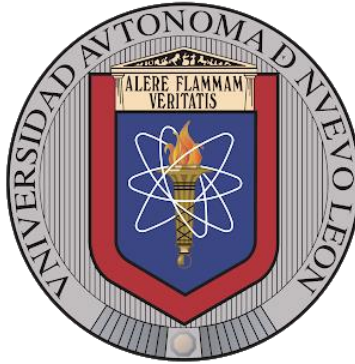


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



TESIS

**EVALUACIÓN DE LA DURABILIDAD DE MORTERO A BASE DE CEMENTO
DE METACAOLÍN-CALIZA ACTIVADO POR ÁLCALIS EXPUESTO A CO₂ Y
CLORUROS**

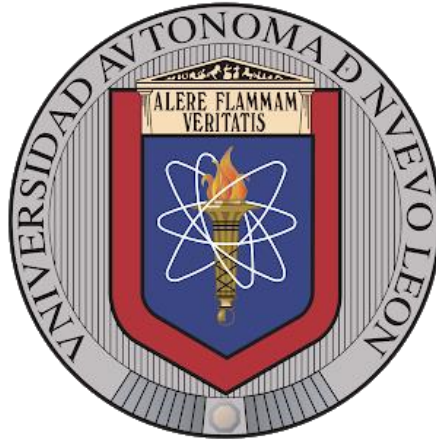
QUE PRESENTA

M.I. FRANCISCO RENÉ VÁZQUEZ LEAL

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



TESIS

**EVALUACIÓN DE LA DURABILIDAD DE MORTERO A BASE DE CEMENTO
DE METACAOLÍN-CALIZA ACTIVADO POR ÁLCALIS EXPUESTO A CO₂ Y
CLORUROS**

presenta

M.I. FRANCISCO RENÉ VÁZQUEZ LEAL
como requisito parcial para obtener el grado de

Doctor En Ingeniería Con Orientación En Materiales De Construcción

DIRECTOR

DR. JOSÉ MANUEL MENDOZA RANGEL

CODIRECTOR

DR. JOSÉ IVÁN ESCALANTE GARCÍA

San Nicolás de los Garza, Nuevo León

diciembre 2021

Dedicatoria

A mi compañera de vida, Nayeli, por creer en mí, ser mi apoyo y fortaleza para salir adelante, impulsarme en todo momento y compartir tu vida conmigo.

A mis papás, Reyna y René, por darme la dicha de ser su hijo, llenarme de amor y apoyarme siempre en todas mis decisiones personales y profesionales.

A mi hermano, cuñada y sobrinos por quererme y apoyarme incondicionalmente.

A mi familia por ser siempre mi refugio, mis consejeros y mi soporte para lograr mis propósitos personales.

Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios la dicha de la vida y la bendición de la familia que tengo.

A mis padres, por ser mi guía, mi fortaleza y ejemplo de vida. Por siempre llenarme de amor y respaldarme en las decisiones que he tomado, alentándome a perseguir mis sueños y lograr mis objetivos.

A mi amada Nayeli por compartir su vida conmigo, creer en mí y apoyarme siempre en lo personal y profesional.

A mi familia que siempre ha creído en mí y me ha dado la fortaleza para seguir adelante.

A mi director de tesis, Dr. José Manuel Mendoza Rangel, por creer en mí y ser esa guía escolar y personal en este proceso. Ha sido un honor haber trabajado con usted y formar una amistad que conservaré toda la vida.

A mi codirector de tesis, Dr. José Iván Escalante García, por creer en mí y ser un ejemplo de vida. Por compartir sus valiosos conocimientos y alentarme siempre a superarme. Ha sido un honor trabajar con usted.

A los profesores, técnicos, auxiliares, personal administrativo del Instituto de Ingeniería Civil de la FIC-UANL que me apoyó en la fase experimental y durante mi estancia, han sido parte fundamental de este trabajo.

A mis compañeros del Instituto de Ingeniería Civil de la FIC-UANL y del Cinvestav Unidad Saltillo, por volverse mis amigos que conservaré por siempre. Gracias por compartir su tiempo, ideas y conocimientos.

A los revisores de este trabajo, gracias por su tiempo y los valiosos comentarios para mejorarlo.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, el Instituto de Ingeniería Civil de la FIC-UANL y el Cinvestav Saltillo por darme la oportunidad y las facilidades para realizar mis estudios de doctorado. Al CONACYT por los recursos otorgados mediante la beca 29072 y el proyecto de ciencia básica 285976.

CONTENIDO

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Lista de figuras.....	vi
Lista de tablas	x
Glosario.....	xi
CAPÍTULO 1 Introducción	1
CAPÍTULO 2 Antecedentes.....	3
2.1 Aspectos asociados con la durabilidad en los MAA	4
2.2 Comportamiento electroquímico de acero embebido en MAA	7
CAPÍTULO 3 Marco teórico	9
3.1 Materiales activados alcalinamente (MAA)	9
3.1.1 Sistemas de MAA	9
3.1.2 Precursores.....	11
3.1.3 Activantes alcalinos	13
3.2 Durabilidad	13
3.2.1 Vida de servicio	14
3.3 Corrosión	17
3.3.1 Pasivación y capa pasiva.....	20
3.3.2 Exposición a cloruros	24
3.3.3 Carbonatación	25
3.4 Pruebas electroquímicas	26
3.4.1 Resistencia a la polarización (Rp).	26
3.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.	27
CAPÍTULO 4 Justificación.....	29
CAPÍTULO 5 Hipótesis y objetivos	30
5.1 Hipótesis	30
5.2 Objetivo General.....	30
5.3 Objetivos específicos	30
CAPÍTULO 6 Metodología experimental	31

6.1	Precusores y materias primas	31
6.1.1	Metacaolin	31
6.1.2	Piedra caliza.....	32
6.1.3	Silicato e hidróxido de sodio	32
6.1.4	Agregado fino (arena).....	33
6.2	Caracterización de precursores	33
6.2.1	Densidad	33
6.2.2	Distribución de tamaño de partícula (DTP).....	33
6.2.3	Composición química – Fluorescencia de rayos X (FRX)	33
6.2.4	Composición mineralógica – Difracción de rayos X (DRX).....	34
6.2.5	Configuración de especímenes	35
6.3	Fabricación de morteros	37
6.3.1	Proporciones de mezcla	37
6.3.2	Preparación de especímenes de mortero y condiciones de curado.	38
6.4	Medios de exposición	40
6.4.1	Carbonatación natural	40
6.4.2	Carbonatación acelerada	42
6.4.3	Exposición a cloruros	42
6.5	Evaluación de morteros y acero.....	43
6.5.1	Técnicas electroquímicas.....	43
6.5.2	Perfiles de cloruros	44
6.5.3	Mediciones de pH	44
CAPÍTULO 7 Resultados y discusión.....		46
7.1	Caracterización de precursores	46
7.1.1	Calcinación de caolín.....	46
7.1.2	Distribución de tamaño de partícula (DTP) de los precursores.	47
7.1.3	Composición química	49
7.1.4	Composición mineralógica	49
7.2	Carbonatación Natural	51
7.2.1	Potencial de corrosión (E_{corr}) y pH.	51
7.2.2	Densidad de corriente (I_{corr}).....	55

7.2.3 Densidad de corriente acumulada ($I_{\text{corr ac}}$).....	58
7.2.4 Resistencia a la Polarización (R_p)	59
7.2.5 Relación entre E_{corr} e I_{corr}	60
7.2.6 Curvas de polarización potenciodinámica	62
7.2.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).	64
7.2.8 Conclusiones del capítulo	73
7.3 Carbonatación acelerada.....	74
7.3.1 Potencial de corrosión (E_{corr})	74
7.3.2 Resistencia a la polarización lineal (R_p)	77
7.3.3 Densidad de corriente (I_{corr}).....	79
7.3.4 Densidad de corriente acumulada ($i_{\text{corr acum}}$)	80
7.3.5 Curvas de polarización	81
7.3.6 Pérdida gravimétrica de acero embebido.....	84
7.3.7 Perfiles de pH	85
7.3.8 Difracción de rayos (DRX).....	89
7.3.9 Microscopia óptica.....	94
7.3.10 Conclusiones del capítulo	100
7.4 Trabajo futuro	101
CAPÍTULO 8 Bibliografía.....	104

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama ternario Ca-Si-Al con proporciones promedio de materiales cementantes (cemento portland y MCS). Imagen tomada de [64].	10
Figura 2. Proceso de síntesis de materiales activados alcalinamente con alto y bajo contenido de Ca. (basado en [65]).	11
Figura 3. Estructuras y fórmulas ideales de a) caolinita, b) illita, c) montmorillonita. Tomado de [66].	12
Figura 4. Esquema de concreto reforzado [71].	14
Figura 5. Nivel de servicio de una estructura [72].	15
Figura 6. Modelo de vida de servicio para el acero de refuerzo [74].	16
Figura 7. Deterioro de una estructura respecto al tiempo [75].	16
Figura 8. Microcelda representada por la gota de Evans [75], b) ilustración de macrocelda formada por una estructura parcialmente sumergida en agua.	18
Figura 9. Proceso de corrosión en las varillas de refuerzo. (a) Varilla pasiva, (b) inicio del proceso de corrosión, (c) agrietamientos por productos de corrosión expansivos, (d) desprendimientos de concreto apreciables en la superficie.	19
Figura 10. Volumen relativo de productos de corrosión [81].	20
Figura 11. Modelo esquemático de la formación de la capa pasiva desde el punto de vista nanoestructural [85].	22
Figura 12. Diagrama de Pourbaix para acero a 25°C [87].	23
Figura 13. Corrosión generalizada y localizada.	23
Figura 14. Esquema de una picadura activa por corrosión de un metal en solución con cloruros.	24
Figura 15. a) Circuito equivalente simple de corrosión. R_p es la resistencia a la polarización, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa, R_s es la resistencia de la solución. b) Circuito donde se incluye el mecanismo de difusión con el elemento de Warburg (W).	28
Figura 16. Diagrama de las 4 etapas de la fase experimental.	31
Figura 17. Protocolo de calcinación de caolín.	32
Figura 18. (a) Configuración de especimen de mortero para pruebas electroquímicas, ET=Electrodo de trabajo, CE= Contraelectrodo, ER=Electrodo de referencia (b) Conexiones en pruebas electroquímicas. Medidas en cm.	36
Figura 19. (a) Especimen prismático para pruebas electroquímicas; (b) celda electroquímica de tres electrodos.	36
Figura 20. Especímenes prismáticos para pruebas microestructurales. Medidas en cm.	37
Figura 21. (a) Varillas de acero después de limpieza química; (b) Varillas de acero preparadas con área de exposición delimitada.	39
Figura 22. Moldes para especímenes prismáticos de mortero.	39

Figura 23. (a) Llenado, (b) protección de moldes de especímenes prismáticos de mortero.	40
Figura 24. Vista aérea de la ubicación del IIC.	41
Figura 25. Especímenes de mortero reforzado expuestos a CO ₂ en ambiente natural.	41
Figura 26. Especímenes de mortero reforzado expuestos a 4% CO ₂ en cámara de carbonatación con humedad relativa 70±10%.	42
Figura 27. Especímenes de mortero en inmersión en agua con NaCl a 3.5%.	43
Figura 28. Especímenes para exposición a CO ₂ y cloruros. Medidas en cm	44
Figura 29. a) Desbaste de especimen de mortero, b) agitación de polvos para obtención de pH.	45
Figura 30. Patrón de DRX de caolín calcinado (MK) a 4, 5, y 6 h a 750° C.	46
Figura 31. Patrones de DRX de CL y MK después del proceso de calcinación a 750° C por 4 h.	47
Figura 32. Distribución de tamaño de partícula de los precursores.	48
Figura 33. Imágenes MEB de precursores a) LS; b) MK.	49
Figura 34. Patrón de difracción de rayos X de MK y LS. Rango 10-70° 2θ.	50
Figura 35. Valores de E _{corr} hasta 300 días de exposición a CO ₂ en ambiente natural, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio.	52
Figura 36. Valores de pH de las mezclas de mortero a 28 días de curado en condiciones de laboratorio.	54
Figura 37. Valores de I _{corr} hasta 300 días de exposición a CO ₂ en ambiente natural, posterior a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. B=26 mV.	56
Figura 38. Valores de V _{corr} hasta 300 días de exposición a CO ₂ en ambiente natural, posterior a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. B=26 mV.	57
Figura 39. Valores de I _{corr} acumulada hasta 300 días de exposición a CO ₂ en ambiente natural, posterior a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. B=52 mV. ...	58
Figura 40. Valores de resistencia a la polarización (R _p) obtenidos hasta 300 días de exposición a CO ₂ en ambiente natural, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. Velocidad de barrido 0.167 mV/s, sobrepotencial ±20 mV.	59
Figura 41. Correlación entre E _{corr} e I _{corr} de las mezclas de mortero hasta 300 días de exposición a CO ₂ en ambiente natural, posteriores a 28 días de curado en condiciones de laboratorio, en seco.	60
Figura 42. Curvas de polarización a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. Velocidad de barrido 0.166 mV/s, sobrepotencial -0.6 V a +0.8 V (Vs E _{OC})	63
Figura 43. Circuito equivalente utilizado para evaluar la respuesta electroquímica.	65
Figura 44. Diagramas de Nyquist de las mezclas M1 100MK0LS-21.46%-23°C y M2 100MK0LS-21.46%-70°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	66
Figura 45. Diagramas de Nyquist de las mezclas M3 40MK60LS-8.58%-23°C y M4 40MK60LS-8.58%-70°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	67
Figura 46. Diagramas de Nyquist de las mezclas M5 70MK30LS-16.91%-23°C y M4 70MK30LS-16.91%-70°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	67

Figura 47. Diagramas de Nyquist de las mezclas M7 100MK0LS-26.84%-23°C y M4 100MK0LS-26.84%-70°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	68
Figura 48. Diagramas de Nyquist de las mezclas M9 40MK60LS-10.74%-23°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	68
Figura 49. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de las mezclas M1 100MK0LS-21.16%-23°C y M2 100MK0LS-21.16%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	69
Figura 50. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de las mezclas M3 40MK60LS-8.58%-23°C y M4 40MK60LS-8.58%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	69
Figura 51. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de las mezclas M5 70MK30LS-16.91%-23°C y M6 70MK30LS-16.91%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	70
Figura 52. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de las mezclas M7 100MK0LS-26.84%-23°C y M4 100MK0LS-26.84%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	70
Figura 53. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de la mezcla M9 100MK0LS-10.74%-23°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	71
Figura 54. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de las mezclas M1 100MK0LS-21.16%-23°C y M2 100MK0LS-21.16%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	71
Figura 55. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de las mezclas M3 40MK60LS-8.58%-23°C y M4 40MK60LS-8.58%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	72
Figura 56. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de las mezclas M5 70MK30LS-16.91%-23°C y M6 70MK30LS-16.91%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	72
Figura 57. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de las mezclas M7 100MK0LS-26.84%-23°C y M4 100MK0LS-26.84%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	73
Figura 58. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de la mezcla M9 40MK60LS-10.74-23°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.	73
Figura 59. Valores de potencial de corrosión (E_{corr}) hasta 180 días de exposición a 4% de CO ₂ en cámara de carbonatación, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio.....	76
Figura 60. Valores de Rp de acero embebido en las mezclas de mortero activado alcalinamente M1 a M10, expuesto hasta 180 días a 4% CO ₂ en cámara de carbonatación, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. Velocidad de barrido 0.167 mV/s, sobrepotencial ±20 mV.....	78
Figura 61. Valores de I_{corr} de acero embebido en las mezclas de mortero activado alcalinamente M1-M10, expuesto hasta 180 días a 4% CO ₂ en cámara de carbonatación,	

posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. Valor de $B=26$ mV/década.....	79
Figura 62. Valores de i_{corr} acumulada de acero embebido en las mezclas de mortero activado alcalinamente M1-M10, expuesto hasta 180 días a 4% CO_2 en cámara de carbonatación, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio.....	81
Figura 63. Curvas de polarización de acero embebido a 28 días de curado en condiciones de laboratorio.....	82
Figura 64. Curvas de polarización de acero embebido a 90 días de exposición a 4% CO_2 en cámara de carbonatación.	83
Figura 65. Curvas de polarización de acero embebido a 180 días de exposición a 4% CO_2 en cámara de carbonatación.	84
Figura 66. Perfil de pH a 2, 4, 6, 8 y 10 mm de profundidad en mortero expuesto 90 días a 4% CO_2	86
Figura 67. Perfil de pH a 2, 4, 6, 8 y 10 mm de profundidad en mortero expuesto 180 días a 4% CO_2	87
Figura 68. Patrón de DRX de mezclas de mortero M1 (100MK0LS-21.46%-23°C) y M2 (100MK0LS-21.46%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO_2 y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.....	91
Figura 69. Patrón de DRX de mezclas de mortero M3 (40MK60LS-8.58%-23°C) y M4 (40MK60LS-8.58%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO_2 y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.....	92
Figura 70. Patrón de DRX de mezclas de mortero M5 (70MK30LS-16.91%-23°C) y M6 (70MK30LS-16.91%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO_2 y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.....	92
Figura 71. Patrón de DRX de mezclas de mortero M7 (100MK0LS-26.84%-23°C) y M8 (100MK0LS-26.84%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO_2 y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.....	93
Figura 72. Patrón de DRX de mezclas de mortero M9 (40MK60LS-10.74%-23°C) y M10 (40MK60LS-10.74%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO_2 y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.....	93
Figura 74. Imágenes de varillas embebidas en MAA-LSMK expuestas durante 180 días a 4% CO_2	96
Figura 75. Imágenes a 5X en microscopio petrográfico de varillas embebidas en mezclas de mortero M1 a M4, expuesto 180 días a 4% CO_2	98
Figura 76. Imágenes a 5X en microscopio petrográfico de varillas embebidas en mezclas de mortero M5 a M8, expuesto 180 días a 4% CO_2	99
Figura 77. Imágenes a 5X en microscopio petrográfico de varillas embebidas en mezclas de mortero M9 y M10, expuesto 180 días a 4% CO_2	100

Lista de tablas

Tabla 1. Proporciones de mezclas de mortero	38
Tabla 2. Composición química de los precursores, expresada en %, obtenida por FRX. ...	49
Tabla 3. Valores de β_a y β_c para el cálculo de la constante B utilizada para obtener la $I_{corr}=B/R_p$	63
Tabla 4. Pérdida de masa de varillas embebidas a 180 días de exposición a 4% CO ₂	84

Glosario

Abreviatura	Definición
CP	Cemento portland
MAA	Materiales activados alcalinamente
GP	Geopolimeros
MK	Metacaolín
LS	Piedra caliza
MAA-LSMK	Materiales con precursores de caliza/metacaolín activados alcalinamente
EAH	Escoria de alto horno
CV	Ceniza volante
HS	Humo de sílice
TE	Técnicas electroquímicas
Rp	Resistencia a la polarización lineal
E_{corr}	Potencial de media celda
I_{corr}	Densidad de corriente
ECS	Electrodo de calomel saturado
EIE	Espectroscopía de impedancia electroquímica
FRX	Fluorescencia de rayos X
DRX	Difracción de rayos X
ATG/ATD	Análisis termogravimétrico/análisis térmico diferencial
MEB	Microscopía electrónica de barrido
DTP	Distribución de tamaño de partícula

CAPÍTULO 1 Introducción

Históricamente los materiales cementantes han evolucionado hasta el cemento portland utilizado en la actualidad. La Asociación Mundial del Cemento reporta que se han hallado indicios de un camino hecho con materiales a base de piedra caliza calcinada y arcilla de hace 12,000 años en lo que hoy es Turquía. Otras construcciones con compuestos cementantes aún permanecen en forma de vestigios como las pirámides egipcias, la Muralla China y el Coliseo Romano, por mencionar algunos. La innovación tecnológica ha permitido desarrollar materiales cementantes con mejores características mecánicas, químicas y de durabilidad.

