras por 7 días las primeras que lograron sobrepasar estos valores a la edad de 28 días, seguidas por las tratadas por 1 día, las cuales necesitaron de 98. Las muestras tratadas por 3 días fueron las ultimas en superar estos valores de referencia hasta la edad de 112 días.



**Figura 40.** Muestras de mortero zona 2 tratadas al 0.3% de NS, condición pos-tratamiento INM. a) 1 día, b) 3 días y c) 7 días de tratamiento

El comportamiento experimentado por las muestras tratadas por 1 y 3 días suele ser muy similar durante los primeros 100 días, pese a ello, las muestras tratadas por 1 día obtuvieron valores de resistividad ligeramente más altos en la medición a 140 días siendo esta de 25 KΩ·cm, mientras las muestras tratadas por 3 días alcanzaron 19.73 KΩ·cm.

Con esto último se puede evidenciar que el incremento existente entre 1 y 3 días de tratamiento, para esta condición no refleja un aumento en la ganancia de resistividad. No obstante, la diferencia existente entre las muestras tratadas por 1 día en relación a las tratadas por 3 días es evidente, existiendo un aumento en la resistividad de 15 KΩ·cm entre las mediciones del día 140 y 154.

### 4.3 DISCUSIÓN ETAPA 1

De acuerdo a los resultados antes descritos se pueden comparar con otros similares encontrados en la literatura en los cuales se han aplicado tratamientos superficiales a base de nanosílice (NS) o en los cuales se ha utilizado microsílice (SF) directamente en las mezclas. Está ampliamente reportado que la introducción de NS en mezclas base cemento portland contribuye a la mejora en la durabilidad y en algunos casos en las propiedades mecánicas de estas mismas [50] [30].

Como se pudo observar, en todos los casos en los que las muestras fueron tratadas con NS, existió un aumento en la resistividad eléctrica, conforme el incremento en el tiempo, tal como se ha reportado en trabajos previos [50] [38]. Esto se atribuye a la formación adicional de productos de hidratación, sobre todo silicatos de calcio hidratados (SCH) producto de la reacción puzolánica de la NS con el hidróxido de calcio (HC) presente en el mortero [42] [51] [30] [52].

Los resultados de las muestras INM tratadas alcanzaron valores superiores a los 10 KΩ·cm después del día 28, lo cual concuerda con lo observado por G. Fajardo en 2015 en donde se logró la introducción de nanopartículas base silicio en muestras

de morteros con ayuda de un campo eléctrico. Cabe resaltar que a pesar del uso de un campo eléctrico en dos voltajes diferentes (10V y 20V), a los 54 días solo se alcanzaron valores de resistividad cercanos a los  $15 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ , mientras que los valores obtenidos en esta investigación superan dicho valor para las muestras INM en ambas zonas (Z1 y Z2).

La diferencia tan notable en la eficiencia del tratamiento entre las muestras INM y CUB se puede deber al grado de hidratación alcanzado por las mismas, de las cuales las muestras INM al permanecer un mayor periodo de tiempo en inmersión favoreció el desarrollo de más productos de reacción entre NS y el CH [53]. Se sabe que a medida que aumenta el grado de hidratación de un elemento la interconexión en la porosidad de éste disminuye debido a los productos de hidratación que crecen en los espacios que ocupaba el agua entre los granos de cemento [54] [55] [56].

La diferencia en el efecto del tratamiento a distintas profundidades (zona 1 y zona 2) pudo deberse a que la reacción puzolánica toma entre 1 y 2 días antes de que los poros sean bloqueados y se reduzca la permeabilidad de la superficie [57]. Con lo que se puede entender que, debido a la velocidad de la reactividad y a la cantidad de HC con la que puedan reaccionar las partículas de sílice se podría explicar que, existe una profundidad de penetración límite a un tiempo determinado. Esto de acuerdo con lo observado por Kupwade-Patil en 2007 y Cardenas en 2012 [58] [59].

El tiempo de reactividad de las nanopartículas de alguna manera podría limitar la efectividad del tratamiento independientemente del tiempo de duración del mismo. Sin embargo, los resultados obtenidos en muestras INM contradicen dicho comportamiento, por lo que se podría atribuir una ganancia en resistividad conforme

al tiempo de aplicación a un mecanismo físico y no de reacción. Es decir, debido a la prolongación del tiempo del tratamiento pudo existir una mayor introducción de nanopartículas en las muestras, sin embargo, solo una parte de estas reaccionaron (en los primeros 2 días) y las demás debido a su naturaleza de tamaño tuvieron un efecto filler (de relleno), el cual se ha reportado en otras investigaciones [60] [52].

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta etapa, es evidente que los dos escenarios (condiciones pos-tratamiento) tienen un impacto sobre la eficiencia del tratamiento siendo así que, las muestras que permanecieron en inmersión constante presentaron mayores beneficios con el tratamiento con NS.

Trasladando esta información a un panorama real, se puede inferir que, la condición más favorable (inmersión), no es la que se presentará en una estructura real. Siendo la condición de cubierta la más apegada aunque no la más eficiente para el tratamiento.

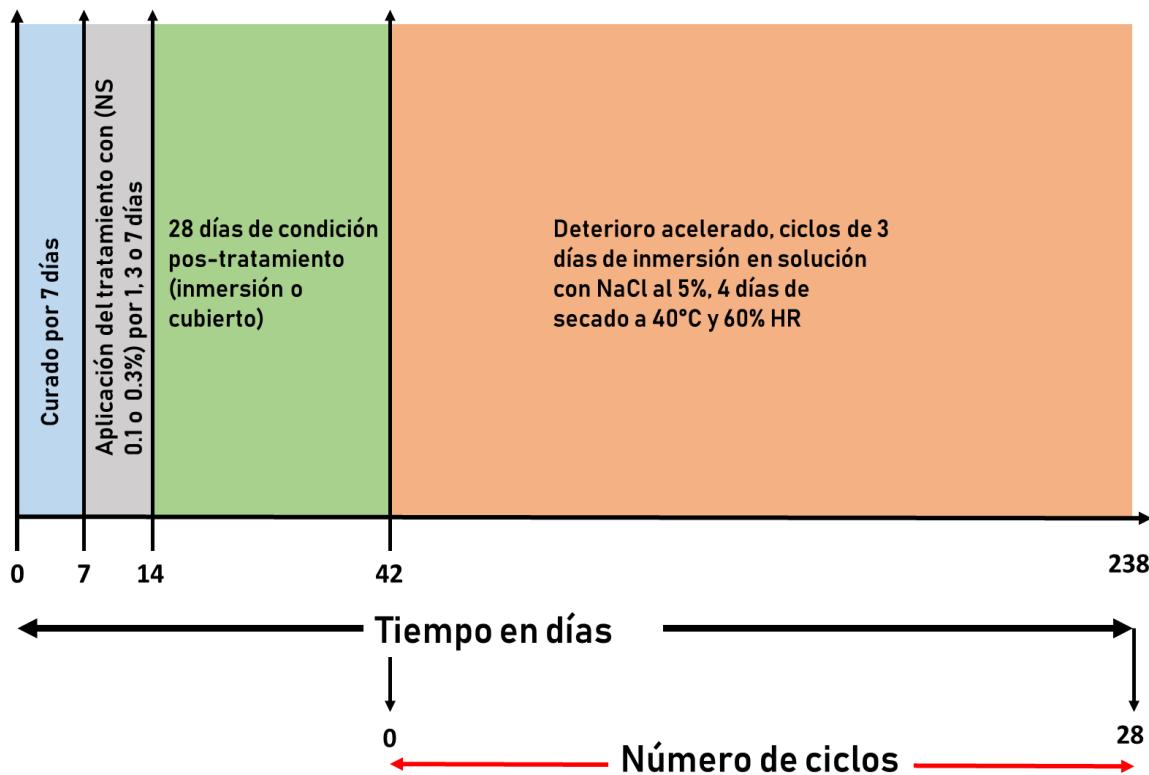
#### **4.4 ETAPA 2. APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO EN ELEMENTOS DE CONCRETO.**

Con los resultados de la etapa 1, en la cual se evaluó el desempeño del tratamiento en elementos de mortero, se dio el siguiente paso y se procedió a la aplicación del tratamiento a probetas de concreto prismáticas las cuales contenían una barra de acero al carbono a manera de simular el acero de refuerzo en una estructura real.

De la etapa anterior, se tomaron los mismos tiempos de duración del tratamiento (1, 3 y 7 días) y ambas condiciones pos-tratamiento (inmersión y cubiertas). No obstante para esta etapa se utilizaron dos concentraciones de NS para el tratamiento 0.1 y 0.3%.

Los resultados presentados en esta sección corresponden principalmente a las mediciones de: resistividad eléctrica superficial por el método de 4 puntos (Wenner), potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

La figura 41 esquematiza los periodos a los que estuvieron expuestos los especímenes según la serie, así como la duración de cada periodo.



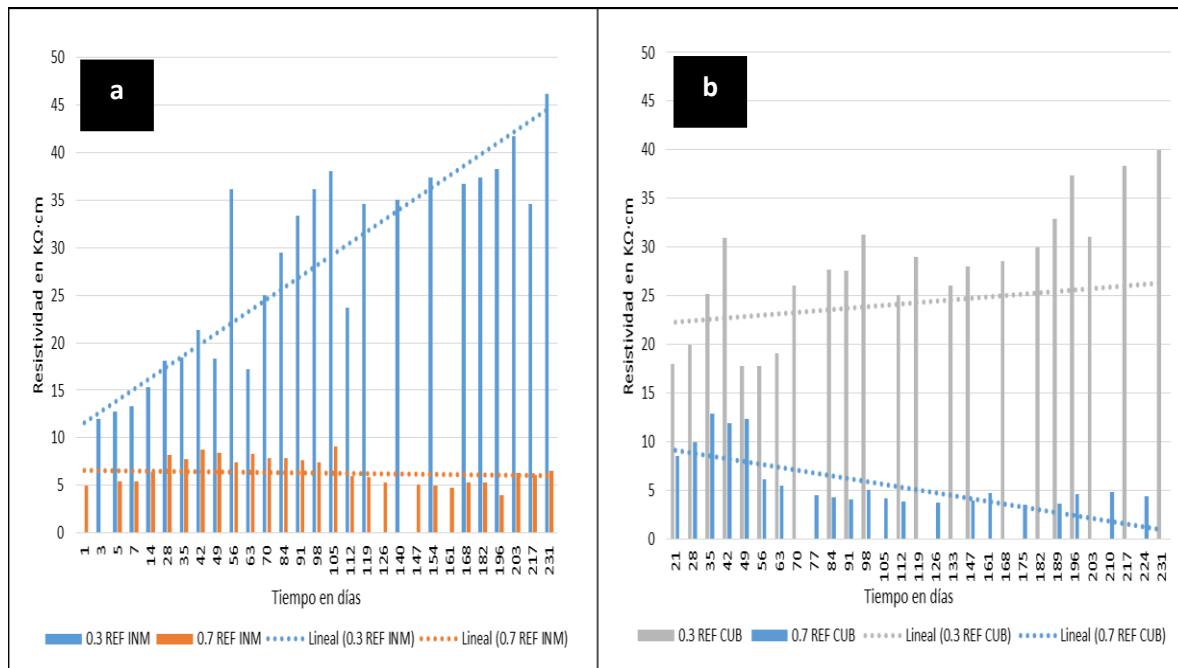
**Figura 41.** Representación gráfica de las etapas a las que estuvieron sujetas las probetas a través del tiempo.

#### 4.4.1 Resistividad superficial por el método de 4 puntos (Wenner)

Se llevó a cabo un seguimiento periódico de la resistividad en las probetas, esto a manera de evaluar la evolución de las mismas a través de las distintas etapas a las que estuvieron sujetas.

En primera instancia, se puede observar en la figura 42 la comparativa entre el comportamiento presentado en las probetas de referencia para ambas condiciones.

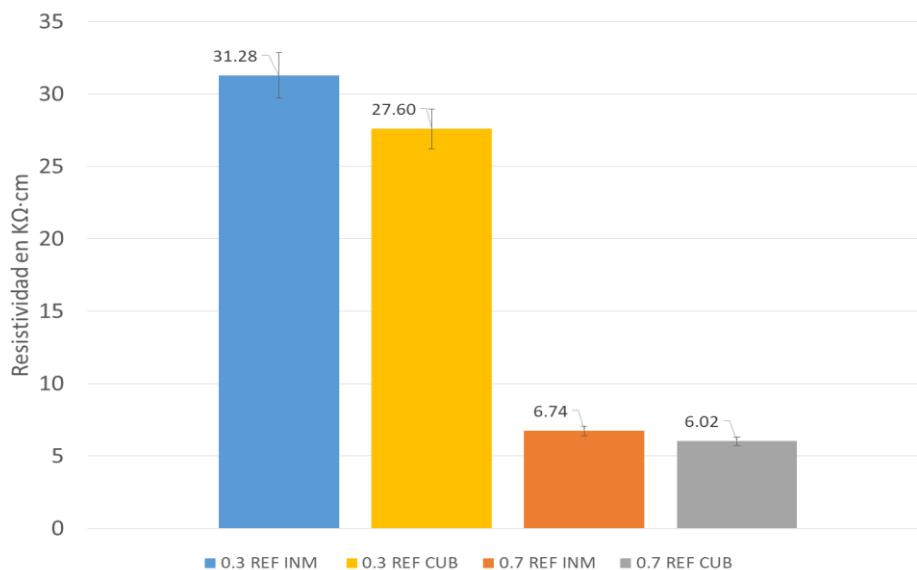
Se observa que existe una tendencia similar para cada relación a/c sin importar la condición a la que estuvieron expuestas (inmersión o cubierta).



La tendencia para las probetas 0.3 REF tanto INM como CUB es para ambos casos a un aumento con forme al tiempo, no obstante, en las probetas INM este aumento se presentó de una manera más progresiva y constante. Para el caso de las probetas CUB los valores suelen ser más intermitentes aunque la tendencia al incremento se conserva pero de una forma menos constante, de ahí la diferencia en las pendientes de las líneas de tendencia.

Por otra parte, las probetas con relación a/c de 0.7 para ambas condiciones INM y CUB presentarán un comportamiento muy similar pero con tendencia opuesta a las probetas con relación a/c 0.3. Para las dos condiciones, los valores obtenidos de resistividad tendieron a disminuir con el paso de los días. Aun cuando la tendencia a la disminución es mayor en las probetas CUB, los valores finales reportados son muy parecidos en ambos casos.

Se puede observar con ayuda de la figura 43, que la diferencia entre los valores promedios para ambas relaciones a/c (0.3 y 0.7) y condiciones (INM y CUB) es casi nulo, y que la resistividad de las probetas con relación 0.3 es casi de 3.6 veces mayor que las de 0.7. Esto nos da una idea de cómo el incremento en la relación a/c tiene un impacto sobre la resistividad eléctrica y por ende en la facilidad del transporte de agentes externos hacia el interior de la matriz.



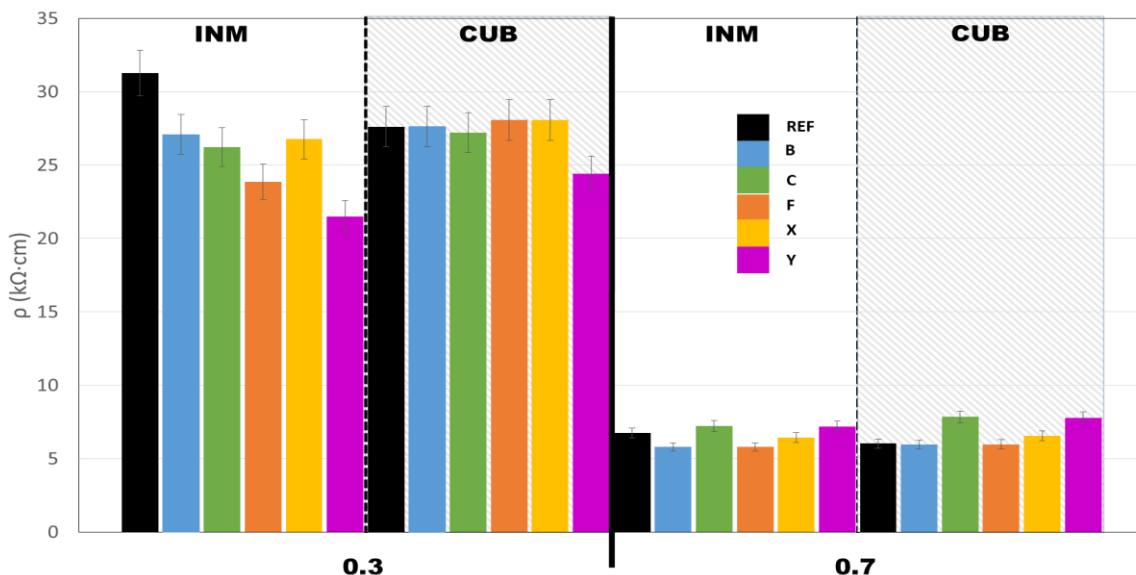
**Figura 43.** Comparación de los valores promedio de resistividad en probetas de referencia con diferente relación a/c y diferente condición de exposición.

En ambos casos los valores de resistividad registrados por las probetas en condición CUB suelen ser ligeramente menores en comparación a las probetas INM. Sin embargo para las probetas con relación a/c 0.7 la diferencia es mínima, de menos de 1  $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$ . Aun así ambas diferencias suelen ser nulas al observar las barras de error.

#### 4.4.2 Resistividad en probetas tratadas con 0.1% de NS vs. probetas de referencia

Como se ilustra en la figura 44, los promedios de resistividad en las probetas con una relación a/c de 0.3 presentan valores de resistividad de entre 24 y 28 K $\Omega$ ·cm para todos los casos sin importar los días de tratamiento y la condición pos-tratamiento (INM y CUB). Para la serie 0.3 REF INM se obtuvo una resistividad promedio de 32 K $\Omega$ ·cm, la cual es mayor que todas las demás de la misma relación a/c.

En las probetas con relación a/c 0.7 se encontró un comportamiento similar tanto en las probetas tratadas como en las referencias, valores encontrados entre 5.9 y 7.8 K $\Omega$ ·cm se presentaron tanto en la condición INM como CUB. En este caso, la serie 0.3 C INM fue la que presentó valores mayores de resistividad, sin embargo la diferencia entre estas es mínima de alrededor de 2 K $\Omega$ ·cm.



**Figura 44.** Comparativa en los valores promedios de resistividad entre las probetas REF y tratadas con NS al 0.1% para ambas condiciones pos-tratamiento.

A grandes rasgos, las figuras 43 y 44 expresan el comportamiento encontrado en todas las series de esta experimentación, con tendencias y valores promedios de resistividad muy similares sin importar la variación de los factores: concentración de NS en el tratamiento, tiempo de duración del mismo y condición pos-tratamiento.

#### 4.4.3 Seguimiento electroquímico (potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ )).

A través del seguimiento electroquímico de los especímenes se pudo conocer el estado del acero de refuerzo embebido en las probetas, lo que permitió realizar una evaluación sobre el proceso de corrosión de los mismos y su evolución respecto al tiempo.

En la figura 11, se puede apreciar la comparativa existente entre las probetas de referencia para ambas condiciones (INM y CUB) y relaciones a/c (0.3 y 0.7). De tal forma que, las diferencias presentes son atribuidas a:

- 1) La diferencia en la calidad del concreto, la cual se sabe tiende a ser inversamente proporcional a la relación a/c. por lo que, partiendo de ese punto, la mezcla con relación a/c 0.3 proporciona una barrera al acero embebido mayor que la de 0.7.
- 2) La influencia del periodo de inmersión o cubierta (con duración de 28 días) a la que estuvieron sujetas las probetas después del curado, sobre el grado