El crecimiento demográfico a nivel mundial en las últimas décadas ha incrementado la demanda de infraestructura para satisfacer las necesidades de la sociedad aumentando la construcción de viviendas, escuelas, hospitales, vías de comunicación, plazas comerciales, entre otras edificaciones. El principal material utilizado para la construcción de dicha infraestructura a nivel mundial es el concreto, el cual es una mezcla de al menos 4 materiales: agregado grueso (grava), agregado fino (arena), agua y cemento portland que se usa como aglutinante. Cuando el concreto se combina con acero, llamado concreto reforzado, se aprovechan las propiedades de resistencia a la compresión del concreto y a la tensión del acero.

Sin embargo, la producción de cemento portland aporta entre el 5-8% del CO₂ antropogénico [1], aunado a la quema de combustibles fósiles como fuente de energía para los principales procesos de su producción, que representa alrededor del 40% de la contribución de emisiones de CO₂ al ambiente [1]. Se estima que en 2018 la producción de cemento a nivel mundial fue de ~ 4,400 millones de toneladas, con una producción de CO₂ de alrededor de 817 kg de CO₂ por cada tonelada de clínker producido[2,3].

Lo expuesto anteriormente ha evidenciado la necesidad de ofrecer materiales alternativos al cemento portland con menor impacto ambiental, buscando reducir las emisiones de CO₂, con una menor huella de carbono, y que cumplan con las características similares del cemento portland como alta disponibilidad a nivel mundial y que cuenten con propiedades mecánicas, químicas, microestructurales y de durabilidad similares al concreto

convencional elaborado a base de cemento portland. Como respuesta a dicha necesidad se han desarrollado investigaciones desde hace al menos 5 décadas desde dos perspectivas, principalmente: haciendo uso de procesos de manufactura con menor impacto ambiental; y mediante el uso de materiales cementantes suplementarios al cemento portland (MCS) y minerales de abundancia en la naturaleza. De acuerdo con lo último mencionado, se ha impulsado el uso de materiales activados alcalinamente (MAA) y polímeros inorgánicos, utilizando como precursores materiales de aluminosilicato con diferentes contenidos de Ca, aprovechando algunos desechos industriales como: escoria de alto horno, ceniza volante, humo de sílice, arcillas calcinadas, entre otros. Estudios más recientes han utilizado piedra caliza pulverizada como cementante o en combinación con otras puzolanas para elaborar MAA.

Los precursores utilizados como sustitución del cemento portland deben tener propiedades físicas, químicas y de durabilidad similares a la que se obtienen en una mezcla de concreto convencional. Una característica de durabilidad del concreto reforzado a base de CP reside en las condiciones de alcalinidad ($\text{pH} > 12$) necesarias para promover la formación de una capa superficial en el acero embebido que lo mantiene en estado de pasivación, restringiendo la reacción de los iones metálicos con la solución de poro para la formación de productos de corrosión. Dicha capa ha sido reportada como un sistema de doble capa [4,5]: una interna, compacta y protectora, con espesores de 2-5 nm con productos similares a magnetita (Fe_3O_4); y una externa, no protectora, con espesores de 10-15 nm con productos del tipo Fe_2O_3 [6]. La formación, composición, y estabilización de la capa pasiva estará influenciada por la composición química del metal y de los precursores, el estado superficial del acero [7], la concentración de iones del electrolito [8], condiciones de temperatura [9], condiciones de pH [10], entre otros.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la durabilidad del mortero reforzado a base de cemento de metacaolin con hasta 60% de piedra caliza activado alcalinamente con curado en condiciones de laboratorio a 23°C y acelerada a 70°C por 24 h. Se evidenció la pasivación del acero embebido utilizando técnicas electroquímicas de corriente directa y alterna; y la caracterización microestructural del mortero con pruebas de pH, análisis térmicos, perfiles

de cloruros y CO₂. Se evaluaron tres ambientes de exposición para el mortero reforzado: carbonatación natural, carbonatación acelerada y cloruros.

CAPÍTULO 2 Antecedentes

La necesidad de ofrecer materiales de construcción alternativos al cemento portland con bajo o nulo contenido de clinker ha acelerado el desarrollo de materiales activados alcalinamente (MAA) y geopolímeros (GP). Estos últimos además han sido aplicados comercialmente en otras aplicaciones, por ejemplo: pinturas, recubrimientos, materiales fotoluminiscentes, material antibacterial para su uso en hospitales, paneles contrafuego, calzadas de puentes peatonales, paneles ornamentales para espacios interiores, entre otros. Algunas obras construidas con MAA y GP son el Instituto de Cambio Global (GCI, por sus siglas en inglés) de la Universidad de Queensland (2013); y las pistas de aterrizaje del “Toowoomba Wellcamp Airport” hechas en 2014 por la compañía Wagner con su producto “Earth Friendly Concrete (EFC)” a base de escoria granulada de alto horno/ceniza volante. Algunas compañías como Uretec han utilizado los geopolímeros como materiales de reparación: el caso de la nivelación de vías de rodaje de grúas en Terminal Portuaria Rio de la Plata, Argentina, con geopolímeros expandibles que alcanzan un fraguado al 94% en 15 minutos.

A nivel de investigación en los MAA y GP el trabajo se ha centrado en la obtención de matrices cementantes con propiedades comparables con los materiales base cemento portland (CP) convencionales, aportando conocimiento sobre los mecanismos de reacción, composición y estructura de los productos de reacción formados, microestructura de las matrices cementantes, propiedades físicas y químicas, entre otros. Sin embargo, la durabilidad es una característica ingenieril importante para asegurar el funcionamiento de los materiales de construcción durante su vida de servicio.

Los MAA con nulo contenido de clinker han demostrado desarrollar matrices cementantes densas conformadas por productos de reacción insolubles estables, con propiedades mecánicas comparables con el concreto convencional [11–17] utilizando

principalmente precursores de EAH, CV, HS. El inconveniente de los precursores basados en subproductos de la industria carboeléctrica es la tendencia a disminuir su producción en un mediano plazo. En países de la Unión Europea se han propuesto eliminar por completo las plantas a base de carbón: Alemania para 2038, Reino Unido e Italia para 2025 y Francia en 2021.

Como alternativa a esta problemática se han realizado investigaciones utilizando arcillas calcinadas como precursor [18,19] y más recientemente se ha reportado la combinación de metacaolín con hasta 60% de piedra caliza [20,21] y el uso de piedra caliza como único precursor, alcanzando una resistencia a la compresión de 20-30 MPa a 28 días de curado [22,23]. El uso de piedra caliza (LS) como precursor con tamaño menor a 100 μm en sustitución de metacaolín (MC) en pasta y morteros activados alcalinamente ha tenido resultados prometedores. Escalante y Pérez [24–27], han realizado estudios estadísticos para optimizar la mezcla MC/LS, reportando resistencias mecánicas de 40-60 MPa a 28 días de curado con contenidos de hasta 80% de LS y reducciones del 42% de silicato de sodio y 78% de NaOH respecto a las mezclas de 100% MC. La matriz cementante está compuesta principalmente por aluminosilicato de sodio hidratado N-A-S-H, y una variación de N-(C)-A-S-H con estructura tridimensional; zeolitas y aluminosilicato de calcio (C-A-S-H) como fases secundarias [27]. Por otro lado, se ha demostrado que los procesos para obtener los precursores utilizados en los MAA son de igual o menor consumo energético, con menor impacto ambiental y pueden ajustarse a la infraestructura existente para la fabricación de CP [28–32].

2.1 Aspectos asociados con la durabilidad en los MAA

La durabilidad es una de las áreas de oportunidad más grande para los MAA y GP, ya que su uso se proyecta para muchos años, dependiendo del tipo de obra que se construya. La mayoría de los estudios de durabilidad y caracterización ingenieril de MAA y GP se enfocan en propiedades físicas y químicas de la matriz cementante como resistencia a la compresión [33–35], resistencia a la flexión [36–38], resistencia a la abrasión [39], porosidad [40,41], alcalinidad [42–44], exposición a altas temperaturas [13]. La escasa disponibilidad de estudios de durabilidad a largo plazo de los MAA y GP limita su fiabilidad para ser

utilizado como material de construcción aplicable en edificación, vivienda, pavimentos, acabados, y aplicaciones especiales como impresión 3D, materiales de alto y ultra alto comportamiento, etc.

Cuando se utilizan los MAA para elaborar concreto reforzado es necesario asegurar la durabilidad a largo plazo de la matriz cementante y el acero embebido durante la vida de servicio proyectada. El concreto convencional brinda protección física al acero de refuerzo fungiendo como una barrera entre el medio ambiente y el acero. Por otro lado, lo protege químicamente ya que su naturaleza alcalina ($\text{pH} \sim 12.5$) permite la formación de una capa adsorbida llamada capa pasiva, la cuál es estable e insoluble en valores de $\text{pH} > 10$. En materiales a base de cemento portland, la alcalinidad proviene de la portlandita $-\text{Ca}(\text{OH})_2$ - la cuál es un producto de hidratación secundario; y por la liberación de iones sodio y potasio del clinker en la solución de poro [45]. En los MAA de bajo contenido de Ca, como el caso del MC, la alcalinidad proviene del activador alcalino (NaOH , Na_2SiO_3), con una concentración alta al inicio del mezclado, que disminuye a medida que genera la disolución de los precursores.

La durabilidad del concreto reforzado dependerá de las condiciones del medio al que esté expuesto. En ambientes marinos o donde se utilizan sales de deshielo, los iones Cl^- ingresan a través de la red de poros hasta concentrarse en la interfase acero-matriz cementante en cantidades suficientes (umbral de cloruros) para generar un -daño localizado- en la capa pasiva e iniciar la corrosión [46]. En ambientes industriales, el CO_2 se difunde en la red de poros en forma de ácido carbónico (H_2CO_3) y reacciona con los iones disueltos del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la formación de CaCO_3 [47] que disminuye el pH de la matriz cementante hasta valores de ~ 9 y desestabiliza la capa pasiva de manera generalizada, de acuerdo con los diagramas de Pourbaix [48]. En este aspecto, una forma efectiva de evaluar la interfase acero-matriz cementante, donde se encuentra la capa pasiva, es mediante técnicas electroquímicas (TE) que permitan analizar la respuesta del acero y caracterizar el estado actual, e incluso realizar proyecciones mediante modelos de predicción de vida útil probabilísticos o deterministas. Algunos autores han utilizado TE para evaluar la respuesta del acero embebido en MAA y GP, encontrando que los parámetros indicados en la normativa actual para materiales a base de cemento portland discrepan de los datos experimentales y análisis visuales, principalmente

cuando se utiliza escoria de alto horno (EAH) como precursor. En algunos estudios han realizado pruebas de durabilidad en MAA con precursores de EAH, CV expuestos en agentes agresivos como cloruros [49], sulfatos [50,51], dióxido de carbono [52,53] relacionando indirectamente propiedades mecánicas de la matriz cementante con la capacidad para resistir el ataque de diferentes medios de exposición.

En el caso de la exposición a CO₂, la mayoría de los estudios se han realizado en ambientes acelerados, sin embargo, se ha reportado que la susceptibilidad a carbonatarse de la matriz cementante aumenta respecto a una exposición a CO₂ natural, imposibilitando la correlación entre ambas condiciones y dificultando predecir correctamente su vida de servicio a corto y mediano plazo [52]. Pouhet y Cyr [54] encontraron que en condiciones naturales los geopolímeros a base de metacaolín expuestos hasta 365 días permanecieron en valores de pH > 10, mientras que en un ambiente acelerado a una concentración del 50% CO₂ la carbonatación se alcanzó a los 14 días, debido al cambio en la fase de equilibrio de carbonato. Este cambio genera cambios en los productos de carbonatación formados, que difieren con los encontrados en la exposición natural. Kirubajiny et.al. [55] analizaron muestras de concreto extraídas de dos vigas expuestas a carbonatación natural durante 8 años, realizadas con 75%CV/EAH, con silicato de sodio adicional (tipo 1) y 70%CV/30%EAH (tipo 2), respectivamente. Reportaron la relación directa de la susceptibilidad a carbonatación con la cantidad de activador alcalino de la mezcla. La mezcla tipo 1 tuvo un rango de pH 10.07-11.25 desde la superficie hasta 50 mm de profundidad; la mezcla tipo 2 con rango de pH 9.68-11.38 desde la superficie hasta 50 mm de profundidad. La diferencia en la susceptibilidad a carbonatación relaciona directamente el volumen de vacíos, porosidad y diámetro de poros con la cantidad de activador alcalino en las mezclas. En concordancia con otros autores, mencionaron la baja fiabilidad del uso del indicador colorimétrico de fenolftaleína para identificar claramente el perfil de carbonatación debido a la formación de Na₂CO₃ en los geopolímeros, en comparación con el CaCO₃ a los materiales base cemento portland. Robayo-Salazar et.al. [56] fabricaron concretos MMA a base de puzolanas naturales/EAH donde utilizaron el indicador de fenolftaleína como indicador colorimétrico del perfil de carbonatación midiendo el pH de 0-19.1 mm y de 19.1-38.1 mm de profundidad en especímenes cilíndricos. Los valores de pH fueron 10.7 y 11.2 a las 32 semanas; 10.5 y 9.6 a las 72 semanas de exposición a 1% de CO₂ para los MAA y de cemento portland,

respectivamente. Comentaron que, aunque los MAA alcanzaron un valor menor de pH se mantuvieron en un rango más estable respecto los de CP; reportaron también la presencia de productos de carbonatación en los MAA del tipo natrón y nahcolita mediante DRX.

2.2 Comportamiento electroquímico de acero embebido en MAA

Babae et.al. [57] investigaron el efecto de la carbonatación natural y acelerada de geopolimeros a base de CV baja en Ca en la caída de pH y pasividad del acero de refuerzo. Mediante DRX reportaron la existencia de natrón ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y nahcolita (Na_2CO_3) como productos de carbonatación. En el espesor de recubrimiento (15 mm) los valores de pH se mantuvieron arriba de 10.5 y 10.0 para carbonatación natural y acelerada, respectivamente. Los valores de pH y los parámetros electroquímicos (E_{corr} , R_p) concuerdan en la pasivación del acero, de acuerdo con los criterios de evaluación actuales para materiales a base de cemento portland.

Provis et.al. [58] realizaron un estudio donde se utilizó EAH como precursor. Indicaron que en soluciones altamente alcalinas que contienen azufre (2-3% de contenido de SO_3 de la EAH), la coexistencia de HS^- y OH^- generan la formación de mackinawita como compuesto adicional a una película pasiva de óxidos de hierro (sulfuro de hierro, Fe_{1+x}S). Esta reacción de oxido-reducción adicional a la del Fe, lleva el potencial de media celda hacia valores negativos alrededor de -600 mV, Vs ECS, considerados de “activación” ($E_{\text{corr}} > 410$ mV, Vs ECS), donde la probabilidad de corrosión es alta. Incluso al ser expuestas a cloruros, los valores electroquímicos se situaron en zonas de corrosión alta y muy alta. Sin embargo, al finalizar el tiempo de estudio, algunas varillas fueron extraídas y no se apreció daño aparente, contradictorio a los valores experimentales [59]. Babae y Castel [60] realizaron concretos a base de EAH y CV tipo F activados alcalinamente. Concluyeron que hasta 336 días de exposición a cloruros en ciclos de humedecido y secado, los especímenes no presentaron daño por corrosión, con valores de E_{corr} e I_{corr} en los mismos rangos de daño que un concreto convencional a base de cemento portland. Sin embargo, propusieron unos valores de la constante de proporcionalidad B utilizada en la fórmula de Stern&Geary $i_{\text{corr}}=B/R_p$ diferentes a las establecidas para estado pasivo ($13 < B < 20$) y activo ($45 < B < 58$), diferentes a $B=52$ y 26 , respectivamente. Gunasekara et.al. [61] reportaron que geopolimeros a base de ceniza volante (CV) de diferente composición química, expuestos a 540 días en cloruros, tienen valores de E_{corr} comparables con materiales a base de CP, observando que el acero

embebido no presenta corrosión evidente, aun cuando los valores de densidad de corriente (I_{corr}) se sitúan en el rango de corrosión alta.