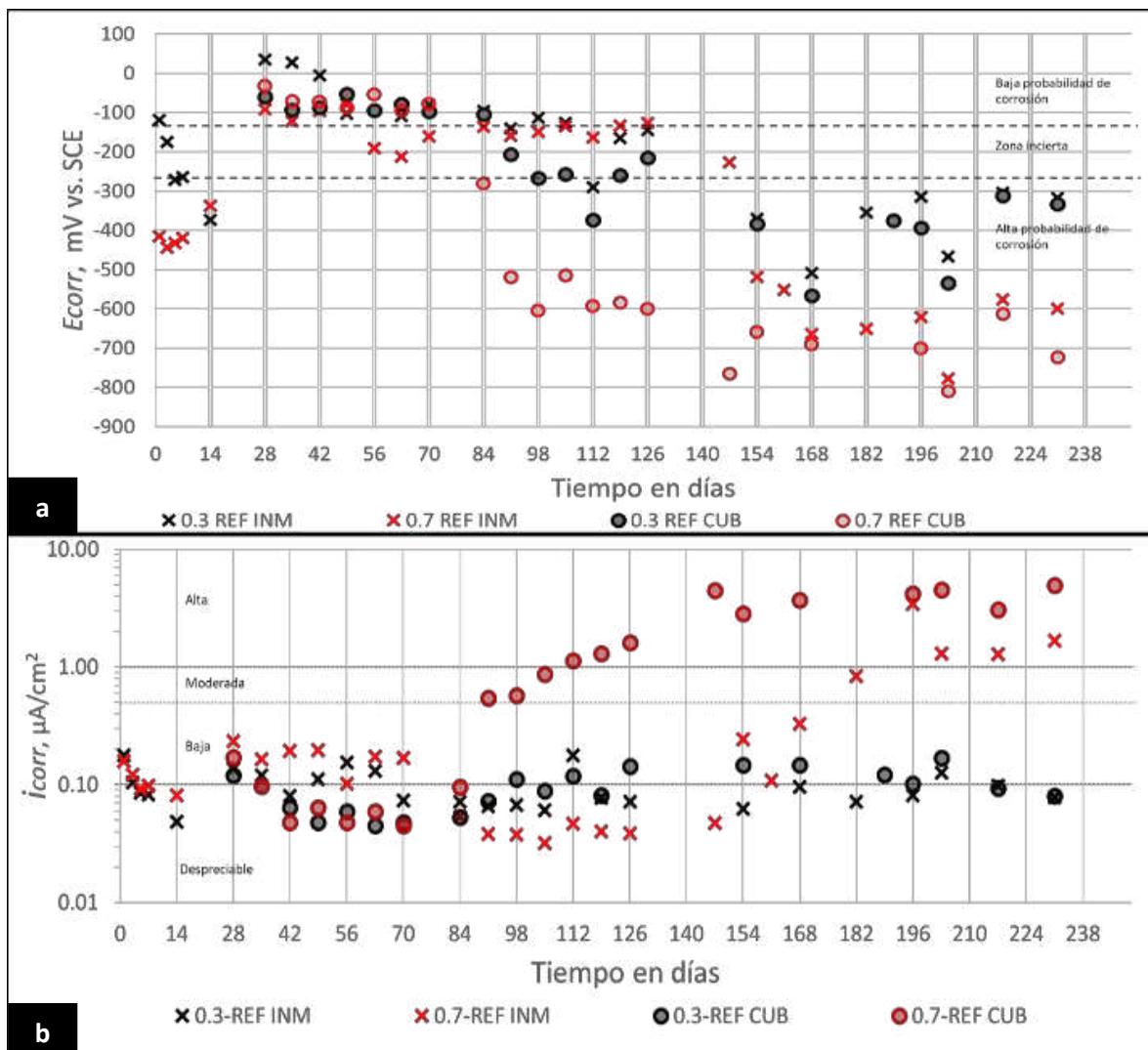
de hidratación. Esto se verá reflejado en la facilidad con la que el concreto permitirá el acceso de agentes externos al interior del mismo.

- 3) La sinergia existente entre los dos puntos antes mencionados sobre la formación de la película de óxidos (capa pasiva) protectores en la superficie del acero embebido. Los efectos en la alteración en esta capa afectarán al tiempo de iniciación de la corrosión cuando las probetas fueron sometidas a ciclos de deterioro en un ambiente rico en cloruros.

De la figura 45 se puede observar que el Ecorr presentado por las probetas 0.7 REF INM es más negativo que el de las probetas 0.3 REF INM a edades tempranas de entre el día 1 al 28, esto tiene una correlación con los valores de icorr en los que se logra ver una pequeña diferencia entre estas dos series.

Se notó que a partir del día 147 los valores de Ecorr e icorr en la serie 0.7 REF INM sufrieron un incremento gradual en comparación a la serie 0.3 REF INM, dicha tendencia continuó con el paso de los días hasta alcanzar potenciales cercanos a -600mV y velocidades de corrosión superiores a  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  al día 231 señalando un elevado estado de corrosión mientras la serie 0.3 REF INM a la misma fecha mostró una baja velocidad de corrosión.

La serie 0.7 REF CUB presentó el comportamiento más electronegativo a partir del día 84 cuando presentó potenciales más negativos que -274 mV, lo que la situó en una alta probabilidad de corrosión y a partir de este día los potenciales se fueron haciendo más negativos conforme al tiempo.



**Figura 45.** Seguimiento electroquímico de las probetas REF para ambas relaciones a/c y condiciones de exposición. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

Aunado a esto, en cuestión de  $i_{corr}$  se observó la misma tendencia a partir del día 84, la velocidad de corrosión pasó de un valor despreciable a un valor considerado como de baja velocidad de corrosión. No obstante a 231 días esta serie presentó velocidades de corrosión superiores a los  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  lo que nos indica que se está presentando un nivel de corrosión muy elevado en el acero embebido.

En cuanto a las series 0.3 REF INM y 0.3 REF CUB, el comportamiento presentado por estas dos suele ser muy similar. En cuestión de potenciales de corrosión se alcanza a distinguir que entre los días 91 y 126 la serie 0.3 REF CUB presentó un comportamiento más negativo, sin embargo en mediciones posteriores los valores de ambos siguieron siendo muy próximos.

Respecto al Ecorr ambas series a partir del día 154 presentaban una alta probabilidad de que se estuviera presentando el fenómeno de la corrosión en las barras. No obstante, las velocidades de corrosión estuvieron rondando entre el valor de  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  indicando un nivel bajo de corrosión, a diferencia de las series con relación a/c 0.7 cuya icorr permaneció aumentando hasta el día 231.

#### 4.4.4 Comparación de la serie 0.7 REF INM con las series (INM) tratadas con ambas concentraciones de NS de relación a/c 0.7

A través de la figura 46 se puede hacer la evaluación del tratamiento con NS sobre el comportamiento electroquímico desarrollado en las distintas series en relación a la referencia sin tratar.

Debido a que todas las probetas cuentan con la misma relación a/c y estuvieron en una misma condición pos-tratamiento, la variación existente entre ellas sería atribuida al tratamiento superficial aplicado en las probetas tratadas.

En relación a la figura 45 se puede observar que, a excepción de la serie 0.7 F INM, las demás series presentaron valores de Ecorr de entre -350mV a -550mv los primeros 7 días, lo cual tiene una estrecha relación con la actividad presentada

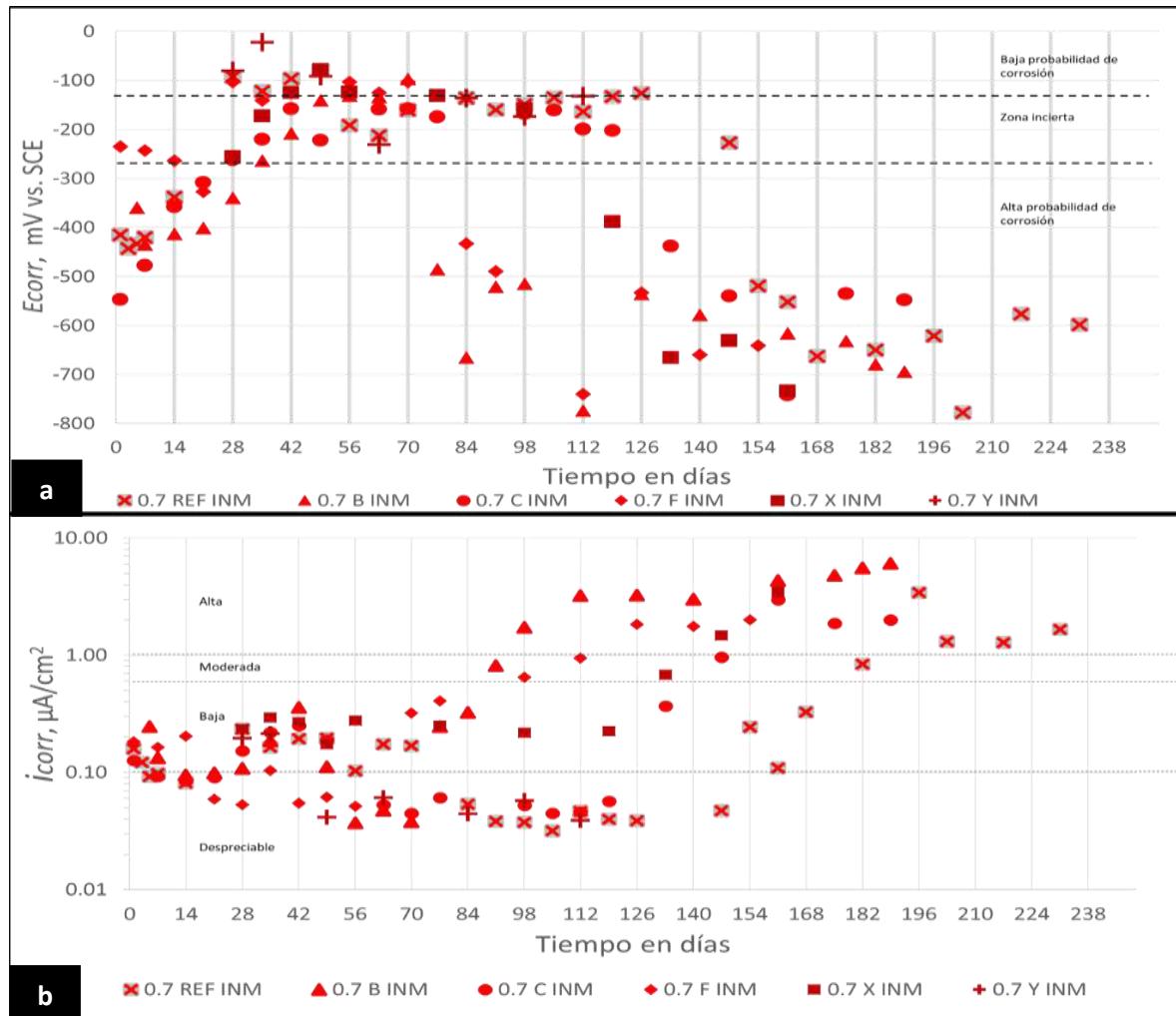
sobre la superficie del acero. Este comportamiento es reafirmado con los valores de  $E_{corr}$ , los cuales indican pasividad.

Para las series tratadas con 0.1% de NS en cuestión de  $E_{corr}$  se observa hasta el día 63 un comportamiento similar a la referencia, sin embargo, a partir de esta fecha las series tratadas comenzaron con una tendencia hacia valores más negativos.

La serie 0.7 B INM fue la primera en presentar valores por debajo de los -274mV al día 77, dicho potencial sitúa esta serie en una probabilidad alta de que se esté presentando el fenómeno de la corrosión. Seguidamente el día 84 la serie 0.7 F INM mostró una tendencia similar a la 0.7 F INM mientras la referencia seguía con una probabilidad media de corrosión.

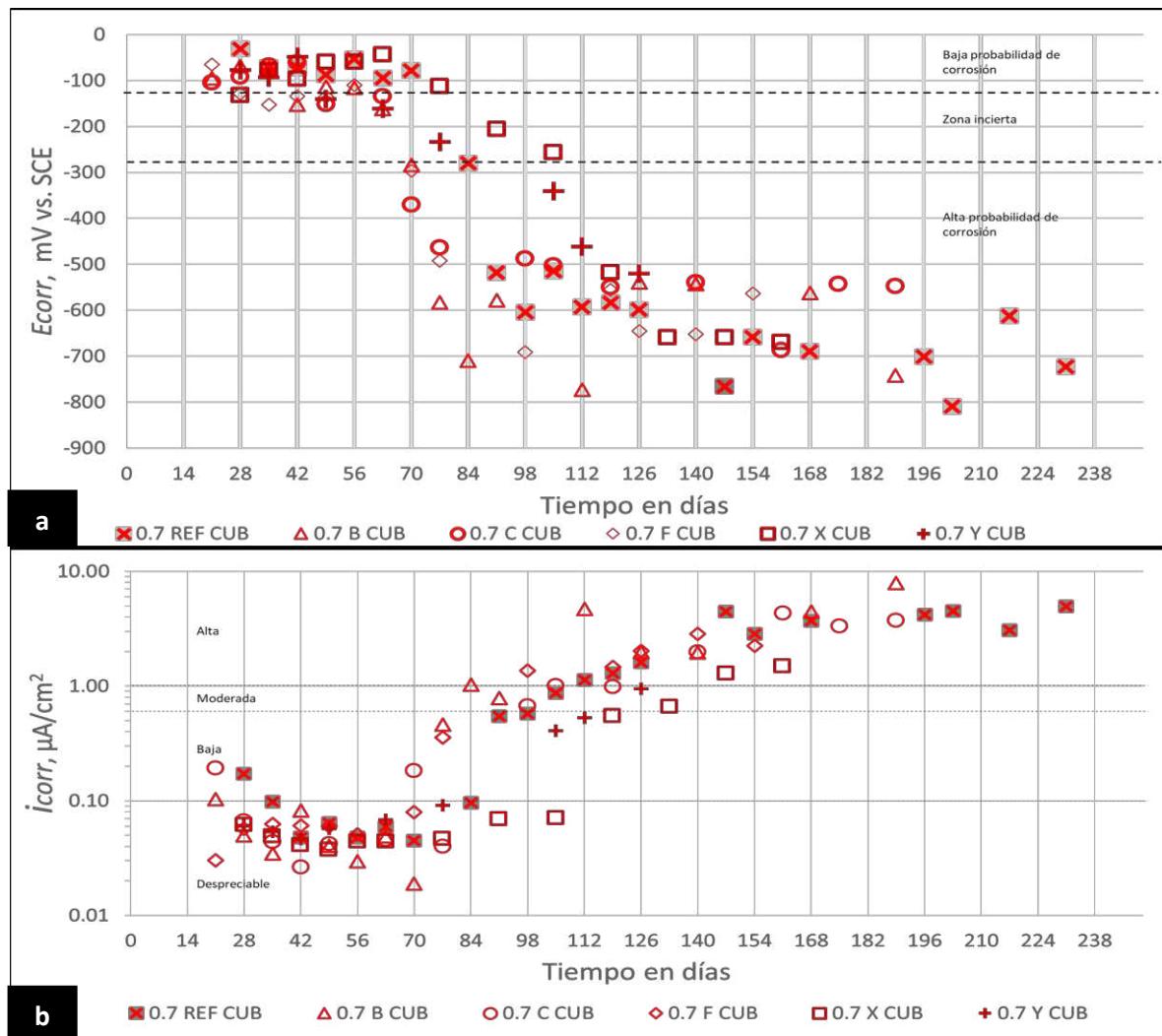
Para la serie 0.7 C INM la tendencia fue muy similar a la referencia hasta el día 133 en el cual se presentó una lectura de potencial con diferencia de -200mV (más negativo) en relación a la medición anterior (día 119) situándose con una alta probabilidad de corrosión.

En todos los casos antes mencionados, si se observa la figura 46b, que a las edades señaladas en cada una en donde se observó un incremento brusco en el potencial de corrosión, se dio de igual manera un aumento en la velocidad de corrosión, lo que podría confirmar un estado de despasivación del acero de refuerzo.



**Figura 46.** Seguimiento electroquímico en probetas con relación a/c 0.7 y condición pos-tratamiento INM para ambos porcentajes de NS. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

En comparativa con las probetas que estuvieron en una condición pos-tratamiento CUB, estas últimas presentaron valores más negativos que -274 mV a edades más tempranas que las correspondientes a las series INM con la misma relación a/c. Dicha afirmación se puede ilustrar en la figura 47, en la cual se muestra la evolución en cuanto a parámetros de  $E_{corr}$  como  $i_{corr}$  de las series 0.7 CUB.



**Figura 47.** Seguimiento electroquímico en probetas con relación a/c 0.7 y condición pos-tratamiento CUB para ambos porcentajes de NS. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

Es apreciable como entre el día 63 y el día 70 ocurre el cambio de régimen de probabilidad de corrosión ( $E_{corr}$ ) en las 3 series tratadas con 0.1% de NS. Para el día 70 estas series se encontraban con una alta probabilidad de corrosión, véase figura 47a.

Lo cual se confirma con las velocidades de corrosión presentadas por las mismas 3 series tratadas con 0.1% entre los días 70 y 77, ubicándose en una zona de baja velocidad de corrosión por encima de  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  tal como se aprecia en la figura

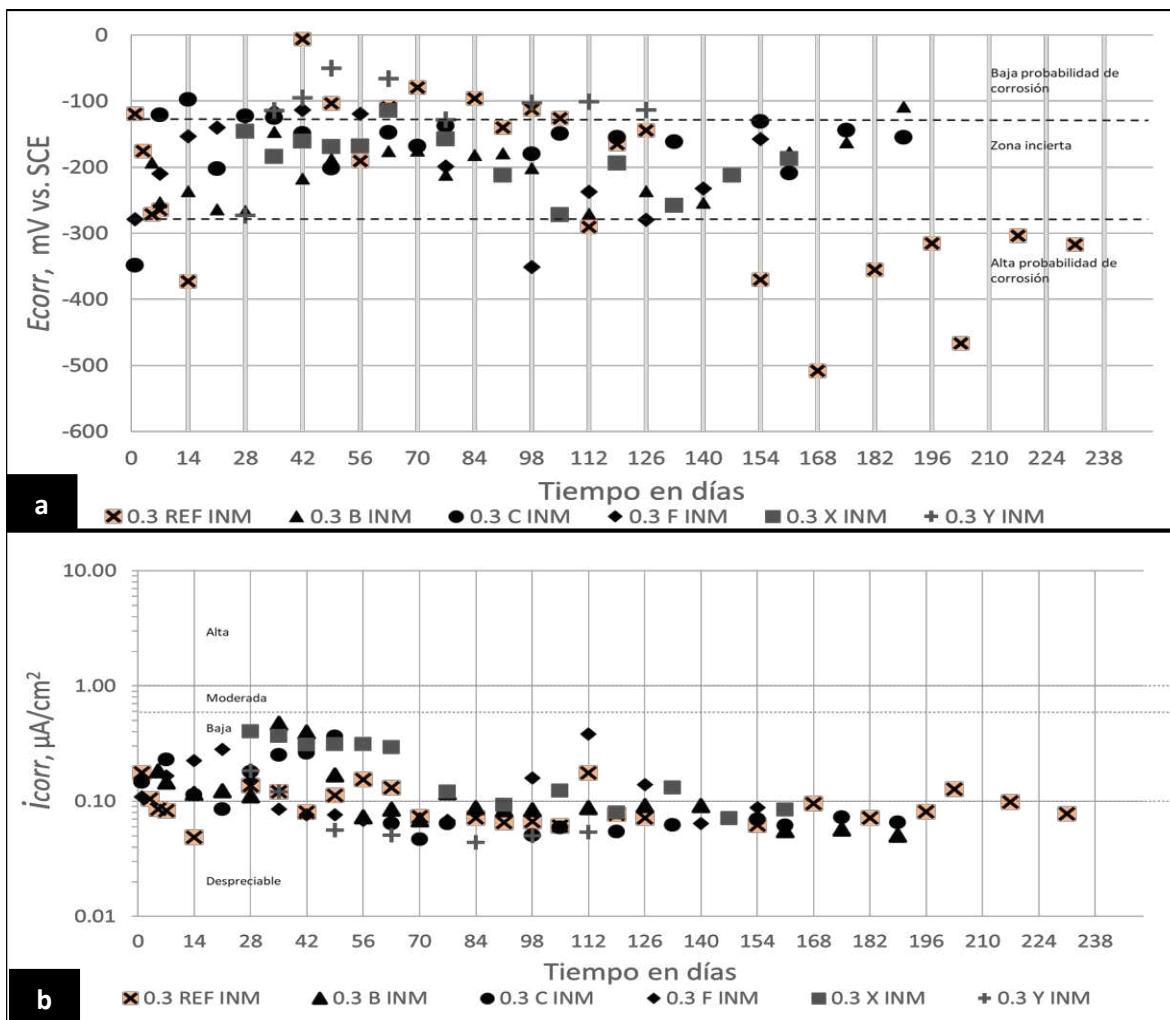
47b. En este caso la serie 0.7 REF CUB, pasó de un estado pasivo ( $<0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) a presentar una velocidad de corrosión baja entre los días 80 y 84, tal comportamiento estuvo seguido por la serie 0.7 Y CUB.

Las serie 0.7 X INM fue la última en presentar un aumento en su velocidad de corrosión y pasar de un estado pasivo a uno de baja velocidad de corrosión, este cambio de régimen se suscitó entre los días 105 y 112, existiendo una diferencia de alrededor de 25 días con respecto a la referencia.