La limitación en los estudios del comportamiento electroquímico del acero embebido y las discrepancias que se presentan entre los diferentes estudios permiten elucidar la necesidad de generar más conocimiento acerca del comportamiento electroquímico del acero embebido en matrices cementantes a base de precursores de metacaolín/caliza activados alcalinamente, para ampliar la caracterización realizada previamente [24,25,27] y proponer parámetros específicos de deterioro mediante técnicas electroquímicas aplicables en el ámbito ingenieril.

En este trabajo se analizó el comportamiento electroquímico del acero embebido en morteros a base de precursores de metacaolín y piedra caliza activados alcalinamente, con contenido de hasta 60% de caliza, concentración de Na entre 8.58 y 26.84, relación a/c entre 0.37 y 0.63 y dos condiciones de curado: condiciones de laboratorio por 24 h, y acelerada a 70°C por 24 h, aportando una propuesta novedosa de material de construcción.

CAPÍTULO 3 Marco teórico

3.1 Materiales activados alcalinamente (MAA)

3.1.1 Sistemas de MAA

Los materiales activados alcalinamente son los materiales formados como resultado del ataque alcalino (generalmente Na o K) a un precursor aluminosilicato amorfo o vitreo[62]. Los precursores se dividen, principalmente, en alto y bajo contenido de Ca, con las siguientes características:

1) Sistema (Na, K) O_2 -CaO- Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O : con precursores de alto contenido de Ca, como escoria de alto horno. El principal producto de reacción en un silicoaluminato de calcio hidratado (C-A-S-H, por sus siglas en inglés). El precursor más utilizado de este grupo es la escoria de alto horno.

2) Sistema (Na, K) O_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O : con precursores de bajo contenido de Ca, como metacaolin, ceniza volante tipo F, humo de sílice. El principal producto de reacción es un silicoaluminato de sodio hidratado (N-A-S-H, por sus siglas en inglés). En esta división podemos encontrar los polímeros inorgánicos o geopolímeros. Término acuñado por Davidovits [63] para materiales resultado de la activación alcalina de un precursor silicoaluminato con bajo contenido de Ca con una composición similar a las zeolitas, aunque con estructura amorfa. Estos materiales están formados por unidades tetraédricas que se unen alternativamente al precursor polimérico compartiendo átomos de oxígeno. Tienen una nomenclatura química, propuesta por Davidovits, con el término poli(sialato) donde sialato es una abreviatura de silico-oxo-aluminato [63].

Adicional a estos sistemas se puede formar uno por la combinación de los dos anteriores, con la presencia de productos de reacción tipo C-S-H como en materiales base cemento portland, C-A-S-H, N-A-S-H y algunos productos más complejos como (N,C)-A-S-H[62]. En la Figura 1 se muestra un diagrama ternario Ca-Si-Al que muestra la composición promedio de los principales precursores utilizados como materiales cementantes suplementarios (MCS), incluyendo los utilizando para fabricar MAA. También

se puede identificar las proporciones aproximadas para que se obtengan los diferentes productos de hidratación (C-S-H) y de reacción cuando se trata de MAA (C-A-S-H).

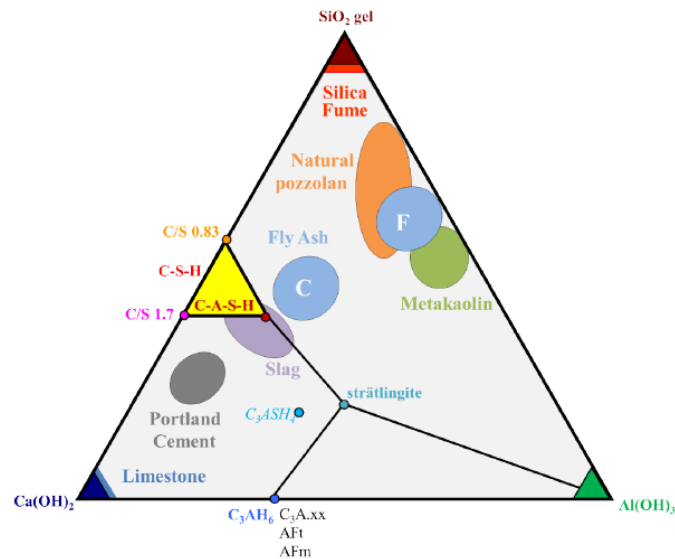


Figura 1. Diagrama ternario Ca-Si-Al con proporciones promedio de materiales cementantes (cemento portland y MCS). Imagen tomada de [64].

En la Figura 1 se identifican los precursores alternativos al cemento portland más utilizados, omitiendo algunos con presencia regional, como la ceniza de bagazo de caña de azúcar, y los productos de reacción formados en su matriz cementante.

El mecanismo de formación para los productos de reacción en MAA y geopolímeros se ha establecido como de disolución-precipitación. El activante alcalino propicia la disolución del precursor en la solución de poros. Se continúa con el reordenamiento de las especies disueltas y el proceso de gelación. Finalmente se realiza un reordenamiento del gel previamente formado y la cristalización para obtener los productos de reacción finales de acuerdo con el precursor utilizado. En la Figura 2 se muestra de manera resumida el proceso de síntesis de un material activado alcalinamente, considerando precursores con alto y bajo contenido de Ca.

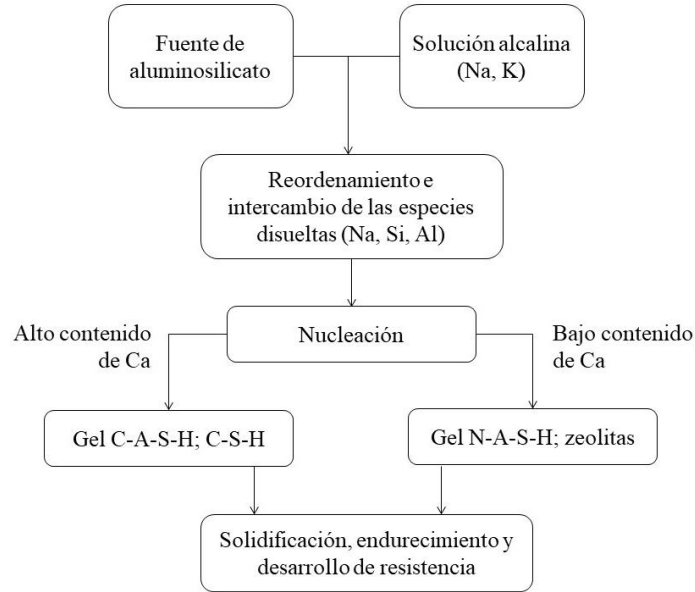


Figura 2. Proceso de síntesis de materiales activados alcalinamente con alto y bajo contenido de Ca. (basado en [65])

3.1.2 Precursores

3.1.2.1 Metacaolin

Es una puzolana natural con fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ que se obtiene al calcinar caolín. El caolín consta de capas alternadas de sílice y alúmina en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente. El 40-70% del caolín está constituido por la caolinita, que es el termino mineralógico para un disilicato de aluminio hidratado $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$, ver Figura 3. El caolín también puede incluir cuarzo, muscovita, rutila, anatasa, entre otros compuestos cristalinos.

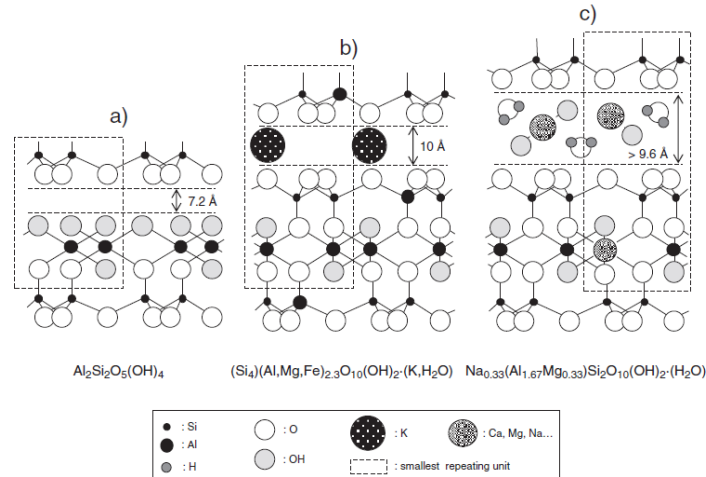
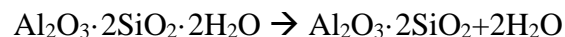


Figura 3. Estructuras y fórmulas ideales de a) caolinita, b) illita, c) montmorillonita. Tomado de [66].

El proceso para lograr un material útil como precursor es la deshidroxilación, que se logra en rangos entre 650-900° C [67], rompiendo la estructura del caolín haciendo que las capas de alúmina y de sílice se retraigan y pierdan su orden de largo alcance, resultando en una fase amorfa. Se ha encontrado que el rango óptimo de calcinación del caolín es de 650-800°C, donde ya se han perdido los grupos estructurales de OH y las escamas de caolinita alcanzaron una mayor deformación y son condensadas. En el metacaolín, la red Si-O permanece en gran medida intacta y la red Al-O se reorganiza. Mientras que el caolín tiene una estructura cristalina, el metacaolín tiene una estructura muy desordenada y ofrece buenas propiedades como aditivo mineral, puzolana, y para uso en combinación con una solución alcalina en materiales geopoliméricos [68].

El metacaolín obtenido de la calcinación del caolín es un aluminosilicato amorfo altamente reactivo, con una composición mayoritaria de SiO₂ (40-70%) y Al₂O₃ (20-35%), y algunas minoritarias de Fe₂O₃ y TiO₂ [62]. Por encima de los 900° C (~925°C), el metacaolín se recristaliza, perdiendo su reactividad. Alrededor de los 1400°C se genera mulita. Las dos últimas fases son de muy baja reactividad, además de ser necesitar un alto consumo energético para alcanzar la temperatura de calcinación [18]. La reacción de calcinación del caolín, para obtener metacaolín es del tipo:



3.1.2.2 Carbonato de calcio (piedra caliza).

La caliza es una roca sedimentaria que se encuentra distribuida en la corteza terrestre, compuesta principalmente por CaCO_3 , como mineral calcita, por al menos el 50% de su peso. Puede contener partículas de cuarzo, feldespato, minerales de arcilla, pirita, siderita, entre otros. Su origen se encuentra principalmente en el medio marino y en las cuevas. Para el primero, comúnmente en aguas marinas claras, cálidas y poco profundas. Suele ser una roca sedimentaria orgánica que se forma a partir de la acumulación de conchas, corales, algas y desechos fecales. También por la precipitación de carbonato de calcio del agua de un lago o del océano (<https://geology.com/rocks/limestone.shtml>). En las cuevas se forma por evaporación, cuando las gotas de agua se filtran a través de las fracturas en el techo y se evapora antes de caer al suelo de la cueva. Al evaporarse el agua, se puede acumular el carbonato de calcio en el techo, dando lugar a las estalactitas).

3.1.3 Activantes alcalinos

Son los encargados del ataque alcalino que disuelve a los precursores, para la subsecuente formación de productos de reacción insolubles. Generalmente son sales de álcalis e hidróxidos alcalinos, clasificados en seis grupos principales: hidróxidos alcalinos (MOH), sales de ácidos débiles (M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF), silicatos ($\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), aluminatos ($\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$), aluminosilicatos ($\text{M}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot (2-6)\text{SiO}_2$), sales de ácidos fuertes (M_2SO_4) [14]. Los activantes alcalinos más utilizados Na y K, como silicato e hidróxido.

3.2 Durabilidad

De acuerdo con Mendoza y Borges [69], la durabilidad se define como “la capacidad de un material de construcción, elemento o estructura de concreto de resistir las acciones físicas, químicas, biológicas y ambientales vinculadas al efecto del cambio climático global con su entorno durante un tiempo determinado previsto desde el proyecto, manteniendo su serviceabilidad y conservando su forma original, propiedades mecánicas y condiciones de servicio”. Para que un concreto se considere durable debe resistir la acción del ambiente que tiende a deteriorarlo prematuramente sin necesidad de requerir un esfuerzo excesivo para darle mantenimiento [70]. La durabilidad del concreto reforzado está relacionada con las

características que aportan el concreto y el acero, formando un material capaz de soportar esfuerzos de tensión y compresión para distintos usos en la construcción.

El concreto brinda protección física y química al acero de refuerzo (ver Figura 4). De forma física, siendo una barrera suficientemente grande (espesor de recubrimiento) entre el acero y el medio ambiente, ya que la baja permeabilidad del material limita el ingreso de agentes agresivos (CO_2 , Cl^- , SO_3); y química, propiciando la formación de una capa de óxidos superficial en el acero, por la alta alcalinidad ($\text{pH} > 12$) de la matriz cementante. En el caso del concreto, las características físicas y químicas deseables para que sea durable son, entre otras: baja porosidad, alta impermeabilidad, ductilidad, resistencia a la compresión, resistencia a la flexión, estabilidad volumétrica, alta alcalinidad. Esta última brinda las condiciones para que el acero de refuerzo embebido en concreto mantenga sus propiedades de pasivación, manteniendo su durabilidad.

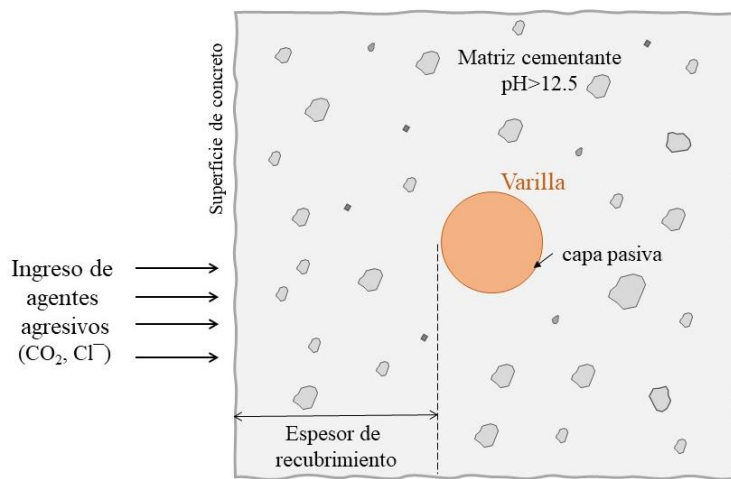


Figura 4. Esquema de concreto reforzado [71].

3.2.1 Vida de servicio

La vida de servicio de una estructura se puede evaluar con enfoque en los materiales que la conforman o el nivel de servicio que ofrece. Con un correcto programa de conservación carretero se consideran intervenciones a nivel preventivo, correctivo, reparación y/o reconstrucción parcial o total de la estructura, con un costo mayor para llegar nuevamente al

estado óptimo. La Figura 5 ilustra la eficacia del tiempo de intervención (mantenimiento) a una estructura y la disminución del nivel de servicio. Los costos aumentan proporcionalmente con el nivel de mantenimiento necesario para poder alcanzar nuevamente el estado óptimo de la estructura.

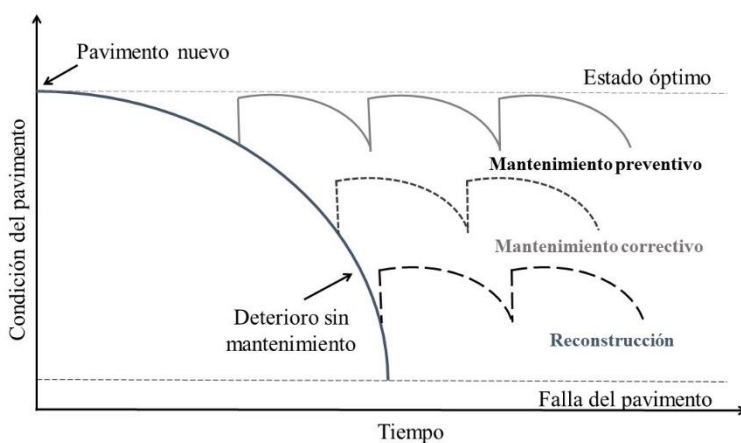


Figura 5. Nivel de servicio de una estructura [72].

Para el caso del concreto reforzado, los modelos de vida de servicio relacionan el estado del deterioro del acero embebido y la condición de la matriz cementante. La Figura 6 muestra el diagrama propuesto por Andrade et.al. [73] que es una versión actualizada del propuesto inicialmente por Tuutti en 1982, donde se identifica el inicio de la propagación de la corrosión desde la despasivación del acero hasta la pérdida de seguridad estructural.

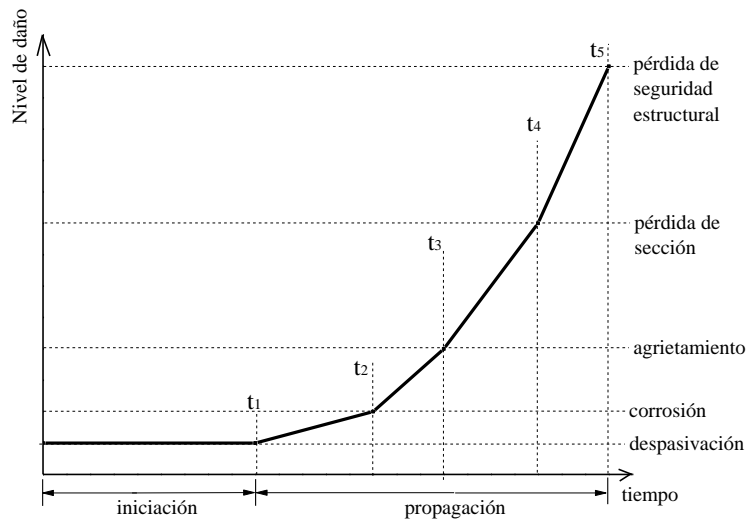


Figura 6. Modelo de vida de servicio para el acero de refuerzo [74].

A partir del tiempo identificado como t_1 (ver Figura 6) es fundamental tener un indicador de la cinética del avance de la corrosión para poder estimar la vida útil de la estructura y estimar su vida residual para decidir sobre la programación de intervenciones preventivas, correctivas o de reparación mayor. La Figura 7 identifica el inicio de la propagación de la corrosión y como afecta el comportamiento estructural para determinar la vida residual de una estructura.