#### 4.4.5 Comparación de la serie 0.3 REF INM con las series (inm) tratadas con ambas concentraciones de NS de relación a/c 0.3

En relación a las probetas 0.3 tanto CUB como INM se pudieron observar potenciales que oscilaron entre los -200 y -300 mV. Dicho comportamiento se mantiene hasta las últimas mediciones de cada serie, véase figura 48a. por su parte, los potenciales de las probetas CUB se mantuvieron en un rango de entre -100 y -200mV.

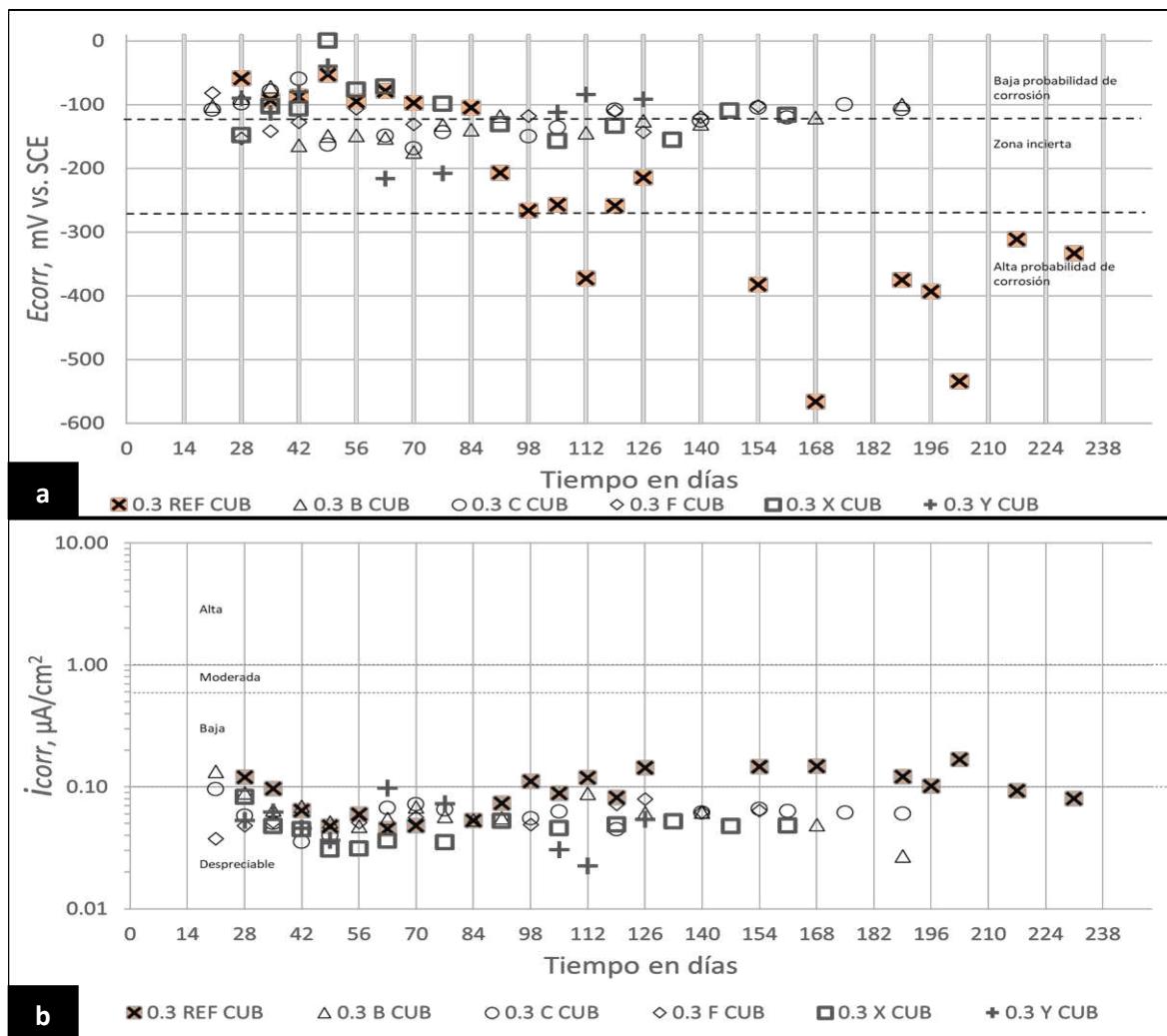
De igual forma, a edades tempranas, los potenciales de las SERIES INM suelen ser más negativos que los presentados por las series CUB. Este comportamiento más negativo se reafirma con los valores de icorr mostrados en la figura 48b comprables con los presentados en la figura 49b.



**Figura 48.** Seguimiento electroquímico en probetas con relación a/c 0.3 y condición pos-tratamiento INM para ambos porcentajes de NS. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

De acuerdo a las velocidades de corrosión presentadas por ambas series de probetas (INM y CUB) independientemente de si fueron tratadas o no y de la concentración de NS, en general al término de las últimas mediciones la mayoría de las series se encontraban en estado pasivo.

La única serie que presentó un comportamiento un poco atípico en comparación con el resto fue la serie 0.3 REF CUB. Dicha serie presentó valores de Ecorr más negativos que el resto de las series a partir del día 154, se observa en la figura 49a que en dos mediciones no consecutivas se obtuvieron valores cercanos a los -550mV, sin embargo, en mediciones posteriores el valor de Ecorr rondó entre los -350mV indicando una alta probabilidad de corrosión de la mano de una velocidad de corrosión baja, véase figura 49b.



**Figura 49.** Seguimiento electroquímico en probetas con relación a/c 0.7 y condición pos-tratamiento CUB para ambos porcentajes de NS. a) Potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y b) densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

#### 4.4.6 Perfil de concentración de cloruros

Se decidió realizar el perfil de concentración de cloruros a los 19 ciclos de inmersión-secado, de esta manera se evaluaría la protección física del concreto hacia el acero y a su vez el comportamiento electroquímico de las probetas como consecuencia de la introducción de cloruros.

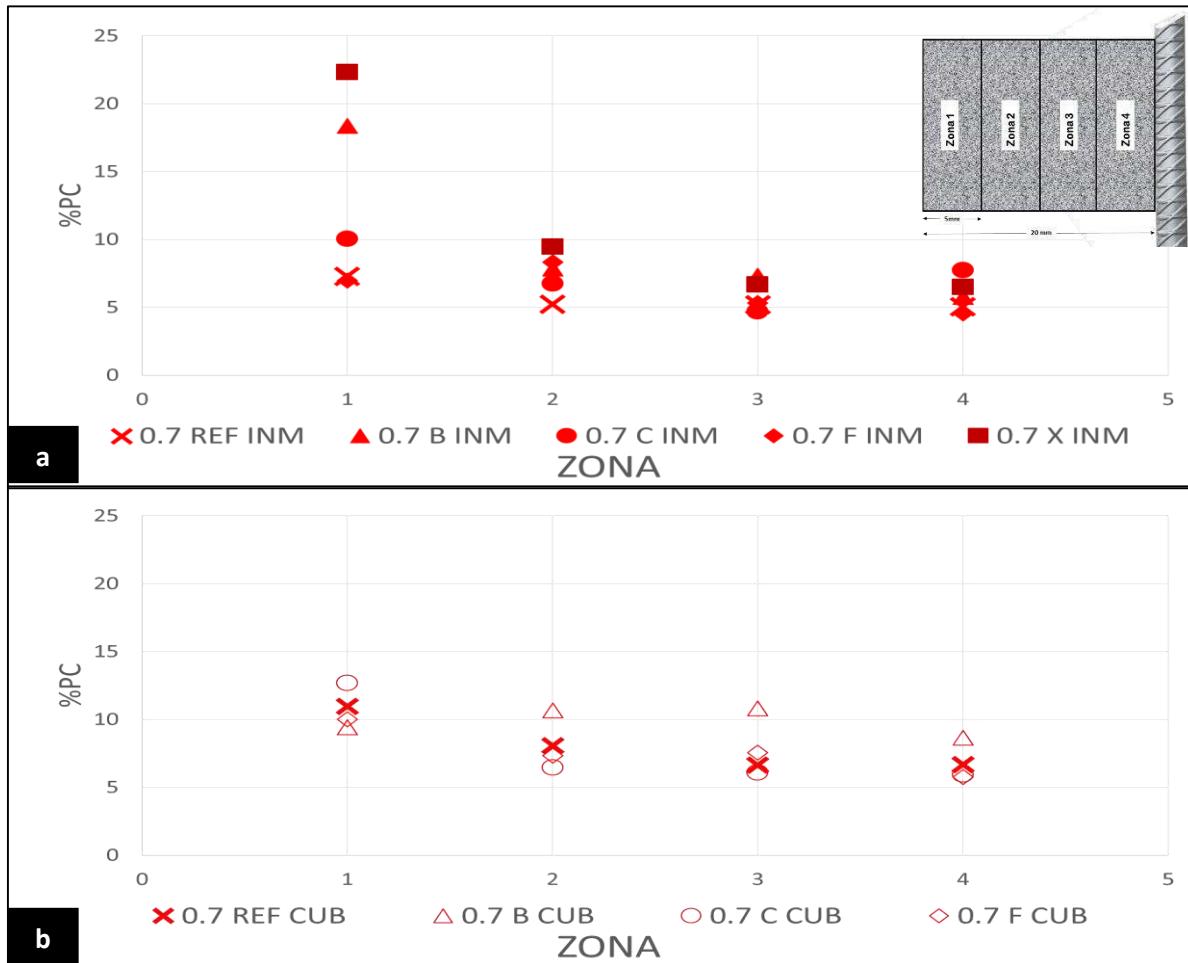
La figura 50, ilustra los perfiles de concentración de cloruros a 19 ciclos de las series con relación a/c de 0.7, condición pos-tratamiento inmersión (50a) y condición pos-tratamiento cubierta (50b).

De primera estancia se observa que la zona 1 de las probetas CUB, se encuentra una concentración de cloruros muy similar, de entre 12.5 y 9% por peso de cemento, mientras en las series INM, un grupo de ellas se encuentran en rangos de entre 10 y 6%, mientras otras se separan de grupos (serie B y X), presentando valores de 18 y 22% respectivamente.

Teniendo en cuenta que la zona 1 es la más próxima a la superficie, y por ende la que permaneció en contacto directo con la solución de NaCl durante los ciclos de deterioro, la cantidad de cloruros esperada era elevada en comparación a las demás zonas, no obstante, en las series 0.7 B INM y 0.7 X INM los valores son sumamente altos, por lo que, pudo existir una alteración en resultado debido a la condición superficial de la muestra.

La zona 2 en ambas condiciones (INM y CUB) presenta porcentajes de concentración similares en el rango de entre 10 y 5%, las series 0.7 B INM y 0.7 X

INM, presentan una disminución de alrededor de 50% de la cantidad de cloruros presentes en la zona anterior.



**Figura 50.** Perfil de concentración e cloruros de probetas con relación a/c 0.7. a) Condición pos-tratamiento INM. b) condición pos-tratamiento CUB.

En el caso de las probetas 0.7 CUB, la zona dos presenta una ligera disminución en los porcentajes de cloruros encontrados, obteniendo valor de entre 8 y 6%, a excepción de la serie 0.7 B CUB donde la cantidad de cloruros es mayor que el registrado en la zona 1.

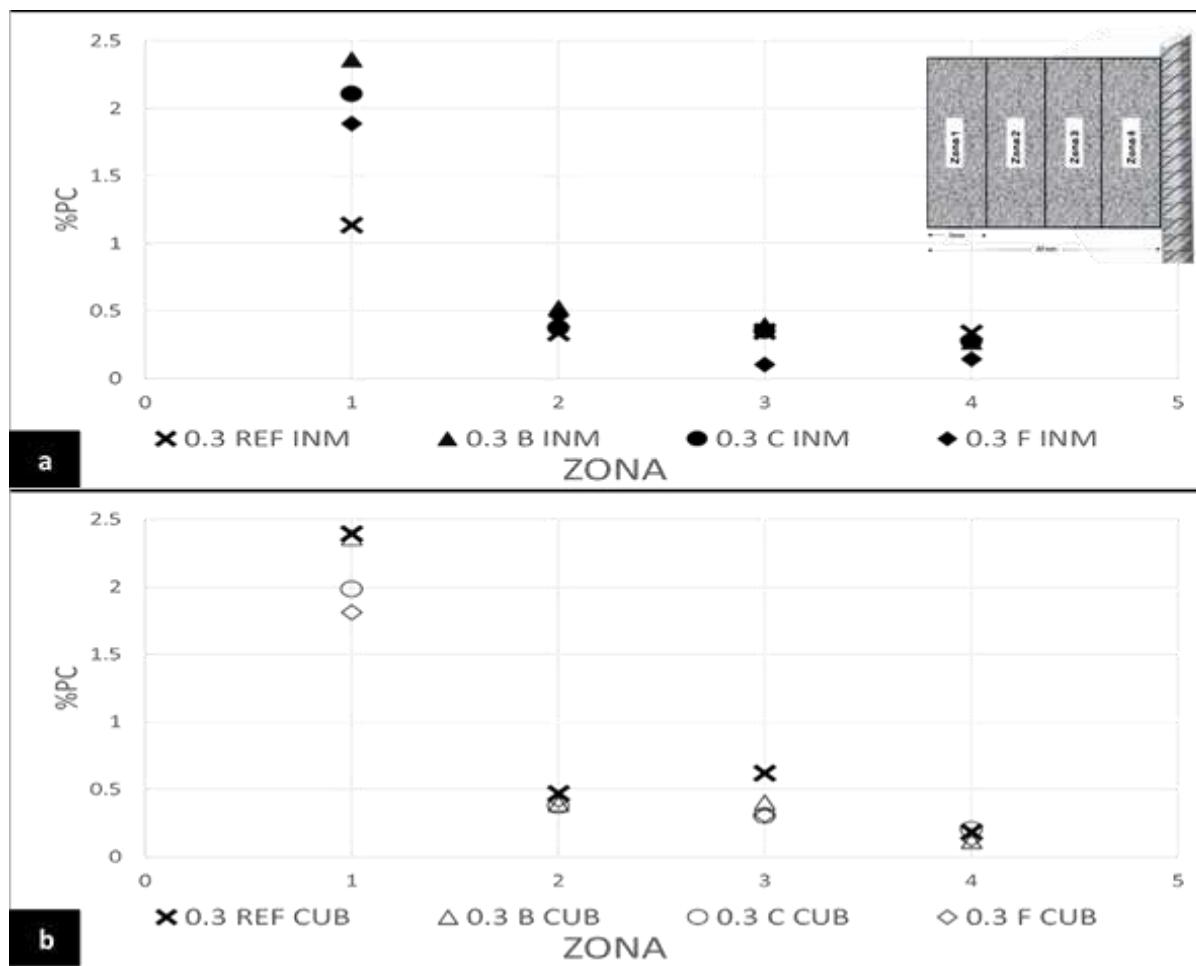
Para la zona 3, se nota una disminución en las probetas INM, haciendo un intervalo más compacto de porcentaje de concentración, siendo la serie 0.7 REF INM la única que presentó un valor prácticamente igual que la zona anterior. Las probetas CUB presentan un intervalo muy similar a la zona 2 con la diferencia en la secuencia en la que aparecieron las series, no obstante la serie 0.7 B CUB obtuvo un ligero aumento en relación a la zona anterior.

En cuestión de importancia e influencia con el deterioro del acero en concreto reforzado, la zona 4 juega un papel sumamente importante ya que la cantidad de cloruros presentes sobre la superficie del acero suele ser un detonante al favorecer la despasivación del mismo. En este sentido, podemos observar que los valores tanto de la serie CUB como la serie INM presentan un intervalo de valores similares, rondando entre 5 y 8% de concentración de cloruros. En ambos casos (INM y CUB) se aprecia que los valores existentes entre la zona 3 y 4 son muy similares entre las series.

No obstante el intervalo de valores de concentración de cloruros presentado por las series 0.3 en la zona 4 es elevado en comparación con trabajos previos en los que se determinaron umbrales de concentración de cloruros [61] [62] en los cuales se reportan valores de cloruros de entre 0.2 y 2% por peso de cemento, (véase figura 51).

Por su parte, la serie REF CUB mostró una tendencia a la inversa que su similar INM, ya que la concentración de cloruros en esta fue la más alta con 2.4% en comparación con las probetas tratadas las cuales presentaron concentración de entre 1.8 y 2.4%.

Las zonas restantes (de la 2 a la 4) se contemplan valores menores a 0.6% independientemente de la condición pos-tratamiento y de los días de duración del tratamiento.



**Figura 51.** Perfil de concentración de cloruros de probetas con relación a/c 0.3. a) Condición pos-tratamiento INM. b) condición pos-tratamiento CUB.

## 4.5 DISCUSIÓN ETAPA 2

En cuestión de resistividad superficial se pudo observar que, las series con relación a/c de 0.7 presentaron valores de entre 8 y 9 KΩ·cm, pero que en promedio a lo largo del seguimiento rondaron entre 5 y 7 KΩ·cm. Por su parte las series con relación a/c 0.3 obtuvieron valores de resistividad promedio de alrededor de 3 veces el valor de los obtenidos por las series de mayor relación a/c.

En este sentido se encuentran similitudes con trabajos previos en los cuales, se tiene bien estudiado que, la disminución de la relación a/c conlleva a un incremento en la resistividad del concreto y por ende a una mejora en las propiedades protectoras del mismo [63] [64].

De igual forma, se logran observar tendencias diferentes en la evolución de la resistividad en ambas relaciones cuando se someten a introducción de cloruros, a manera que se aprecia una relación inversa entre la relación a/c y la resistividad, de tal manera que las series con relación a/c 0.7 tienden a disminuir su valor debido a la introducción de cloruros, generando un electrolito más conductor, tal como ha sido reportado [65] [66]. Estas tendencias tienden a ser más claras en las series que tuvieron una condición pos-tratamiento cubiertas, en las cuales los valores fueron ligeramente más bajos.

Contrario a esto, las series con relación a/c 0.3 experimentaron una ganancia conforme al paso del tiempo contrario a las series con 0.7, esto se atribuye a la progresión en el curado de estas series, ya que debido a que se empleó una relación a/c menor a 0.42, con la cual teóricamente se consigue el 100% de hidratación del

cemento, existió una gran cantidad de cemento anhidro el cual con los ciclos de inmersión-secado logró parcialmente hidratarse y generar productos de hidratación, propiciando un aumento en la resistividad [67] [68].

Se sabe que en la corrosión inducida por cloruros en elementos de concreto reforzado, la resistividad del concreto es un indicador importante sobre la facilidad con la que se podrá presentar la corrosión, ya que este último, debido a su naturaleza porosa toma el rol de un electrolito.

Sin embargo, esta misma propiedad, la cual está directamente influenciada por la relación a/c, influye en la formación de óxidos protectores sobre la superficie del acero (capa pasiva). Dicho comportamiento se ve reflejado en los potenciales obtenidos a edades tempranas en las series con ambas relaciones a/c.

En este sentido, los potenciales presentados por los especímenes con relación agua cemento 0.7, fueron más negativos que los obtenidos por la relación a/c 0.3 y con velocidades de corrosión ligeramente superiores. Lo que se puede traducir en la formación de una película más protectora en las relaciones a/c mayores.

Hablando del seguimiento electroquímico, lo correspondiente a potenciales de corrosión, se pudo constatar una notoria diferencia entre las series con relación a/c 0.3 y 0.7, encontrando que en matrices más densas (0.3) se consiguen potenciales más positivos que en matrices menos densas (0.7) [2] [66] [65], aun durante la etapa de deterioro por penetración de cloruros.

Se hace evidente que en matrices más porosas la condición pos-tratamiento CUB tiene un mayor impacto en cuestión de potenciales de corrosión, sobre todo durante

la etapa de exposición al deterioro, en la que se presentaron potenciales más negativos a edades menores en comparación con las series INM. No obstante, en las series con relación a/c 0.3 este fenómeno fue a la inversa, ya que las series INM presentaron potenciales más negativos que la serie CUB.

Este efecto se pudo deber a lo reportado en [66], donde se explica que cuando se tiene una mayor cantidad de agua en los poros sin que estos lleguen a estar saturados se obtienen velocidades de corrosión más elevadas, tal sería el caso de las series con relación a/c 0.7.

En comparación con los potenciales obtenidos, las velocidades de corrosión suelen tener una influencia directa en la mayoría de los casos, puesto que en las edades en las que se reportaron potenciales consecutivos más negativos a -274 mV, las velocidades de corrosión presentaron un aumento significativo, que en la mayoría de los casos ocasionó un cambio de régimen de estar en un estado pasivo a un estado activo. Este comportamiento tiene similitud con trabajos previos en los cuales se ha observado este mismo fenómeno [2].