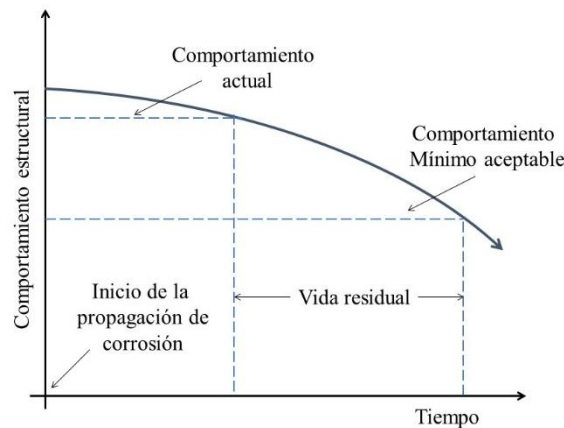


Figura 7. Deterioro de una estructura respecto al tiempo [75].

Algunas patologías del acero y concreto son identificables a simple vista; para otras es necesario realizar pruebas destructivas como extracción de núcleos para pruebas de compresión al concreto o mediciones directas al acero de refuerzo para medir la pérdida de sección debido a la corrosión.

Por otro lado, algunos métodos no destructivos se basan en el uso de técnicas de corriente directa y alterna para medir la respuesta electroquímica del acero y poder realizar predicciones mediante modelos de vida de servicio determinísticos y probabilísticos, dependiendo de la información disponible, siendo los primeros menos confiables ya que se basan en la experiencia del proyectista [69] y son válidos solo en condiciones específicas.

3.3 Corrosión

La corrosión puede definirse como la degradación de un material, usualmente un metal, o sus propiedades debido a una reacción con su entorno [76]. Es un proceso electroquímico, que involucra reacciones químicas y la circulación de una corriente eléctrica, donde los reactivos son cargas eléctricas (electrones y iones) [77]. De manera general, la corrosión se lleva a cabo cuando el pH de la solución de poro desciende a valores de ~8, disolviendo la capa pasiva formada en el acero. Se inicia cuando los iones metálicos se vuelven a carga positiva Fe^{2+} (oxidación), generando un exceso de electrones en el metal base, como lo indica la ecuación (1) [77].



Para mantener la neutralidad eléctrica, en medios neutros o básicos, en las áreas subyacentes del metal se lleva a cabo una reacción de reducción, usando el oxígeno disuelto, como lo indica la ecuación (2):



Si las dos reacciones no están ampliamente separadas físicamente en una superficie metálica, la reacción química entre el hidróxido y el ion ferroso puede producir un sólido en la superficie.

Las reacciones de oxidación y reducción (redox) de las ecuaciones (1) y (2) componen lo que se llama -celda electroquímica o de corrosión-. Para que se produzca, se debe contar con 4 elementos: un ánodo, donde ocurre la oxidación; un cátodo, donde ocurre la reducción; un electrolito, para la conducción iónica entre los sitios de reacción; y un metal, para la conducción de electrones entre los sitios de reacción.

Por el tamaño y condiciones de exposición de una estructura, se forman macro y microceldas. Las macroceldas se presentan cuando hay una diferencia de concentración en ambientes de exposición, como una estructura sumergida parcialmente en el mar. Las microceldas se dan por diferencia en zonas anódicas y catódicas en un área muy pequeña, como en la misma varilla de acero, como se ilustra en la Figura 8.

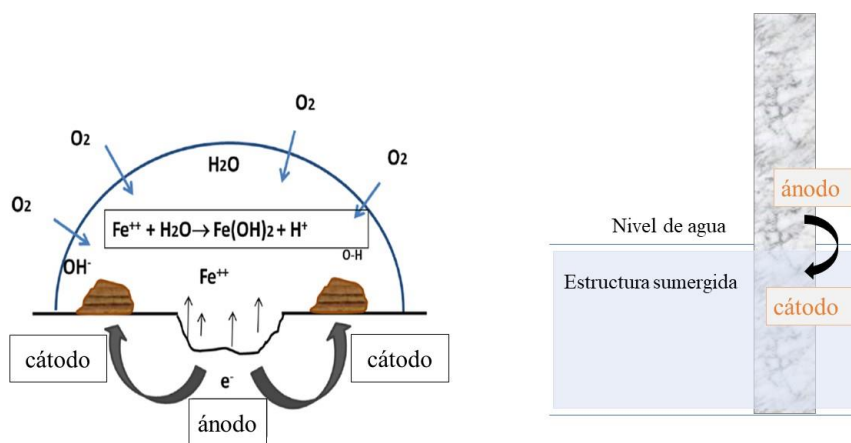


Figura 8. Microcelda representada por la gota de Evans [75], b) ilustración de macrocelda formada por una estructura parcialmente sumergida en agua.

En ocasiones, el material no tiene una degradación identificable visualmente, sin embargo, puede agrietamientos internos en la masa de concreto pueden llevar a su falla súbita. El interés por el estudio de la corrosión en el área de ingeniería se debe a la posible

falla de los metales o aleaciones utilizados en distintas aplicaciones: cableado, tuberías, acabados, estructuras, acero de refuerzo, entre otros.

Las reparaciones debidas a la corrosión en las construcciones representan entre el 3-4% del producto interno bruto de un país [78–80]. Por ello, el entendimiento de los mecanismos, consecuencias y efectos de la corrosión son de suma importancia en la ingeniería. Las dos principales causas de la corrosión del acero una vez que se despasiva e inicia el proceso de propagación son debido a dos mecanismos: carbonatación y ataque por cloruros. Como consecuencia de la corrosión (degradación) el acero pierde sección, se generan esfuerzos de tracción interna, existen desprendimientos del concreto, y la combinación de las condiciones anteriores puede conducir a la falla del elemento estructural. La Figura 9 ilustra las posibles afectaciones al concreto reforzado en las diferentes etapas de formación de productos de corrosión desde el estado pasivo, hasta la pérdida de sección del concreto.

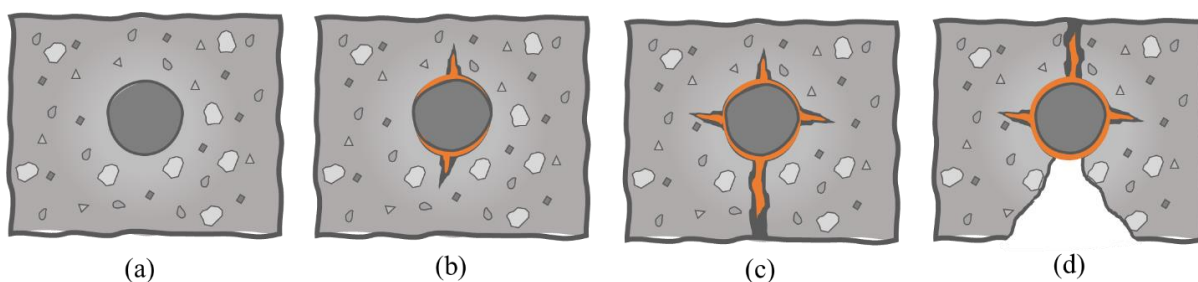


Figura 9. Proceso de corrosión en las varillas de refuerzo. (a) Varilla pasiva, (b) inicio del proceso de corrosión, (c) agrietamientos por productos de corrosión expansivos, (d) desprendimientos de concreto apreciables en la superficie.

La corrosión es un proceso que ocurrirá de manera espontánea desde el punto de vista termodinámico, ya que el acero es un producto de mayor energía que el óxido de hierro y tenderá a volver a su estado natural en forma de óxido. Como se muestra en la Figura 10 los óxidos formados tienen un volumen mayor al del acero y se generan tracciones internas que inducen agrietamiento por la naturaleza frágil del concreto.

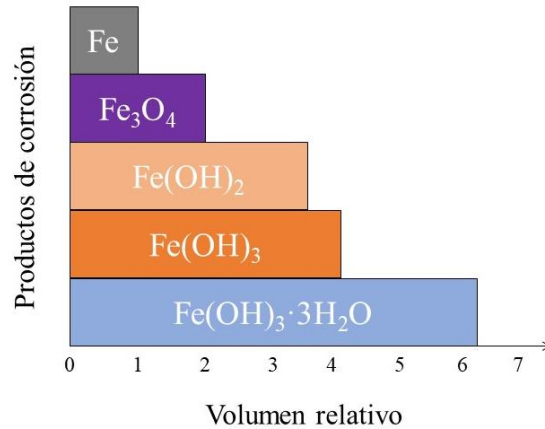


Figura 10. Volumen relativo de productos de corrosión [81].

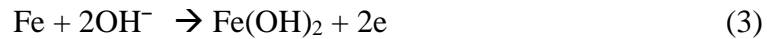
Por lo tanto, es necesario proteger al acero con recubrimiento artificiales o inducir su pasivación, como ocurre cuando está embebido en concreto en un *estado pasivo* de corrosión.

3.3.1 Pasivación y capa pasiva.

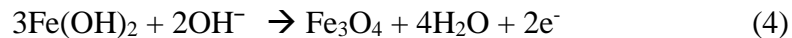
La pasividad es la propiedad que presentan algunos metales y aleaciones para permanecer casi inertes en distintos medios de exposición. Este fenómeno se lleva a cabo por la formación de una capa de óxidos de muy poco espesor, pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que protege al metal contra agentes agresivos externos llamada capa pasiva [82]. La pasivación es distinta a la inmunidad que tienen los metales nobles, como el oro y el platino, inertes químicamente y resistentes a la corrosión. El proceso de pasivación se puede lograr de manera artificial aplicando procesos superficiales como el galvanizado, que recubre el acero con una capa de zinc que funge como capa pasiva.

La capa pasiva se forma al interactuar y reaccionar químicamente los óxidos presentes en el metal, con los iones OH^- y H_2O de la solución de poro, para formar una capa compacta e insoluble de productos de oxidación. Se ha documentado que capa pasiva es un sistema de doble capa compuesta por óxidos y oxi-hidróxidos de Fe [5,83]. Una capa interna, considerada protectora, compuesta por óxidos de Fe tipo magnetita con un espesor de 2-4 nm. Una capa externa, no protectora, formada por oxihidróxidos de hierro tipo goethita y lepidrocita, con espesores entre 10-15 nm [5,83–85], como lo muestra la Figura 11.

El proceso de pasivación se inicia con la formación de hidróxido de hierro:



Y la posterior precipitación superficial en las varillas de óxidos de hierro tipo magnetita, considerados los principales componentes de la capa densa y protectora que forma la estructura de la capa pasiva:



Dependiendo de la disponibilidad de H_2O y OH^- en la solución de poro, en la capa externa se pueden formar productos como goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) o lepidrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), según las reacciones de las ecuaciones (5) y (6), respectivamente:



Cuando la capa pasiva está depositada superficialmente en la varilla de acero forma una barrera que protege al acero de ataques externos, manteniéndolo en un estado pasivo hasta el momento en que se genere un daño generalizado o localizado, dependiendo del ambiente de exposición al que esté sometido.

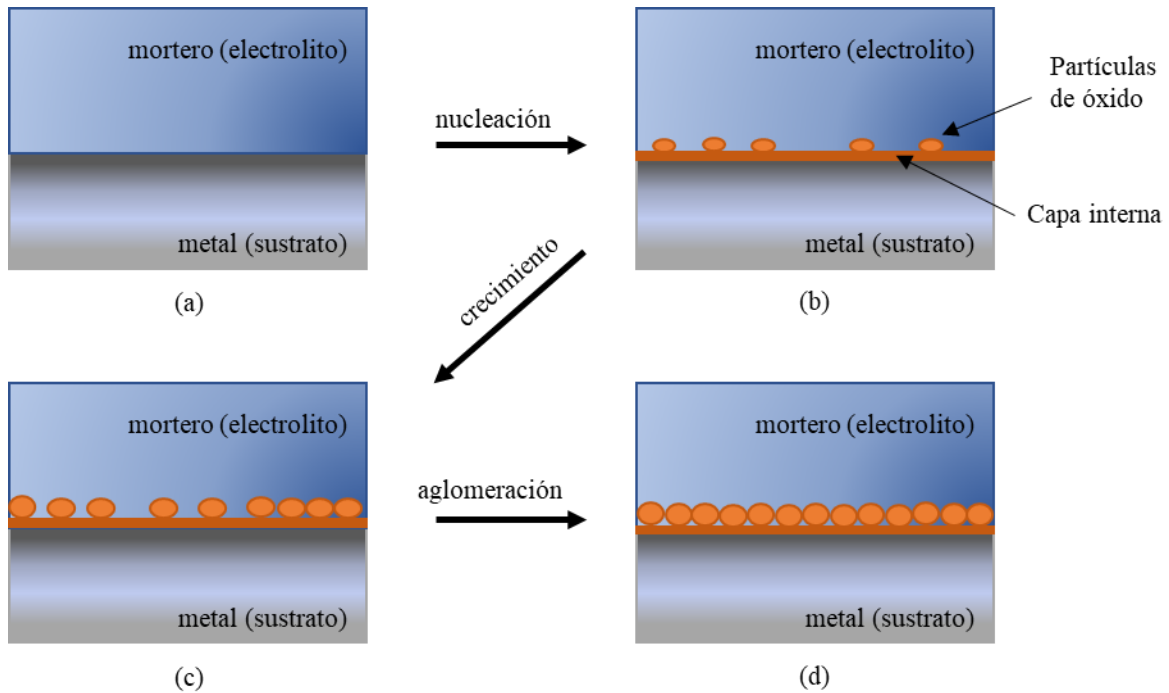


Figura 11. Modelo esquemático de la formación de la capa pasiva desde el punto de vista nanoestructural [85].

La formación de la capa pasiva ilustrada en la Figura 11 está influenciada principalmente por la cantidad de oxígeno disponible en la interfase acero-electrolito y las condiciones de pH. La capa es estable en valores de $\text{pH} > 9$, donde se considera que se encuentra en un estado de *pasividad* de acuerdo con los diagramas de Pourbaix de la Figura 12 para acero en agua a 25°C [86].

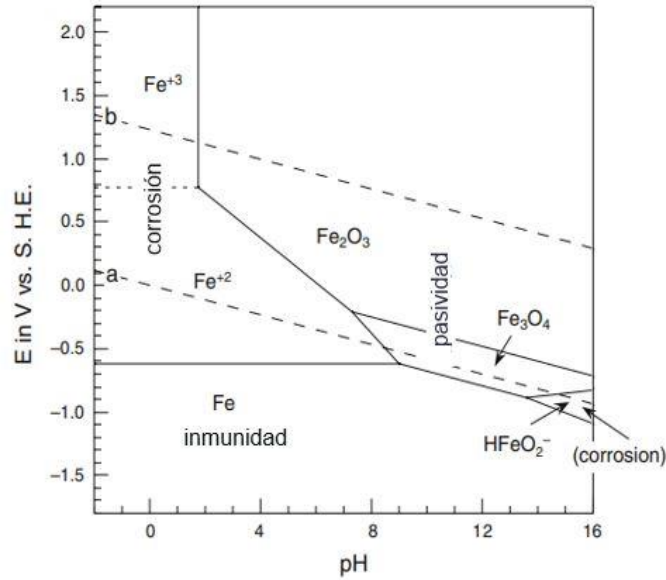


Figura 12. Diagrama de Pourbaix para acero a 25°C [87].

Estos diagramas relacionan el potencial y pH del acero en regiones donde el metal es susceptible a corroerse y en cuáles presenta pasividad e inmunidad. Los potenciales están referidos a un electrodo estándar de hidrógeno. Dependiendo de las condiciones a las que se exponga el concreto reforzado se generarán diferentes tipos de corrosión. Entre los medios de exposición más agresivos se encuentra la exposición a cloruros, principalmente por ubicarse en zonas costeras o cercanas al mar, así como suelos contaminados; y a dióxido de carbono en ambientes industriales que causa la carbonatación de la matriz cementante. Estos ambientes de exposición generan un daño localizado y generalizado, respectivamente, ver la Figura 13.

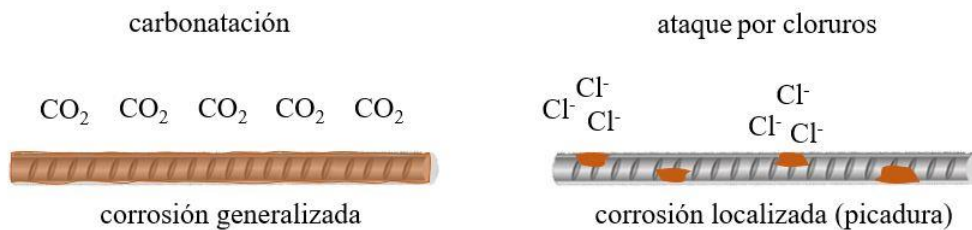


Figura 13. Corrosión generalizada y localizada.

3.3.2 Exposición a cloruros

La corrosión inducida por cloruros es una de las formas de corrosión más dañinas. Se presenta cuando el ion cloruro penetra a través de la masa del mortero o concreto, y una cantidad suficiente de iones Cl^- libres se concentra en la interfase del acero-mortero hasta llegar a un nivel crítico de Cl^- suficiente, conocido como umbral de cloruros, para iniciar la despasivación del acero [88]. El proceso de las picaduras inicia con la formación de zonas anódicas en la superficie del metal debido al rompimiento parcial de la capa pasiva superficial del acero e inicia la disolución del metal; para balancear el sistema se lleva a cabo la reacción catódica del oxígeno adyacente a la superficie. En una primera etapa toda la superficie está en contacto con el electrolito que contiene oxígeno y se genera su reducción. Continúa la disolución del metal y genera una acumulación de iones positivos M^+ en la zona anódica. Para mantener la neutralidad de la carga, los iones negativos (aniones), como el cloruro, migran del electrolito y se lleva a cabo la hidrólisis con la formación de $\text{M}^+\text{OH}^- + \text{H}^+\text{Cl}^-$ [89], ver Figura 14.