En cuestión de penetración de cloruros, las series con relación a/c iguales a 0.7 presentan una cantidad muy elevada en comparación con las relaciones 0.3, esto se hace notar en todas las zonas. La concentración de cloruros obtenidos en la zona 4 para las relaciones a/c 0.7 suele ser muy elevada en relación a los valores reportados en la literatura [69], sin embargo, en la mayoría de los casos estos valores corresponden a cloruros libres, mientras que el valor obtenido en esta investigación por medio de la técnica de FRX corresponde a la cantidad de cloruros totales los cuales involucran la cantidad de cloruros libres y ligados. Aunado a esto,

la concentración de cloruros utilizada (5%) fue elevada en comparación a otros trabajos reportados (véase tabla 4.1).

**Tabla 4.1** Cantidad de cloruros en la zona 4 a 19 ciclos de deterioro

Serie	% Cl a 19 ciclos en la zona 4	Ecorr (mV)	i <sub>corr</sub> ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )
<b>0.3 REF INM</b>	0.34	-355	0.07
<b>0.7 REF INM</b>	5.05	-650	0.84
<b>0.3 B INM</b>	0.27	-162	0.06
<b>0.7 B INM</b>	5.77	-632	4.80
<b>0.3 C INM</b>	0.27	-144	0.07
<b>0.7 C INM</b>	7.73	-535	1.86
<b>0.3 F INM</b>	0.14	-157	0.09
<b>0.7 F INM</b>	4.54	-534	2.01
<b>0.7 X INM</b>	6.48	-733	3.46
<b>0.3 REF CUB</b>	0.18	-375	0.15
<b>0.7 REF CUB</b>	6.65	-690	3.72
<b>0.3 B CUB</b>	0.12	-120	0.05
<b>0.7 B CUB</b>	8.65	-562	4.48
<b>0.3 C CUB</b>	0.2	-100	0.06
<b>0.7 C CUB</b>	5.94	-543	5.73
<b>0.3 F CUB</b>	0.13	-102	0.06
<b>0.7 F CUB</b>	5.77	-563	2.26

Teniendo como punto de comparación los valores de resistividad alcanzados en la etapa 1 con los morteros y la influencia con los días de tratamiento, es pertinente hacer una comparación directa con los concretos elaborados en esta etapa, sin embargo, se hace evidente que el modo de aplicación del tratamiento, las condiciones de aplicación y los elemento en el que se aplicará tienen una influencia directa en la efectividad del mismo, ya que en las probetas de concreto no se encontraron mejoras en relación a las referencias en ambas relaciones a/c y para

ambas condiciones por-tratamiento. Caso contrario a lo ocurrido en las muestras de mortero de la etapa 1. En este mismo sentido, los ciclos de inmersión y secado así como el elevado porcentaje de NaCl pudieron no ser la mejor manera de evaluar las mejoras en las propiedades protectoras del concreto tratado con NS, por lo que la eficiencia del tratamiento se pudo ver mermada en las probetas de concreto.

Por su parte, en el seguimiento electroquímico lo correspondiente a la medición de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  el tratamiento no parece presentar mejoras en el tiempo de despasivación del acero embebido, en algunos casos parece tener un efecto contrario al esperado produciendo tiempos de despasivación menores a la referencia. Sin embargo, el comportamiento tiende a ser muy similar entre las probetas tratadas y la referencia, sin importar el tiempo de tratamiento o la cantidad de NS (véase tabla 4.2).

Esto mismo se ve reflejado en los perfiles de concentración de cloruros, en los cuales se hace evidente que los porcentajes de cloruros son muy similares entre las series con la misma relación a/c.

**Tabla 4.2.** Valores de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  al tiempo de inicio de la corrosión.

Serie	Día	Tiempo de Inicio de la corrosión	
		$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
0.7 REF INM	154	-519	0.25
0.7 B INM	77	-485.5	0.25
0.7 C INM	133	-438	0.37
0.7 F INM	70	-433	0.32
0.7 X INM	133	-631	1.47
0.7 REF CUB	91	-518	0.55
0.7 B CUB	77	-583	0.46
0.7 C CUB	98	-478	0.67
0.7 F CUB	77	-492	0.36
0.7 X CUB	119	-517	0.55
0.7 Y CUB	105	-341	0.41

## CONCLUSIONES

Teniendo como base los resultados obtenidos, se llegó a las siguientes conclusiones:

### ETAPA 1

1. En las muestras de mortero tratadas con NS por 1, 3 y 7 días se observó que a medida que se incrementa el periodo del mismo, la eficiencia del tratamiento aumenta.
2. La zona 1 en las muestras de mortero obtuvo mayores ganancias en resistividad en comparación con la zona 2, aun así, en ambas zonas se logra superar el umbral de  $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ , independientemente de los días de tratamiento.
3. Se hizo evidente que la condición pos-tratamiento de 28 días influyó de manera drástica en la eficiencia del tratamiento en las muestras de mortero, lo cual se observó en los valores de resistividad alcanzados por las probetas INM en comparación con las CUB. Lo cual indica la importancia de la hidratación de la muestra sobre la eficiencia del tratamiento.
4. Se pudo concluir que el tratamiento es más eficiente en condiciones de humectación constante después de su aplicación. Cabe resaltar, que esta condición es poco probable que se genere en una aplicación real, lo cual puede ser una limitante para el tratamiento.

## ETAPA 2

1. A través de las pruebas como: resistencia a la compresión, porosidad accesible al agua, permeabilidad rápida al ion cloruro y resistividad eléctrica a 28 días se pudieron caracterizar las dos mezclas de concreto utilizadas (relación a/c 0.3 y 0.7). con esto se confirmó la existencia de dos escenarios diferentes, una matriz cementante con alta porosidad (0.7) y una más densa (0.3).
2. Las probetas con relación a/c 0.7 que estuvieron en condición pos-tratamiento de inmersión presentaron un comportamiento más negativo que la referencia en cuestión de Ecorr, de igual forma se presentaron velocidades de corrosión más elevadas a edades más tempranas que la referencia, lo cual podría atribuirse a la aplicación del tratamiento a temprana edad. Sin embargo, los perfiles de concentración de cloruros no presentan diferencias significativas en cuestión de concentraciones en la zona 4 entre las probetas tratadas y las probetas de referencia.
3. Las probetas con relación a/c 0.7 condición pos-tratamiento cubiertas, en la mayoría de los casos presentaron una activación en un tiempo de exposición menor que sus similares que estuvieron en una condición pos-tratamiento de inmersión, esto refleja la importancia de la hidratación de los elementos de concreto reforzado en edades tempranas sobre el comportamiento electroquímico del acero embebido cuando se encuentra en ciclos de humectación y secado en una solución rica en cloruro de sodio.

4. Se confirma que la resistividad eléctrica es un parámetro indicativo de la probabilidad de que se presente el fenómeno de la corrosión en elemento de concreto reforzado y que la relación a/c es inversamente proporcional a esta. De igual forma se observó que en los elementos de concreto, un periodo de 28 días no es suficiente para que se presentaran diferencias remarcables en el valor de resistividad superficial entre las probetas con la misma relación a/c en condición de inmersión o cubiertas.
5. La relación a/c juega un papel importante en la velocidad y facilidad con la que los agentes agresivos pueden llegar a la superficie del acero y en esta investigación se hizo evidente, ya que independientemente de la condición pos-tratamiento todas las series con relación a/c 0.3 permanecieron en un estado pasivo, caso contrario con las probetas con relación a/c 0.7.

## **PERSECTIVA DE TRABAJOS FUTUROS**

1. Evaluar distintos métodos de Aplicación del tratamiento con NS en probetas de concreto y evaluar las ganancias de resistividad.
2. Extender el periodo de exposición en ambientes diferentes (INM y CUB), para evaluar la influencia de la condición existente después del curado, sobre la durabilidad de elementos de concreto reforzado expuestos en un ambiente rico en cloruros.
3. Evaluar distintos métodos de protección superficial en elementos de concreto reforzado y su influencia sobre la formación de la capa pasiva del acero embebido.

## REFERENCIAS

- [1] M. Liu, X. Cheng, X. Li, Y. Pan y J. Li, «Effect of Cr on the passive film formation mechanism of steel rebar in saturated calcium hydroxide solution,» *Applied Surface Science* , vol. 389, pp. 1182-1192, 2016.
- [2] J. O. Rivera-Corral, G. Fajardo, G. Arliguie, R. Orozco-Cruz, F. Deby y P. Valdez, «Corrosion behavior of steel reinforcement bars embedded in concrete exposed to chlorides: Effect of surface finish,» *Construction and Building Materials*, vol. 147, pp. 815-826, 2017.
- [3] H. Farzam, G. Bollin, R. Howe y J. Marin, ACI 116 Cement and Concrete Terminology, American Concrete Institute., 2000.
- [4] L. Basheer, J. Kropff y D. Cleland, «Assessment of the durability of concrete from its permeation,» *Construction and Building Materials*, vol. 15, pp. 93-103, 2001.
- [5] X. Shi, N. Xie, K. Fortune y J. Gong, «Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: A overview,» *Construction and Building Materials*, pp. 125-138, 2012.
- [6] S.-P. C. Association, «Proyecto y control de mezclas de concreto,» de *Proyecto y control de mezclas de concreto*, México, Limusa, 1981, p. 9.

- [7] S. Mindes, J. Young y D. Darwin, Concrete 2nd Edition, Englewood Cliffs, NJ: Prentice hall, 2002.
- [8] P. R. Roberge, «Corrosion Basic, An Introduction.,» USA, NACE, National Association of Corrosion Engineers, 1984, pp. 23, 40, 41..
- [9] K. K. Aligizaki, «Pore Structure of Cement-Based Materials. Testing, interpretation and requirements,» New York, NY, Taylor & Francis , 2006, p. 4.
- [10] F. Dullien, Porous Media - Fluid Transport and Pore Structure. 2 Ed, Academic Press, 1992.
- [11] K. Metha y P. Monteiro, «Concreto: Estructura,Propiedades y Materiales,» *Instituto Mexicanodel Cemento y del Concreto A.C.*, pp. 33-40, 1998.
- [12] J. Rouquerol, D. Avnir y C. Fairbridge, «Recommendations for the characterization of porous solids,» *Chemestry, International Union Of Pure And Applied*, vol. 8, nº 66, pp. 1739-1758, 1994.
- [13] L. Espinal, «Porosity and its measurement,» *Material Measurement Laboratory*, pp. 1-9, 2012.
- [14] P. Klobes, K. Meyer y R. Munro, Porosity and specific surface area measurements for solid materials, NIST Recommended Practice Guide., 2006.

- [15] R. Solís y E. Moreno, «Análisis de la porosidad del concreto con agregado calizo,» *Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V*, vol. 21, nº 3, pp. 57-68, 2006.
- [16] R. Chang, Química, McGraw Hill, 2007.
- [17] G. Mays, Durability of concrete structures, Londres: E & FN SPON, 2003.
- [18] P. Castro Borges, Corrosion en estructuras de concreto armado. Teoría, inspección, diagnostico, vida útil y reparaciones, México, D.F: Instituto Mexicano del cemento y del concreto, A.C., 1998.
- [19] F. Pruckner, Corrosion and Protection of Reinforcement, A thesis submitted, University of Viena Faculty of Natural Sciences and Mathematics, 2001.
- [20] A. Del Valle, P. Tezozómoc y M. M, «El Fenomeno De La Corrosion En Estructuras De Concreto Reforzado,» *Secretaría de Comunicaciones y Transportes*, vol. 182, p. 75, 2001.
- [21] M. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1987.
- [22] K. Sagoe-Crentsi, F. Glasser y J. Irvine, «Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy,» *British Corrosion Journal*, vol. 27, nº 2, pp. 113-118, 1992.

- [23] C. Andrade, L. Soler y X. Nóvoa, «Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete,» *Materials Science Forum*, pp. 843-856, 1995.
- [24] C. Andrade, D'Andrea, A. Castillo y M. Castellota, «The use of electrical Resistivity as NDT method for the specification of de durability of reforced concrete,» de *7th International symposium on nondestructive testing in civil engineering*, Francia, 2009.
- [25] C. Andrade, R. D'Andrea y R. Nuria, «Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model,» *Cement & Concrete composition*, nº 47, pp. 41-46, 2014.
- [26] A. Khitab y M. Tausif Arshad, «Nano Construction Materials: Review,» *Material Science*, vol. 38, pp. 181-1899, 2014.
- [27] H. Li, H. Xiao y J. Yaun, *Cement and Concrete Research*, nº 34, p. 435, 2004.
- [28] B. Lomborg, «The skeptical environmentalist: measuring the real state of the world,» *Cambridge University Press*, pp. 512-40, 2001.
- [29] «DURAR ; Manual de inspección, evaluación y diagnostico de corrosión en estructuras de hormigón armado. Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo,» *Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo* , pp. 1-16, 2006.

- [30] L. Singh, S. Karade y S. Bhattacharyya, «Beneficial role of nanosilica in cement based materials-A review,» *Construction and Building Materials*, nº 47, pp. 1069-1077, 2013.
- [31] T. Ji, «Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>,» *Cement and Concrete Research*, vol. 35, nº 10, pp. 1943-1947, 2005.
- [32] K. Lin, W. Chang, D. Lin, H. Luo y M. Tsai, «Effects of nano-SiO<sub>2</sub> and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar,» *Journal of Environmental Management*, vol. 88, nº 4, pp. 708-714, 2008.
- [33] J. Tobón, J. Payá y O. Restrepo, «Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles,» *Construction and Building Materials*, vol. 80, pp. 92-97, 2015.
- [34] X. Pan, Z. Shi, C. Shi, T.-C. Ling y N. Li, «A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms,» *Construction and Building Materials*, vol. 132, pp. 578-690, 2017.
- [35] H. E. Cárdenas y L. Struble, «Electrokinetic Nanoparticle Treatment of Hardened Cement Paste for Reduction of Permeability,» *Journal of Materials in Civil Engineering*, pp. 554-560, 2006.

- [36] K. Kupwade-Patil, H. E. Cardenas y K. Gordon, «Corrosion Mitigation in Reinforced Concrete Beams via Nanoparticle Treatment,» *ACI MATERIALS JOURNAL*, vol. 109, nº 6, pp. 617-626, 2012.
- [37] M. Sánchez, M. Alonso y R. González, «Preliminary attempt of hardened mortar sealing by colloidal nanosilica migration,» *Construction and Building Materials*, vol. 66, pp. 306-312, 2014.
- [38] G. Fajardo, A. Cruz-López, D. Cruz-Moreno y P. Valdez, «Innovative application of silicon nanoparticles (SN): Improvement of the barrier effect in hardened Portland cement-based materials,» *Construction and Building Materials*, vol. 76, pp. 158-167, 2015.
- [39] F. Sandrolini, E. Franzolini y B. Pigino, «Ethyl silicate surface treatment of concrete - Part1: Pozzolanic effect of ethyl Silicate,» *Cement and Concrete Composition*, nº 34, pp. 306-312, 2012.
- [40] B. Pigino, A. Leemann, E. Franzoni y P. Lura, «Ethyl silicate for surface treatment of concrete – Part II: Characteristics,» *Cement & Concrete Composites*, p. 313–321, 2012.
- [41] P. Hou, X. Chen, J. Qian y S. P. Shan, «Effects and mechanisms of surfase of hardened cement-based materials with colloidal nanoSiO<sub>2</sub> and its precursor,» *Construction and Building Materials*, vol. 53, pp. 66-73, 2014.
- [42] P. Hou, X. Cheng y J. Qian, «Characteristics of surface-treatment of nano-SiO<sub>2</sub> on the transport properties of hardened cement pastes ith differnt water-

to.cement ratios,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 26-33, 2015.

[43] L. Hamadou, A. Kadri y N. Benbrahim, «Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy,» *Applied Surface Science*, vol. 252, nº 5, pp. 1510-1519, 2005.

[44] P. Ghods, O. B. Isgor, G. McRae y T. Miller, «The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, nº 1, pp. 2-11, 2009.

[45] J. Williamson y O. B. Isgor, «The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar,» *Corrosion Science*, vol. 106, pp. 82-95, 2016.

[46] D. Brogna, J. Cabrera y J. N. Cornell II, «Guide to Curing Concrete,» de ACI 308R-01, 2008.

[47] D. Koleva, O. Copuroglu, K. v. Breugel y Y. G, «Electrical resistivity and microstructural properties of concrete materials in conditions of current flow,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, p. 731–744, 2008.

- [48] X. Chena y J. Jiang, «A novel low temperature vapor phase hydrolysis method for the production of nano-structured silica materials using silicon tetrachloride,» *Royal society of chemistry*, vol. 4, pp. 8703-8710, 2014.
- [49] A. Elboghdadi, H. M. S. Elkady y H. M, «Effect of nano silica and fiber on properties of concret,» *Internatonal journal of modern trends in engineering*, vol. 02, pp. 207-217, 2015.
- [50] J. R. Dotto, A. De Abreu, D. C. Dal molin y I. L. Müller, «Influence of silica fume addition on concretes pphsical properties and on corrosion behaviour of reinforcement bars,» *Cement & Concrete Composites*, nº 26, pp. 31-39, 2004.
- [51] P. Hou, X. Cheng y P. S. Shan, «Effect an mechanisms of surface treatment of hardened cement-based materials with colloidal nanoSiO<sub>2</sub> and its precursor,» *Construction and Building Materials*, vol. 53, p. 2014, 66-73.
- [52] N. Hani y O. Nawawy, «The effect of different water/binder ratio and nano-silica dosageon the fresh and hardened properties of self-compacting concrete,» *Construction and Building Materials*, nº 165, pp. 504-513, 2018.
- [53] X. Chen y S. Wu, «Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar,» *Construction and Building Materials*, nº 38, pp. 804-812, 2013.
- [54] C. RA y H. KC, «Mercury porosimetry of hardened cement pastes,» *Cement and Concrete Research*, vol. 6, nº 29, pp. 933-943, 1999.

- [55] B. A, «The pore structure of hydrated cementitious compounds of different chemical composition,» *Journal of the American Ceramic Society*, nº 87, pp. 381-387, 1976.
- [56] Z. S, «Hydration of cement and pore structure of concrete cured in tropical environment,» *Cement and Concrete Research*, nº 36, pp. 1457-1463, 2006.
- [57] H. Cardenas y I. Struble, «Electrokinetic Nanoparticle Treatment of Hardened Cement Paste for Reduction of Permeability,» *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 18, pp. 554-560, 2006.
- [58] K. Kupwade-patil, H. E. Cardenas, K. Gordon y L. S. Lee, «Corrosion Mitigation in Reinforced Concrete Beams via Nanoparticle Treatment,» *ACI Materials Journal*, nº 190, pp. 617-626, 2012.
- [59] K. Kupwade-Patil, A New Corrosion Mitigation Strategy Using Nanoscale Pozzolan Deposition, Ruston: Louisiana Tech University, 2007.
- [60] H. Du, S. Du y X. Liu, «Durability performances of concrete with nano-silica,» *Construction and Building Materials*, nº 73, pp. 705-712, 2014.
- [61] F. Barberon, V. Baroghel-Bouny y Z. Hélène, «Interactions between chloride and cement-paste materials,» *Magnetic Resonance Imaging*, pp. 267-272, 2005.
- [62] S. A. Al-Saleh, «Analysis of total chloride content in concrete,» *Case Studies in Construction Materials*, vol. 3, pp. 78-82, 2015.

- [63] A. Ozturk y B. Baradan, «A comparasion study of porosity and compressive strength mathematical models with imagen analysis,» *Computational Materials Science*, vol. 4, pp. 974-979, 2008.
- [64] X. Cheng y S. Wu, «Influence of water-to-cement and curing period on pore structure of cement mortar,» *Construction and Building Materials*, pp. 804-812, 2013.
- [65] C. Andrade, R. Guiliker, R. Polder y M. Raupach, «Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures,» *Materials and Structures*, vol. 36, pp. 461-471, 2003.
- [66] G. Troncónis, C. Andrade y et.al, Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado, España: Red Iberoamericana, DURAR, 2000.
- [67] O. K. Kjellsen, «Heat curing and post-heat curing regimes of high-performance concrete: Influence on microstructure and C-S-H composition,» *Cement and Concrete Research*, vol. 26, pp. 295-307, 1996.
- [68] P. Lura, K. Van Breugel y I. Maruyama, «Effect of curing temperature and type of cement on early-age shrinkage of high-performance concrete,» *Cement and Concrete Research*, vol. 31, nº 12, pp. 1867-1872, 2001.

- [69] U. Angst, B. Elsener y C. K. Larsen, «Critical chloride content in reinforced concrete — A review,» *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 1122-1138, 2009.