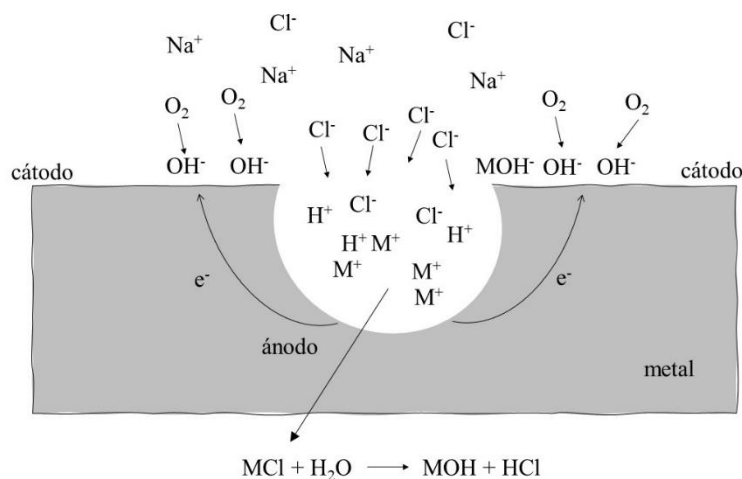


Figura 14. Esquema de una picadura activa por corrosión de un metal en solución con cloruros.

La presencia de iones H^+ y el contenido de cloruro impide la repasivación. El proceso anterior acidifica la picadura y el valor del pH depende del tipo de acero. El aumento de la velocidad de disolución en el ánodo aumenta la velocidad de migración de los iones de

cloruro y la reacción se vuelve dependiente del tiempo y continúa, resultando en la formación progresiva de M^+Cl^- y, por tanto, la generación de más H^+Cl^- por hidrólisis. El proceso continúa hasta que se perfora el metal; el proceso es auto catalítico y aumenta con el tiempo, lo que resulta en más disolución del metal [89].

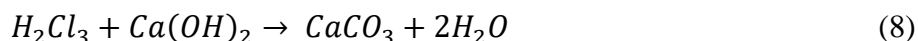
El ingreso de iones Cl^- hasta la interfase metal-matriz cementante es un proceso complejo, y su mecanismo se ha modelado, de manera ampliamente aceptada, de acuerdo con las leyes de difusión de Fick. Los iones Cl^- libres que se difunden a través de la red de poros tienen una mayor afinidad a combinarse con el aluminato presente en el cemento portland para formar cloro-aluminatos [90]. Este enlace es débil y es posible que los iones Cl^- combinados vuelvan a disociarse y ser nuevamente libres para ser combinarse nuevamente o llegar hasta la interfase metal-electrolito.

3.3.3 Carbonatación

Se da por la reacción química entre los productos de reacción/hidratación de la matriz cementante con el CO_2 atmosférico, para la formación de carbonatos [54]. Este tipo de deterioro se da en entornos industriales, principalmente. El CO_2 del ambiente se difunde en la solución de poro del mortero/concreto formando ácido carbónico (H_2CO_3), como lo indica la ecuación (7).



El ácido carbónico reacciona con los hidróxidos presentes en la solución de poro, como el $Ca(OH)_2$, o portlandita, que es un producto de hidratación del silicato dicálcico y tricálcico del cemento portland, para la formación de carbonato de calcio ($CaCO_3$), ecuación (8).



De acuerdo con el diagrama de Pourbaix, el acero se mantiene en estado de pasividad en agua en valores de $pH > 9$ [48]; la presencia del $CaCO_3$ genera un descenso del pH de la

solución de poro hasta valores de ~8. Es este nivel de alcalinidad, la capa pasiva se disuelve y se inicia el proceso de corrosión generalizada.

La carbonatación puede calcularse aplicando la regla de la “raíz cuadrada del tiempo” de la ecuación (9) donde X_c es la penetración de carbonatación.

$$X_c(t) = kCO_2 \cdot \sqrt{t} \quad (9)$$

La KCO_2 depende de algunos factores como la composición de la matriz cementante, tipo de cemento y adiciones minerales, relación a/c, condiciones de exposición[91].

En el caso de los MMA activados con NaOH, el H_2Cl_3 reacciona con el NaOH para la formación de carbonatos de sodio tales como natrón ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) o nahcolita ($NaHCO_3$)[54], que tienen un pH mayor al del $CaCO_3$, manteniendo el pH ~10, sin comprometer la estabilidad de la capa pasiva. A diferencia de los morteros a base de cemento portland, donde el $Ca(OH)_2$ aporta la alcalinidad de la matriz cementante, en los MAA la alcalinidad la aporta la solución de poro.

3.4 Pruebas electroquímicas

3.4.1 Resistencia a la polarización (R_p).

La resistencia a la polarización (R_p) para acero embebido se refiere a la relación entre el voltaje aplicado ΔE (sobrepotencial alrededor de E_{corr}) y el paso de corriente ΔI , cuando el metal es polarizado en un pequeño intervalo respecto con el potencial libre de corrosión (entre 20-50 mV). Se puede interpretar como la pendiente entre el potencial-curva de corriente de polarización en el potencial de corrosión E_{corr} , como lo indica la ecuación (10) [92].

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (10)$$

Donde i es la densidad de corriente ($\Delta I/S$), siendo S el área polarizada del acero en estudio. Las unidades de la R_p son $\Omega \cdot cm^2$ o únicamente Ω cuando no se toma en cuenta el área.

La R_p se utiliza para obtener la densidad de corriente instantánea de corrosión (i_{corr}), que es un parámetro que puede relacionarse con una pérdida de masa por unidad de tiempo, para el cálculo de la vida útil del acero embebido. La i_{corr} es la relación entre la constante B y la R_p , en la ecuación (11) de Stern&Geary [93]:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

La R_p se expresa en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, y B, en V. La constante B surge de la relación de las constantes anódica (β_a) y catódica (β_c) de las curvas de Tafel, indicado en la ecuación (12):

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \quad (12)$$

Los valores aceptados de la constante B para acero reforzado embebido en concreto fueron propuestos por Andrade et.al., [73] con 26 y 52 mV para estado activo y pasivo, respectivamente. Para uso en campo se recomienda utilizar el valor de $B=26$ mV.

3.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de corriente alterna, se basa en la aplicación de una señal de corriente a diferentes frecuencias sobre un electrodo en estudio, para determinar su respuesta. La relación entre la impedancia y la frecuencia aplicada se puede obtener ajustando a un circuito eléctrico equivalente con resistores, capacitores e inductores, principalmente [94]. El modelo o circuito más simple para caracterizar la interfase metal-solución incluye tres elementos esenciales: R_s , resistencia a la solución; C_{dl} , capacitancia de la doble capa; R_p , resistencia a la polarización. Este circuito se utiliza cuando el mecanismo de corrosión se da por activación. Cuando el proceso

se da por difusión, se considera un elemento conocido como impedancia de Warburg [95], ver Figura 15.

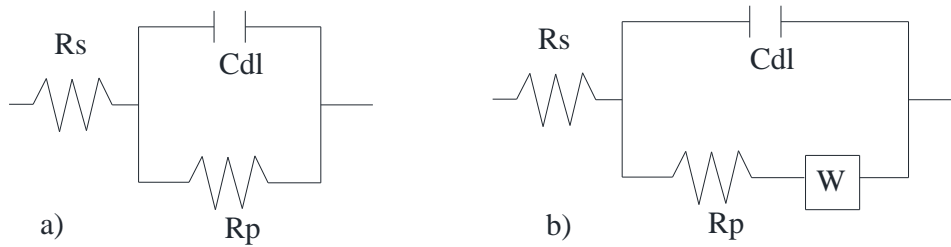


Figura 15. a) Circuito equivalente simple de corrosión. R_p es la resistencia a la polarización, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa, R_s es la resistencia de la solución. b) Circuito donde se incluye el mecanismo de difusión con el elemento de Warburg (W).

La impedancia es un término utilizado para describir el equivalente a la resistencia, en corriente directa. Su relación está dada por la ley de Ohm, como la ecuación (13):

$$V = IR \quad (13)$$

Donde el voltaje, V , está dado en volts; resistencia, R , en Ohms; y corriente, I , en amperes.

Para señales de corriente alterna, entonces, se utiliza (14):

$$V = IZ \quad (14)$$

Donde Z es la impedancia del circuito. Dicha impedancia depende de la frecuencia de la señal aplicada. El rango de frecuencias generalmente utilizado para analizar un sistema de mortero/concreto es de 10^4 Hz a 10^{-2} Hz. Frecuencias mayores a 10^4 Hz describe el comportamiento de la matriz cementante; entre 10^1 a 10^4 Hz, el comportamiento de la capa porosa formada en la interface acero-concreto; y frecuencias menores que 10^1 Hz, describen el proceso de transferencia de carga y difusión en la interface acero-productos de corrosión [96].

CAPÍTULO 4 Justificación

De acuerdo con la revisión del estado del arte de los MAA, la mayor cantidad de los estudios de durabilidad están hechos en materiales que utilizan precursores de escoria de alto horno, ceniza volante, humo de sílice y metacaolín. La evaluación de la durabilidad está enfocada principalmente en la caracterización mecánica y microestructural de la matriz cementante expuesta a diferentes ambientes agresivos para analizar su deterioro y correlacionar los resultados con la durabilidad que la matriz cementante puede brindar al acero de refuerzo. Además, la mayoría de los ensayos son destructivos e implican poca practicidad para la inspección de estructuras que se encuentran en servicio.

Por otro lado, la limitada cantidad de estudios que caracterizan directamente el estado del acero embebido mediante técnicas no destructivas aplicables en campo y laboratorio han reportado discrepancia de los resultados cuando se comparan con la normativa actual aplicada a los materiales a base de cemento portland. Las diferencias radican principalmente en la composición de la matriz cementante (electrolito) circundante al acero de refuerzo, que modifica las condiciones de la interfase acero-matriz cementante.

Los estudios disponibles sobre los materiales con precursores de metacaolín con hasta 80% de caliza activados alcalinamente los posiciona como una alternativa viable y sustentable al uso del cemento portland, basados principalmente en su desempeño mecánico. Sin embargo, es necesario aportar conocimiento acerca de la evaluación del estado del acero de refuerzo para predecir su durabilidad durante la vida de servicio. Esta investigación pretende aportar bases que ayuden a la particularización de las escalas utilizadas actualmente en los parámetros de evaluación del acero, basados en cemento portland; generar conocimiento sobre los mecanismos de pasivación y despasivación para estos materiales y evaluar el efecto que tiene la exposición a diferentes medios agresivos en la durabilidad del acero de refuerzo evaluada mediante ensayos destructivos y no destructivos con técnicas electroquímicas de amplio uso en el campo ingenieril.

CAPÍTULO 5 Hipótesis y objetivos

5.1 Hipótesis

Los morteros con precursores de metacaolin-caliza activado alcalinamente generan una matriz cementante que propicia la formación de una capa pasiva en la superficie del acero embebido que permite aumentar su durabilidad ante agentes externos de deterioro de CO₂ y cloruros.

5.2 Objetivo General

Evaluar la durabilidad de acero embebido en mortero a base cemento de metacaolín-caliza activado por álcalis expuesto a CO₂ y cloruros.

5.3 Objetivos específicos

Evaluar el comportamiento termodinámico y cinético del proceso de corrosión en el acero de refuerzo de morteros con precursores de metacaolin-caliza activado alcalinamente expuestos a CO₂ y cloruros, mediante pruebas electroquímicas de potencial de media celda (E_{corr}), velocidad de corrosión (I_{corr}) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).

Evaluar química y físicamente la microestructura de la matriz cementante del mortero mediante pruebas de pH, perfiles de cloruro, perfil de pH.

Analizar el estado superficial del acero de refuerzo embebido expuestos a CO₂ y cloruros mediante microscopía óptica.

Proponer valores de constantes de Tafel (β_a y β_c) para acero embebido en estado pasivo y activo de corrosión.

CAPÍTULO 6 Metodología experimental

En esta sección se describe el trabajo experimental que se realizó en 4 etapas, contemplando desde la adquisición de las materias primas hasta la caracterización química de la matriz cementante; electroquímica y visual del acero embebido, como se representa en la Figura 16.

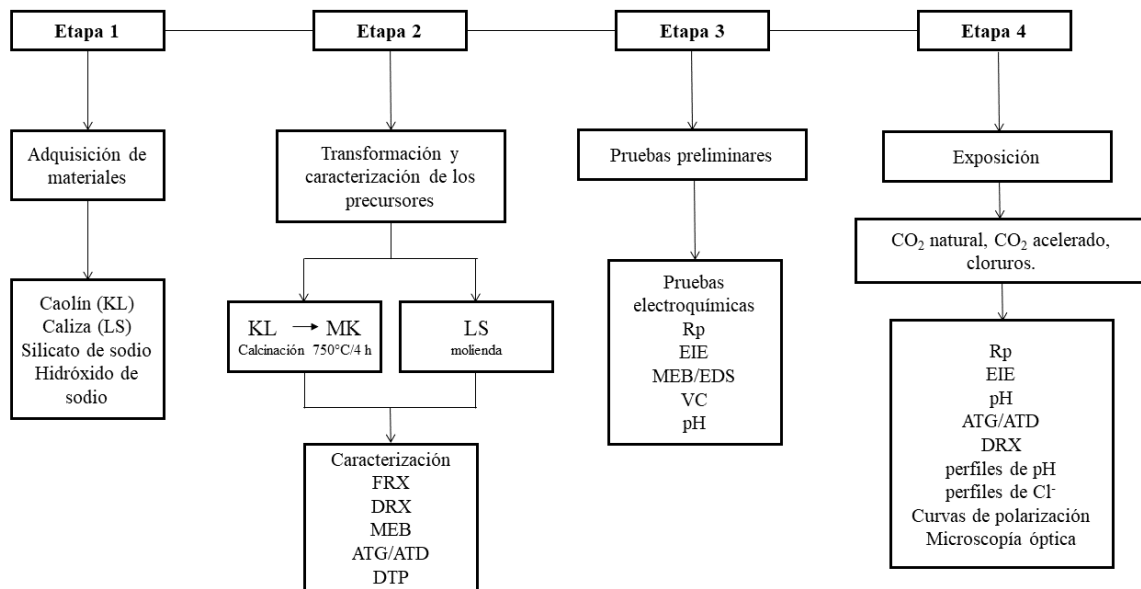


Figura 16. Diagrama de las 4 etapas de la fase experimental.

6.1 Precursores y materias primas

6.1.1 Metacaolín

Para promover la deshidroxilación del caolín y obtener un material reactivo utilizable como precursor (metacaolín), el caolín fue calcinado en un horno mufla en lotes de 4 kg. La Figura 17 ilustra el protocolo de calcinación, con una elevación inicial de la temperatura a razón de 10°C/min, posteriormente una etapa de calcinación a 750°C por 4 h y finalizar con un enfriamiento rápido. La calcinación se llevó a cabo en un horno/mufla marca Paragon equipado con un módulo automático Sentry.

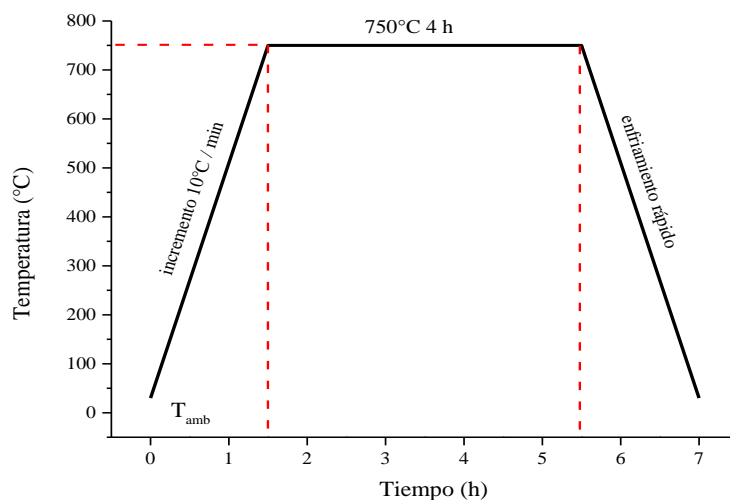


Figura 17. Protocolo de calcinación de caolín.

6.1.2 Piedra caliza

La piedra caliza fue adquirida con un distribuidor local en la ciudad de Saltillo, Coahuila comercializada como grava de tamaño nominal de $\frac{3}{4}$ ". Se pulverizó por impacto de bolas de acero por acción de la gravedad en un molino rotatorio con relación de bolas 1:10 del material respecto al peso total de las bolas de acero a una velocidad de rotación del molino de 56 rpm por 1 h, en lotes de 20 kg.

6.1.3 Silicato e hidróxido de sodio

El silicato de sodio utilizado es una solución en agua manufacturada con una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (módulo de silicato) de 3.22, comercializado como tipo "O", adquirido con un distribuidor local. Se utilizó hidróxido de sodio en hojuelas comercializado como sosa caustica.

6.1.4 Agregado fino (arena)

Se utilizó piedra caliza triturada como agregado fino, con una distribución de tamaños como se indica en la tabla. Mediante las indicaciones de la ASTM C128 se obtuvo una absorción del 3.45%.

6.2 Caracterización de precursores

6.2.1 Densidad

Para el cálculo de la densidad de los precursores se utilizó un picnómetro de gas Marca Quantachrome Instruments, modelo MVP-D160E. El uso del picnómetro de gas permite medir la densidad real de los materiales sólidos empleando el principio de Arquímedes de desplazamiento de los fluidos, y la Ley de Boyle de expansión de los gases. Se utiliza un gas inerte, en lugar de un líquido, capaz de penetrar incluso en los poros más finos y elimina cualquier influencia de la química de la superficie [97].

6.2.2 Distribución de tamaño de partícula (DTP)

La DTP por difracción laser se basa en la teoría de difracción de Fraunhofer o la teoría de dispersión de Mie, que relaciona la intensidad dispersada del haz incidente, de una partícula medida en diferentes ángulos, con su tamaño (o distribución). Se utiliza para medir la intensidad de dispersión de partículas esféricas, homogéneas, isotrópicas y no magnéticas de cualquier diámetro D en un medio no absorbente [98]. La DTP de los precursores se llevó a cabo con un equipo Microtrac S3500 equipado para realizar pruebas en seco y húmedo. Se analizaron polvos de una muestra obtenida con tubo muestreador en los sacos donde se almacenaban los precursores, dispersos en alcohol isopropílico. Para el metacaolin fue necesario realizar una dispersión ultrasónica por 20 s para evitar aglomeración del material; la piedra caliza no requirió dispersión previa.

6.2.3 Composición química – Fluorescencia de rayos X (FRX)

La FRX es una técnica no destructiva que se utiliza para obtener la composición química de un material. El fenómeno de fluorescencia se da cuando se inciden rayos X con la energía necesaria para desplazar un electrón de su orbital, siendo reemplazado por un

electrón del orbital exterior para llenar ese vacío. La energía necesaria para inducir ese desplazamiento es característica de cada elemento y es captada por un detector.

Los precursores fueron analizados utilizando una muestra de aproximadamente 0.1 g, sin ningún proceso de molienda adicional. Se utilizó un espectrómetro PANalytical Epsilon3-XL para el análisis de la muestra.

6.2.4 Composición mineralógica – Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de los rayos X es una técnica no destructiva que se utiliza para la caracterización cualitativa y cuantitativa de fases de un material cristalino o amorfo. La difracción de rayos X es la dispersión elástica de fotones de rayos X por átomos en una red periódica. Los rayos X monocromáticos dispersos que están en fase dan una interferencia constructiva. Se basa en la Ley de Bragg [99] ecuación (15):

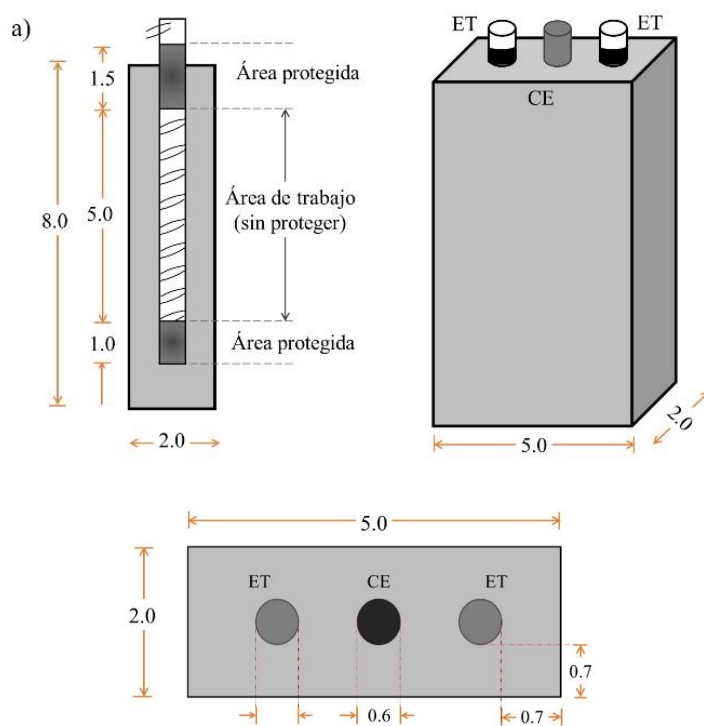
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (15)$$

Se inciden los rayos X sobre la muestra, que son difractados al interactuar con los cristales del material y el detector recibe la señal de las interferencias constructivas, generando un patrón de difracción característico. Cada material produce un patrón característico único que consiste en picos de intensidades variables, situados en ángulos de difracción específicos. El ángulo de difracción o la posición de los picos está determinado por la simetría y el tamaño de la celda unitaria del cristal. Las intensidades de los picos se relacionan con la naturaleza y la disposición de los átomos dentro de la celda unitaria del material cristalino [100]. En materiales amorfos es posible identificar el halo de amorficidad.

Los precursores fueron caracterizados por DRX utilizando un equipo PANalytical Empyrean en un rango de 10-70° 2θ con un tamaño de paso (step size) de 0.5°, con incrementos de 0.05°.

6.2.5 Configuración de especímenes

Para las pruebas electroquímicas se fabricaron especímenes prismáticos de 2x5x8 cm con dos varillas embebidas de acero de $\phi 6\text{mm}$ con un área de trabajo sin proteger de 9.425 cm^2 y dos áreas cubiertas con cinta de aislar ubicadas en los extremos de la varilla; y una barra de grafito de $\phi 6\text{mm}$ en la parte central. Las varillas (Figura 18b) están distribuidas de manera equidistante, con un espesor de recubrimiento de 7 mm (Figura 18c). La configuración del especimen se muestra en la Figura 18a.



b)

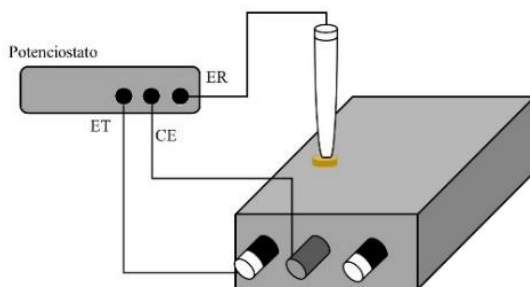


Figura 18. (a) Configuración de espécimen de mortero para pruebas electroquímicas, ET=Electrodo de trabajo, CE= Contraelectrodo, ER=Electrodo de referencia (b) Conexiones en pruebas electroquímicas. Medidas en cm.

La Figura 18a muestra la imagen del espécimen prismático terminado. Para las pruebas electroquímicas se instrumentó una celda electroquímica de tres electrodos, con las varillas de acero como electrodo de trabajo (ET), la barra de grafito como contra electrodo (CE) y un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia (ER), ver Figura 19b.

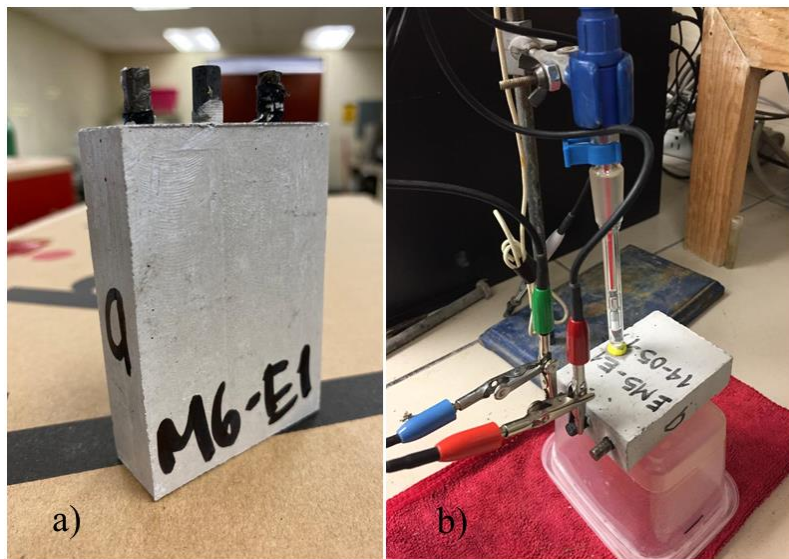


Figura 19. (a) Especimen prismático para pruebas electroquímicas; (b) celda electroquímica de tres electrodos.

Para las pruebas microestructurales y de pH se fabricaron dos tipos de especímenes prismáticos: de 4x4x16 cm y de 2x5x8 cm, como lo ilustra la Figura 20.

Las barras (Figura 20a) fueron seccionadas en 5 partes y recubiertas en sus caras superior e inferior delimitando el acceso del CO_2 y cloruros en sus caras laterales para obtener los perfiles de pH y de cloruros. Los prismas (Figura 20b) fueron seccionados en 10 partes, tomando un fragmento para obtener el valor de pH en cada edad de curado analizada (3,7,14,21,28,56,90 y 180 días).

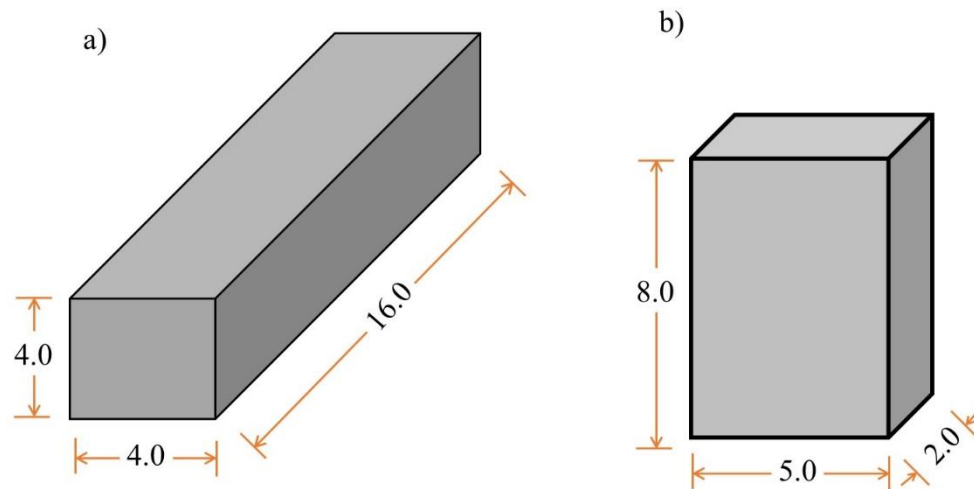


Figura 20. Especímenes prismáticos para pruebas microestructurales. Medidas en cm.

6.3 Fabricación de morteros

Las mezclas de mortero fueron preparadas con el fin de analizar el comportamiento electroquímico de las varillas embebidas en mortero a base de un precursor de metacaolín/caliza activados alcalinamente, considerando dos temperaturas de curado (23°/24h y 70°/24h).

6.3.1 Proporciones de mezcla

La **Tabla 1** muestra las mezclas de mortero; fueron desarrolladas en un trabajo previo [20] donde se analizó un modelo estadístico para optimizarlas respecto a la mayor resistencia mecánica, con una relación Na/Si de 3.37 para todas las mezclas y como variables la sustitución de metacaolin por caliza, relación Na/Al, concentración de activante y temperatura de curado. Todas las mezclas se ajustaron para obtener una fluidez de 110 mm y una relación cementante: arena de 1:2.75.

Tabla 1. Proporciones de mezclas de mortero

Mezcla	%MK	%LS	Na/Al	Ms	%Na₂O	a/c	Curado (T°C/24h)
M1	100	0	1.20	1.52	21.46	0.62	23
M2	100	0	1.20	1.52	21.46	0.62	70
M3	40	60	1.20	1.52	8.58	0.37	23
M4	40	60	1.20	1.52	8.58	0.37	70
M5	70	30	1.35	1.35	16.91	0.50	23
M6	70	30	1.35	1.35	16.91	0.50	70
M7	100	0	1.50	1.21	26.84	0.63	23
M8	100	0	1.50	1.21	26.84	0.63	70
M9	40	60	1.50	1.21	10.74	0.37	23
M10	40	60	1.50	1.21	10.74	0.37	70

6.3.2 Preparación de especímenes de mortero y condiciones de curado.

Previo a realizar las mezclas de mortero, se prepararon las varillas de acero A1018 (Figura 21a) con una limpieza química siguiendo el protocolo descrito en la norma ASTM G1 para evitar cualquier fuente externa de corrosión. Las varillas tenían 8.5 cm de largo, con dos áreas cubiertas en los extremos para delimitar la superficie de exposición (ver Figura 21b).

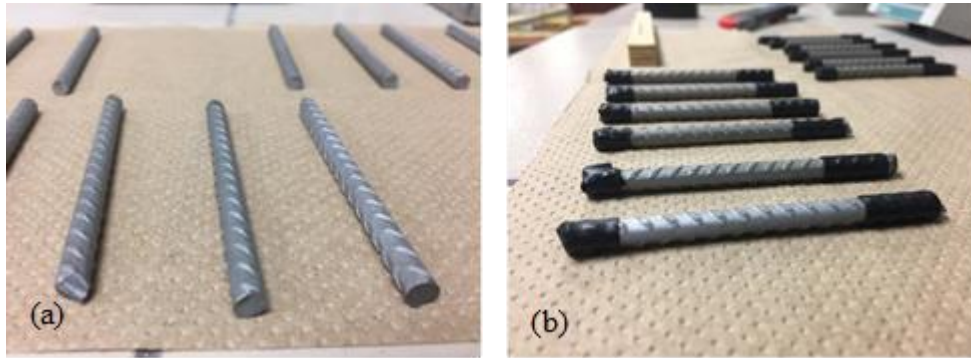


Figura 21. (a) Varillas de acero después de limpieza química; (b) Varillas de acero preparadas con área de exposición delimitada.

Una vez que las varillas estaban listas, se colocaron en moldes de Nylamid hechos a medida, ver Figura 22, resistente hasta 120°C . Se utilizó cera desmoldante CP-500 Marca Poliformas para facilitar el desprendimiento de los especímenes de mortero endurecido del molde, evitando desperfectos en su superficie.

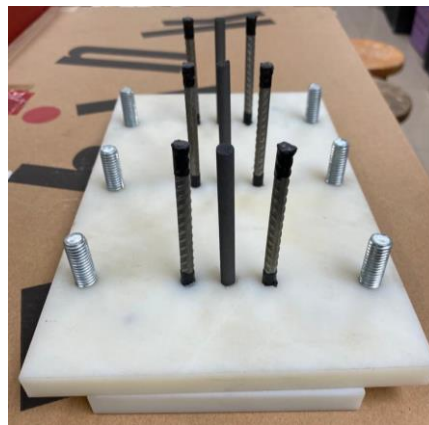


Figura 22. Moldes para especímenes prismáticos de mortero.

Un día antes del colado de cada una de las mezclas se preparó la solución alcalina de hidróxido y silicato de sodio, que se dejó almacenada en condiciones de laboratorio para que alcanzara el equilibrio térmico durante 24 horas antes de ser utilizada. El procedimiento de mezcla comenzó con la homogeneización mecánica en seco de los precursores durante 30 s

a 60 rpm en una mezcladora de laboratorio con movimiento planetario, luego la incorporación de la solución alcalina a 60 rpm durante 30 s; mezclado a 124 rpm durante 3 minutos; mezclado a 255 rpm durante 3 minutos, y finalmente la adición del agregado fino y mezclado final a 60 rpm durante 4 minutos. Los morteros se vertieron en moldes prismáticos (ver Figura 23) en dos capas, vibrando por 15 s cada capa, para liberar el aire atrapado; se cubrieron con franelas húmedas y una película de plástico para evitar la contracción por pérdida de humedad. Transcurridos 60 min después del contacto de los precursores con la solución alcalina los moldes fueron llevados a su condición de curado (23°C en condiciones de laboratorio y 70°C en horno, durante 24 h). Después de 24 h fueron almacenados envueltos con una película plástica a 23°C (40-50% HR).

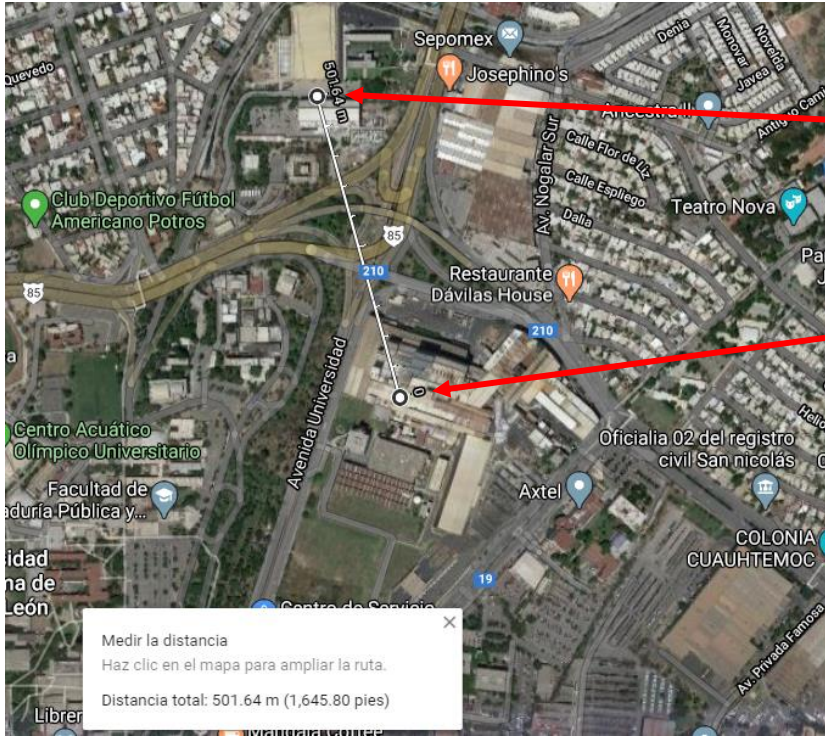


Figura 23. (a) Llenado, (b) protección de moldes de especímenes prismáticos de mortero.

6.4 Medios de exposición

6.4.1 Carbonatación natural

Con el fin de evaluar el efecto del ingreso de CO₂ en la solución de poro propiciando su carbonatación, se expusieron los especímenes prismáticos a un ambiente industrial. Están colocados en la azotea del Instituto de Ingeniería Civil (IIC), en el municipio de San Nicolás de Los Garza, NL, México (Figura 24). Además de la cercanía con la planta manufacturera, el IIC colinda con tres avenidas de alta afluencia vehicular, teniendo el aporte de contaminantes desde todos los puntos cardinales.



El IIC se encuentra en una zona conurbada con actividad industrial, a 500 m de una de las plantas de la marca Ternium. Dicha planta es una de las principales fuentes de

Figura 24. Vista aérea de la ubicación del IIC.

En la Figura 25 se observan los especímenes de mortero con acero de refuerzo y los prismas utilizados para las pruebas microestructurales.



Figura 25. Especímenes de mortero reforzado expuestos a CO₂ en ambiente natural.

6.4.2 Carbonatación acelerada

Para poder observar el proceso de carbonatación en condiciones controladas y aceleradas, 9 especímenes de mortero con varillas de 2x5x8 cm, 3 especímenes sin varillas de 2x5x8 cm, y 15 especímenes prismáticos de 3x4x4 cm de cada una de las mezclas se expusieron en una cámara de carbonatación a una concentración de $4\% \pm 0.5$ CO_2 , con una humedad relativa de 65-75%, como se aprecia en la Figura 26.



Figura 26. Especímenes de mortero reforzado expuestos a 4% CO_2 en cámara de carbonatación con humedad relativa $70 \pm 10\%$.

6.4.3 Exposición a cloruros

Para observar el daño por ataque de los iones cloruro a las varillas de acero embebidas; y obtener los perfiles de cloruros, los especímenes fueron expuestos a ciclos de humedecido y secado en una solución que simula el agua de mar, a una concentración de 3.5% de NaCl (ASTM C1218). El ciclo constó de 4 días en inmersión, y 7 días en secado al aire en condiciones de laboratorio. Los monitoreos electroquímicos se realizaron en el día 4 de inmersión.



Figura 27. Especímenes de mortero en inmersión en agua con NaCl a 3.5%.

6.5 Evaluación de morteros y acero

6.5.1 Técnicas electroquímicas

Todas las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en la celda de tres electrodos descrita en la sección 6.2.5 con un potenciostato Gamry Interface 1000 en condiciones de laboratorio a 23° C. En el caso de la exposición a cloruros, las mediciones se realizaron al finalizar la inmersión por 4 días. Para cada edad de monitoreo se realizó la siguiente secuencia:

- 1.- Registro del potencial de equilibrio durante 5 minutos.
- 2.- Resistencia a la polarización lineal (R_p) con un sobrepotencial de ± 20 mV respecto al potencial de equilibrio a una velocidad de barrido de 5 mV/min.
- 3.- Registro del potencial de equilibrio durante 3 minutos
- 4.- Espectroscopia de impedancia electroquímica en modo potenciodinámico en un rango de 10 mHz a 100 KHz y 10 puntos por década.

Para obtener las curvas de Tafel se registró inicialmente el potencial de equilibrio durante 5 minutos y posteriormente las curvas de polarización potenciodinámica se realizaron en un rango de -0.6 a 1.5 V respecto al potencial de equilibrio, a una velocidad de 0.166 mV/s.

6.5.2 Perfiles de cloruros

Para obtener la concentración de cloruros libres a diferentes profundidades se prepararon las muestras de acuerdo con el procedimiento descrito en la recomendación RILEM TC 178-TMC [101] y se analizaron con un titulador potenciométrico Marca Metrohm modelo Titrino Plus. La muestra para el análisis de cloruros se obtuvo al desbastar las caras laterales del espécimen mostrado en la Figura 28.

6.5.3 Mediciones de pH

Los especímenes prismáticos utilizados para los perfiles de pH en condiciones aceleradas y a la intemperie fueron preparados para restringir el ingreso del CO₂ solo las caras laterales, ver Figura 28. Las caras superior e inferior fueron cubiertas con tres capas de sellador y tres capas de impermeabilizante previo a las dos condiciones de exposición.

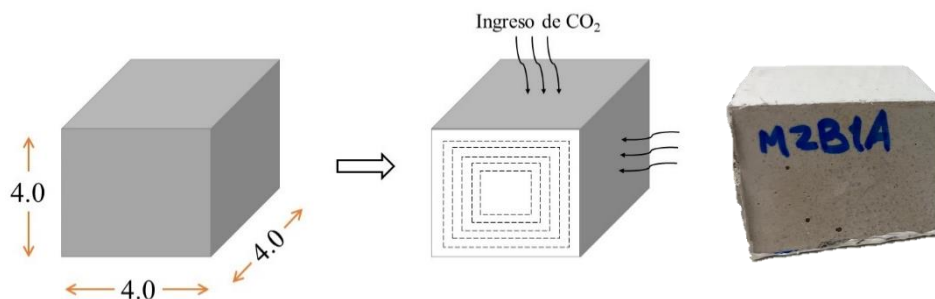


Figura 28. Especímenes para exposición a CO₂ y cloruros. Medidas en cm

La alcalinidad de la matriz cementante de los especímenes a 28 días de curado, que posteriormente fueron expuestos a la carbonatación natural, se evaluó al mezclar en un vaso de precipitado 4 g de polvo de mortero pulverizado manualmente, disuelto en 40 g de agua destilada, agitado magnéticamente por 1 minuto antes de tomar la lectura. Se introdujo el electrodo en la solución y se tomó la lectura cuando la variación del pH fue ± 0.1 .

La alcalinidad de la matriz cementante a diferentes profundidades (perfil de pH) se evaluó al mezclar en un vaso de precipitado 4 g de polvo de mortero obtenido mediante

desbaste lateral de los especímenes con un taladro de banco como se indica en la Figura 29a. El polvo fue disuelto en 40 g de agua destilada y agitado magnéticamente por 1 minuto antes de tomar la lectura, ver Figura 29b. Se introdujo el electrodo en la solución y se tomó la lectura cuando la variación del pH fue ± 0.1 .



Figura 29. a) Desbaste de especimen de mortero, b) agitación de polvos para obtención de pH.

CAPÍTULO 7 Resultados y discusión

7.1 Caracterización de precursores

7.1.1 Calcinación de caolín

Siguiendo el proceso de calcinación descrito en la sección 6.1.1, se realizó la calcinación de caolín en lotes de 4.5 kg a 4, 5 y 6 h para generar la deshidroxilación del caolín y obtener metacaolín, un material reactivo útil como precursor. Se eligió un periodo de 4 h de calcinación para obtener un material similar al utilizado previamente en el grupo de investigación. Los patrones de DRX de la Figura 30 indican que un proceso mayor a 4 horas no es conveniente, ya que la fracción vítrea se mantiene estable; el halo amorfo y composición mineralógica es muy similar, requiriendo un mayor consumo energético. Por lo tanto, se eligió un periodo de 4 h de calcinación a 750° C.

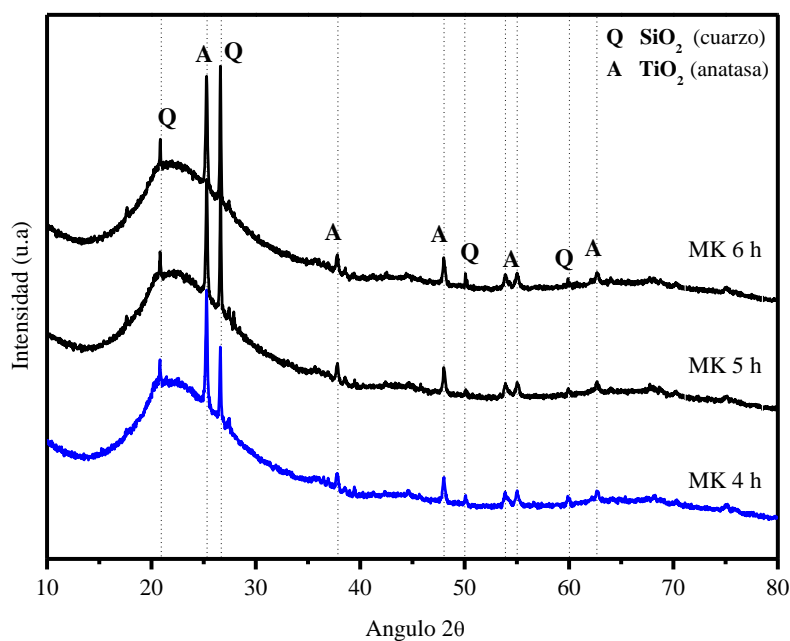


Figura 30. Patrón de DRX de caolín calcinado (MK) a 4, 5, y 6 h a 750° C.

La calcinación a 750° C por 4 h provocó la descomposición casi total de la red cristalina, obteniendo una estructura amorfa termodinámicamente inestable y químicamente

activa [18]. La Figura 31 ilustra el proceso de transformación de la fase cristalina de la caolinita a la estructura amorfa del metacaolín, debido a la deshidroxilación del material.

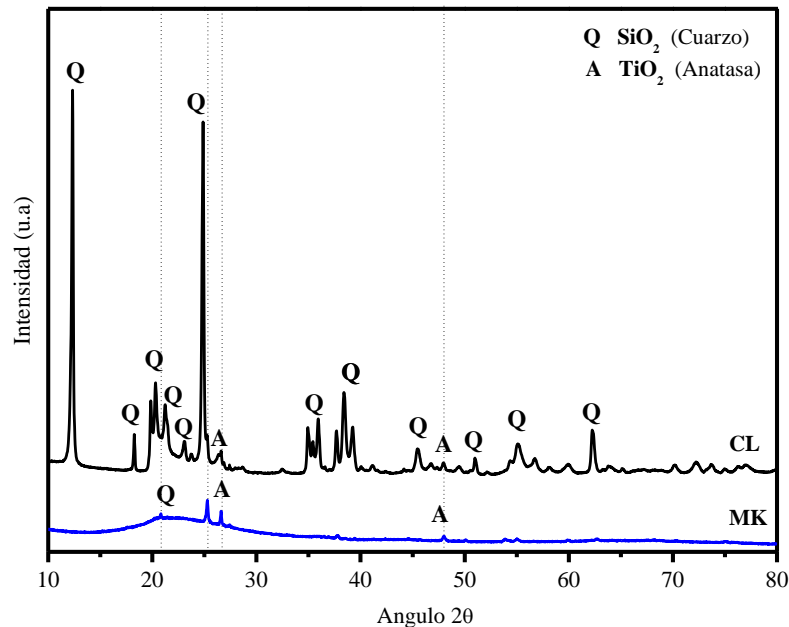


Figura 31. Patrones de DRX de CL y MK después del proceso de calcinación a 750° C por 4 h.

El TiO₂ en su fase anatasa es reportada como un óxido presente en pequeñas proporciones en la composición del metacaolín [18], que al ser estable a temperaturas de 750° C su estructura cristalina no fue totalmente transformada y es visible en la Figura 31. Una vez obtenido el MK, se almacenó en bolsas plásticas a temperatura ambiente hasta su uso en las mezclas de mortero.

7.1.2 Distribución de tamaño de partícula (DTP) de los precursores.

La DTP de los precursores, obtenida como se indica en la sección 6.2.2, se ilustra en la Figura 32. El metacaolín (MK) presenta un $d_{50} = 6.19 \mu\text{m}$ con un 10% menor que $2 \mu\text{m}$, mientras que la caliza (LS) tiene un $d_{50} = 29.2 \mu\text{m}$, con un 2.2% menor que $2 \mu\text{m}$. La LS

presenta dos distribuciones dentro del mismo intervalo, en tamaños de 3.33 y 78.0 μm , que son atribuidas al proceso de molienda.

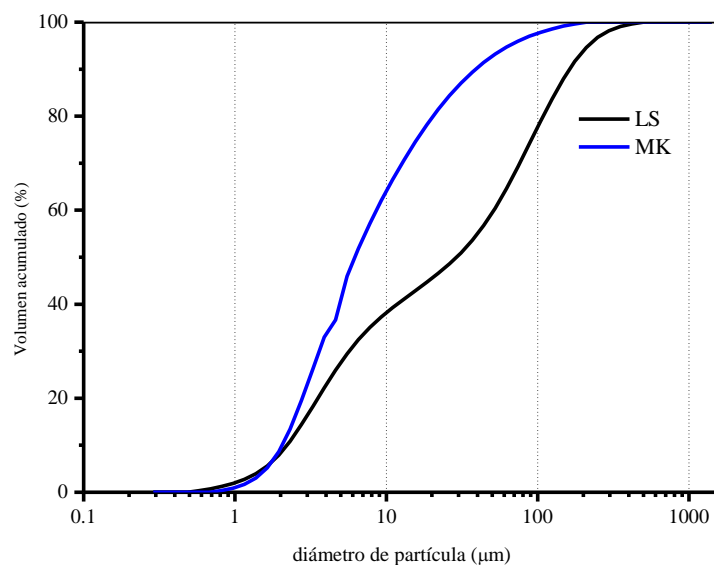


Figura 32. Distribución de tamaño de partícula de los precursores.

Para comprobar la presencia de ambos tamaños predominantes (3.33 y 78 μm) de la LS se obtuvieron imágenes de MEB por electrones secundarios a magnificaciones de 150x y 2000x. La Figura 33a muestra las partículas de LS, con forma prismática angulosa. Se observa una distribución de tamaños, con partículas desde $\sim 110 \mu\text{m}$ a $\sim 2 \mu\text{m}$ de acuerdo con las escalas presentadas, en concordancia con las lecturas de DTP. La Figura 33b muestra las partículas de MK, con morfología irregular con bordes suaves, con una distribución uniforme de tamaños [102].

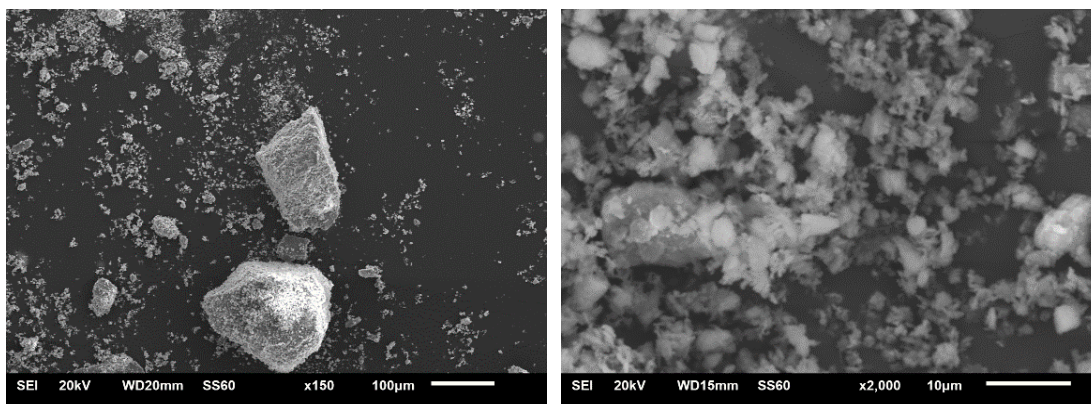


Figura 33. Imágenes MEB de precursores a) LS; b) MK.

7.1.3 Composición química

La Tabla 2 muestra la composición química de los precursores realizada por FRX. El MK está compuesto principalmente por SiO_2 y Al_2O_3 con una relación $\text{Si}/\text{Al} = 3.18$. La LS está compuesta principalmente por Ca, en su forma de calcita (CaCO_3) con un 94.43%, y 3.7% de SiO_2 .

Tabla 2. Composición química de los precursores, expresada en %, obtenida por FRX.

Precursor	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	Otros
MK	23.11	73.49	0.14	2.23	0.51	-	0.52
LS	0.31	3.74	94.43	-	0.2	0.82	0.50

7.1.4 Composición mineralógica

De acuerdo con los patrones de DRX de la Figura 34, el MK es un precursor amorfo, con un halo de amorficidad característico entre los ángulos $15\text{-}35^\circ 2\theta$, con cuarzo (SiO_2) y anatasa (TiO_2) como principales fases cristalinas [103,104]; La LS es un material calcáreo, con calcita (CaCO_3) como fase cristalina principal [105].

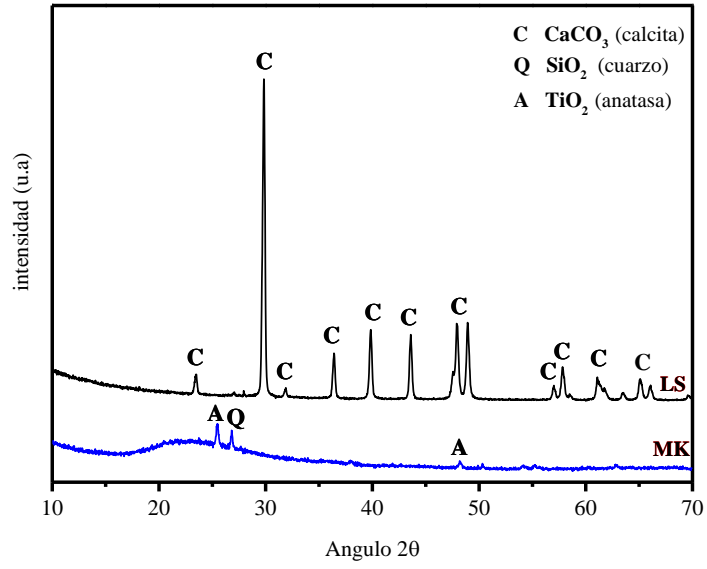


Figura 34. Patrón de difracción de rayos X de MK y LS. Rango 10-70° 2θ

7.2 Carbonatación Natural

A continuación, se presentan los resultados de R_p , I_{corr} y EIE realizados a las varillas de refuerzo embebidas y mediciones de pH de los morteros con precursores de metacaolín con hasta 60% de caliza activados alcalinamente.

7.2.1 Potencial de corrosión (E_{corr}) y pH.

El E_{corr} es un parámetro termodinámico que indica la potencialidad del acero a corroerse, indicando el equilibrio entre las reacciones de oxidación/reducción en la interfase metal-mortero. La Figura 35 muestra los valores de E_{corr} hasta 300 días de exposición a CO_2 en ambiente natural contados a partir del término de un curado de 28 días en seco, en condiciones de laboratorio. Los intervalos de la probabilidad de corrosión identificados con líneas punteadas se refieren a la normativa ASTM C876 para materiales a base de cemento portland [106]. De manera general, los datos de E_{corr} se interpretan considerando que los valores más cercanos o superiores a 0 mV se refieren a un estado de menor potencialidad de corrosión del acero, y valores negativos más lejanos a 0 indican una mayor potencialidad de ocurrencia de corrosión.

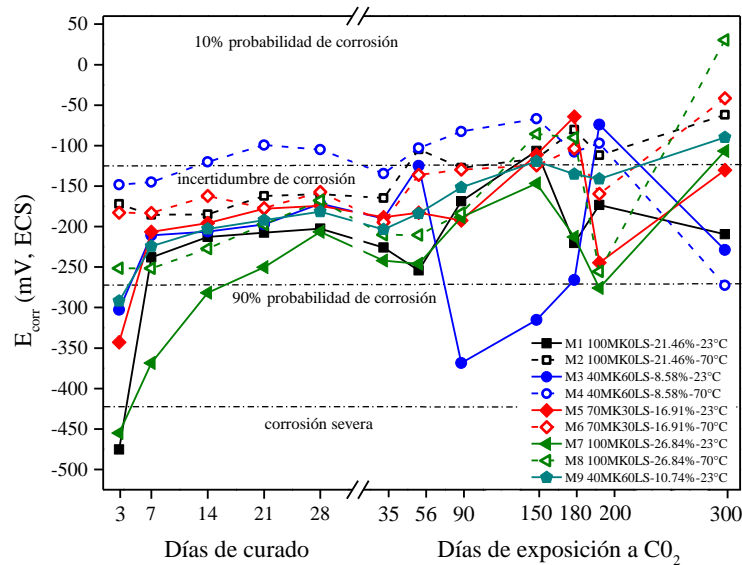


Figura 35. Valores de E_{corr} hasta 300 días de exposición a CO₂ en ambiente natural, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio.

En la Figura 35 se observa que a 3 días de curado los valores de E_{corr} de las mezclas curadas a 23°C se situaron en un rango de -475 mV a -292 mV, en las zonas de corrosión severa y 90% de probabilidad de corrosión; con curado a 70°C/24 h se ubicaron en un rango de -252 mV a -148 mV en la zona de incertidumbre de corrosión. La tendencia de los valores de las mezclas con curado en condiciones de laboratorio en los primeros 7 días es similar a la esperada en el acero embebido en materiales a base de CP, que se caracteriza por iniciar en valores más negativos y trasladarse hacia valores más cercanos a 0 cuando la superficie fue previamente limpiada químicamente y se inicia el proceso de la formación de la capa pasiva. La tendencia semi lineal de los valores de las mezclas con curado acelerado se asocia al efecto combinado de la disponibilidad de iones OH⁻ de la solución alcalina en la interfase metal-mortero y el curado a 70°C/24h, acelerando la formación y estabilización de la capa pasiva desde el inicio de las mediciones. En el periodo de exposición a CO₂ natural en un ambiente industrial, los valores de E_{corr} permanecen en la zona de incertidumbre de corrosión y 10% de probabilidad de corrosión.

Durante los primeros 28 días del periodo de curado los valores de todas las mezclas se sitúan en la zona de incertidumbre de corrosión. La tendencia ascendente de los valores de E_{corr} se atribuye a la formación de una capa pasiva en la interfase metal-mortero reportada

como una película de doble capa compuesta por una capa interna, considerada protectora, compuesta principalmente por óxidos tipo magnetita; la capa externa, no protectora, compuesta por oxi-hidróxidos de Fe [5,107]. La capa pasiva impide la oxidación posterior del acero y la subsecuente acidificación debida a la hidrólisis del agua por el acero.

La formación y estabilización de la capa pasiva está influenciada por factores como: el estado superficial del acero, disponibilidad de oxígeno en la interfase metal-electrolito, la concentración de iones en el electrolito; las condiciones de temperatura y pH [108]. De acuerdo con los diagramas de Pourbaix, el acero en agua con $\text{pH} > 10$ se mantiene en un estado pasivo de corrosión [48]. La evolución del pH en la solución de poro de los MAA-MKLS es opuesta a las de materiales a base de cemento portland, al no precipitarse portlandita $-\text{Ca}(\text{OH})_2-$ en la solución de poro como producto de hidratación; la alcalinidad proviene de la combinación de silicato e hidróxido de sodio. En la Figura 36 se aprecia que la solución de poro de todas las mezclas alcanzó valores de pH entre 11.5-12.3 a los 28 días de curado. A edades tempranas, la alta concentración de álcalis en la solución de poro brinda elevada disponibilidad de iones OH^- en la interfase metal-mortero para la posible formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, reportado como uno de los compuestos iniciales en el proceso de formación de la capa pasiva [83].

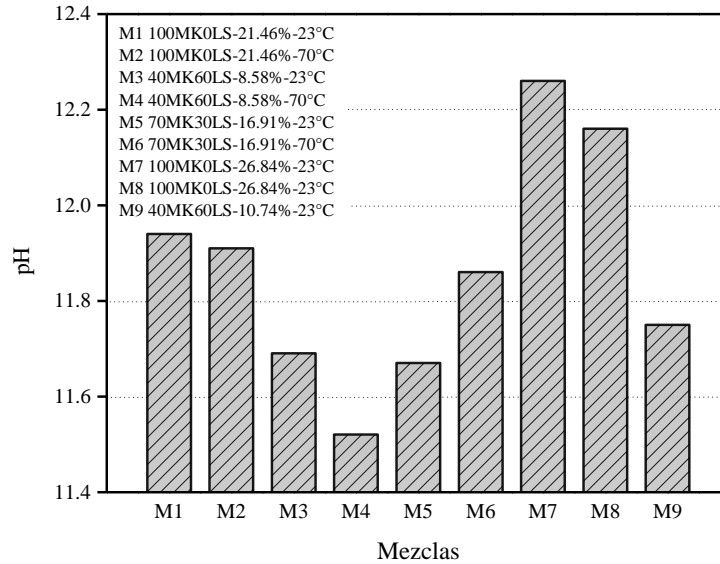
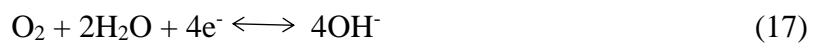


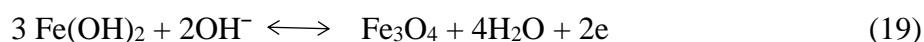
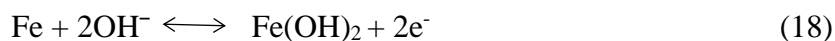
Figura 36. Valores de pH de las mezclas de mortero a 28 días de curado en condiciones de laboratorio.

El curado acelerado a temperaturas superiores a 60°C influye acelerando las reacciones de disolución de los precursores a edades tempranas, para la posterior formación de productos de reacción insolubles cuando se utilizan precursores de aluminosilicatos como metacaolin [109]. Pérez y Escalante [25] han reportado que posterior a 7 días, las propiedades mecánicas de pastas a base de precursores de metacaolin con hasta 60% de caliza activados alcalinamente fueron similares con procesos de curado en condiciones de laboratorio y acelerados a 60°C/24 h. Lo anterior se puede comparar con los valores de la Figura 36, ya que la ligera diferencia de pH entre ambas condiciones de curado sugiere que los matrices cementantes tienen características químicas muy similares, proveyendo las mismas condiciones de pasivación al acero de refuerzo a los 28 días de curado.

La formación de la capa pasiva inicia con la oxidación del Fe, pasando a Fe (II), ver ecuación (16), y para conservar el equilibrio se lleva a cabo la reducción del oxígeno en la interfase metal-mortero en combinación con la humedad, para la formación de iones OH⁻, ver ecuación (17):



Los iones hidroxilo se combinan con el hierro para formar hidróxidos de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ecuación (18); y posteriormente se forman los óxidos de hierro tipo magnetita, ecuación (19).



Los resultados de E_{corr} coinciden con estudios donde mencionan que el equilibrio de las reacciones redox en la interfase metal-mortero de MAA se mantiene en valores catódicos mayores si se comparan con materiales convencionales a base de cemento portland, cementos binarios con MCS y en soluciones de poro simuladas [110,111]. Aunque la tendencia ascendente de los valores de E_{corr} y su estabilización desde 7 hasta 28 días sugieren una pasivación del acero embebido independientemente de la mezcla analizada, los valores de E_{corr} de la normativa indican incertidumbre de corrosión, por lo tanto, se considera necesario particularizar la escala para materiales con precursores de metacaolin con hasta 60% de caliza activada alcalinamente. Hasta 300 días de exposición a CO_2 en ambiente natural los valores obtenidos de las técnicas electroquímicas indican que las varillas embebidas se encuentran en un estado de pasivación, sin daño aparente por corrosión de acuerdo con las técnicas electroquímicas utilizadas.

7.2.2 Densidad de corriente (I_{corr})

La I_{corr} es un parámetro cinético del fenómeno de corrosión, que relaciona la R_p con una constante de proporcionalidad $B=26$ y 52 mV, para acero en estado activo y pasivo de corrosión, respectivamente, y se calcula con la fórmula de Stern&Geary $I_{\text{corr}}=B/R_p$ [93]. Este parámetro se utiliza para calcular la cantidad de metal que pasa a óxido por unidad de tiempo y de superficie de armadura expuesta [112]. El valor se expresa como unidad electroquímica en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y como la pérdida de masa por unidad de superficie y tiempo en unidades de milímetros por año, mm/año (mpy, por sus siglas en inglés). Valores por debajo de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o 0.001 mm/año se consideran en estado de pasivación del acero de acuerdo con las

recomendaciones Alconpat y la red temática DURAR [112]. En la Figura 37 se muestran los valores de I_{corr} de las mezclas hasta 300 días de exposición a CO_2 en ambiente natural industrial en unidades de $\mu A/cm^2$, contados a partir del término del periodo de curado en seco de 28 días en condiciones de laboratorio.

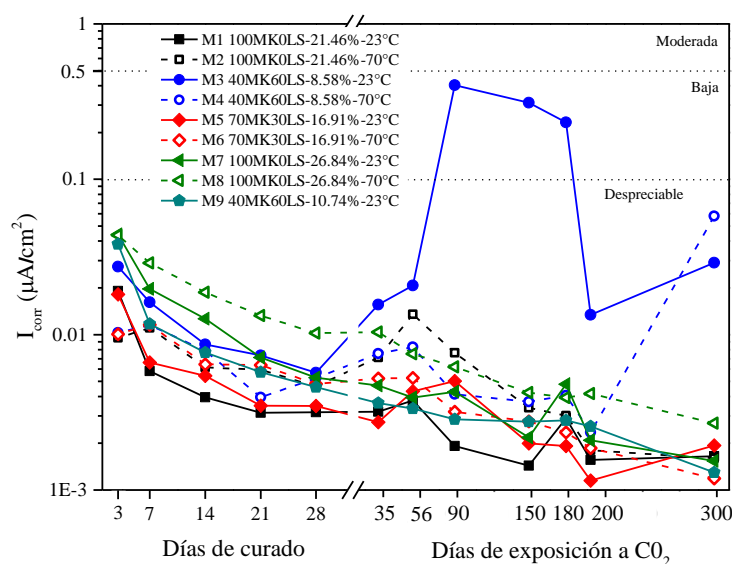


Figura 37. Valores de I_{corr} hasta 300 días de exposición a CO_2 en ambiente natural, posterior a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. $B=26$ mV.

Durante los primeros 28 días, las mezclas curadas a $23^\circ C$ pasan desde $0.04-0.08 \mu A/cm^2$ hasta $0.006-0.007 \mu A/cm^2$; mientras que las mezclas curadas a $70^\circ C/24h$ inician en valores muy cercanos a $0.02 \mu A/cm^2$ (M2, M4, M6), $0.09 \mu A/cm^2$ (M8) y descienden hasta $0.01-0.03 \mu A/cm^2$. El descenso de los valores de I_{corr} indican que la pasivación se alcanzó desde el inicio del monitoreo para todas las mezclas, y que todas las varillas de acero están protegidas por una capa pasiva que la protege de los agentes externos que se encuentran en la interfase acero-mortero.

Durante la exposición a carbonatación en ambiente natural industrial los valores de I_{corr} continuaron descendiendo hasta 300 días, a excepción de las mezclas M3 y M4. Los valores de la M4 presentaron un incremento súbito a 56 días de exposición, y se mantuvieron en la zona de baja velocidad de corrosión hasta 190 días de exposición; posteriormente se

ubicaron nuevamente en la zona de corrosión despreciable hasta 300 días. La mezcla M4 presentó un incremento a 190 días, sin embargo, se mantuvo en el mismo rango de velocidad de corrosión considerado despreciable.

El proceso de curado de los especímenes de mortero tiene poca influencia sobre los valores de I_{corr} , ya que todos se agruparon en un intervalo muy cercano. Sin embargo, los valores de las mezclas curadas a 23° C quedaron ligeramente por debajo de las que fueron curadas de manera acelerada. El curado a temperatura acelera la disolución de los precursores para la subsecuente polimerización y formación de productos de reacción, sin embargo, a partir de 7 días los valores resistencia mecánica se homologan [24].

La Figura 38 muestra otra forma de expresar la velocidad de corrosión en unidades de mm/año. Al ser la multiplicación del I_{corr} por un factor, la diferencia en la gráfica es la escala de magnitudes. Se aprecia que desde el inicio de las mediciones los valores de todas las mezclas se situaron en la zona de deterioro por corrosión *despreciable* para el acero embebido.

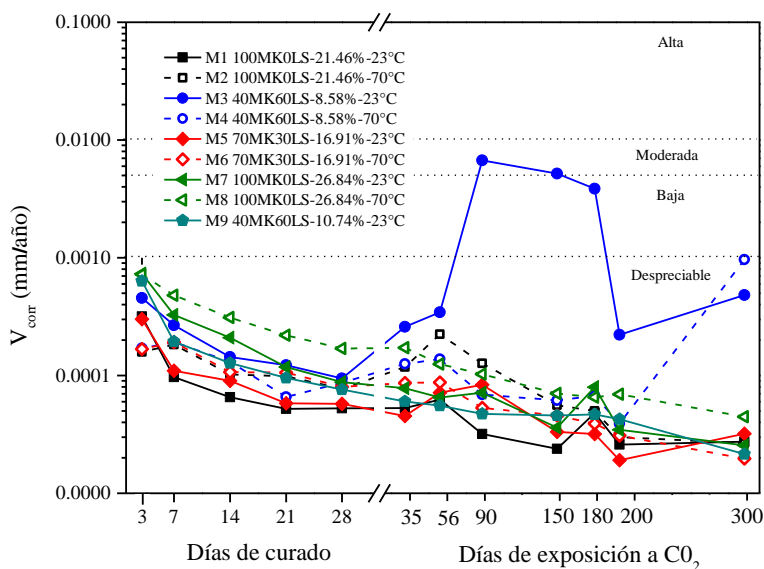


Figura 38. Valores de V_{corr} hasta 300 días de exposición a CO_2 en ambiente natural, posterior a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. $B=26$ mV.

7.2.3 Densidad de corriente acumulada ($I_{corr ac}$)

Una forma más clara de observar los valores de i_{corr} es haciendo la acumulación de los valores durante el periodo de monitoreo, $i_{corr ac}$ acumulada. De esta forma es más fácil identificar las etapas donde las varillas inician con el periodo de propagación de la corrosión y evaluar la influencia del medio de exposición al que está sometido el elemento en estudio, como se ilustra en la Figura 6.

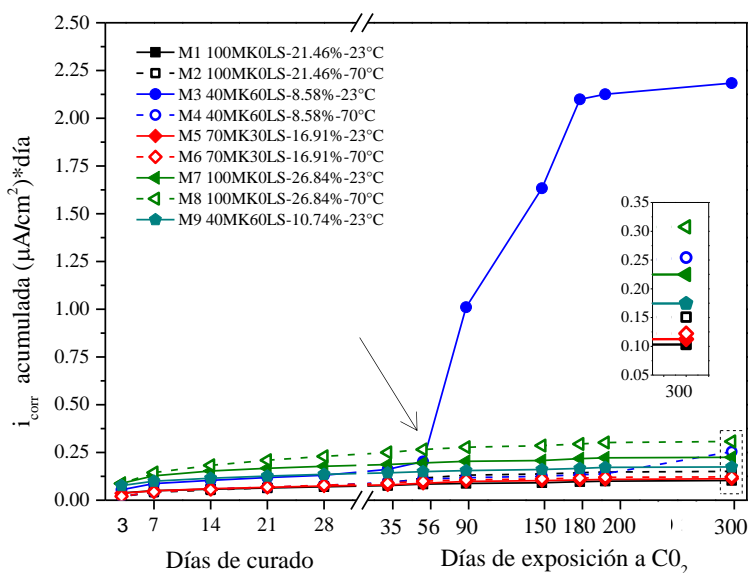


Figura 39. Valores de I_{corr} acumulada hasta 300 días de exposición a CO_2 en ambiente natural, posterior a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. $B=52$ mV.

En la Figura 39 se observa que el seguimiento de la I_{corr} de la mezcla M3 40MK60LS-8.58%-23 $^{\circ}C$ a 56 días de exposición a CO_2 en ambiente natural tiene un punto de inflexión donde cambia su pendiente súbitamente hacia valores de una densidad de corriente muy alta. Este incremento se mantiene ascendente hasta los 150 días de exposición, alcanzando valores de $2.13 \mu A/cm^2 \cdot día$. Desde 150 hasta 300 días de exposición los valores se mantienen de manera lineal.

7.2.4 Resistencia a la Polarización (R_p)

La R_p es definida por la relación entre el voltaje aplicado ΔE y el paso de corriente ΔI , cuando el metal se polariza en un estrecho rango de ± 20 -50 mV (Vs ECS) a partir del potencial de corrosión libre. El aumento de R_p respecto al tiempo se asocia con la formación de una capa pasiva en la superficie (descrita anteriormente) del acero. La capa pasiva genera una mayor resistencia del metal a polarizarse, requiriendo una mayor cantidad de corriente pasando a través de él para modificar su potencial en un rango considerado lineal de ± 20 mV.

La Figura 40 muestra los valores de R_p obtenida hasta 300 días de exposición a CO_2 en ambiente natural, posteriores a un periodo de curado de 28 días en seco, en condiciones de laboratorio. Los valores incrementan en un rango desde 576 a 2746 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 3 días, hasta 2565 a 8279 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 28 días de curado; este incremento de la R_p se asocia con la formación de una capa pasiva en la superficie de la varilla, detallada anteriormente en la sección de potencial de corrosión. A 28 días de curado, las mezclas con curado en condiciones de laboratorio alcanzan valores más altos comparados con el curado acelerado.

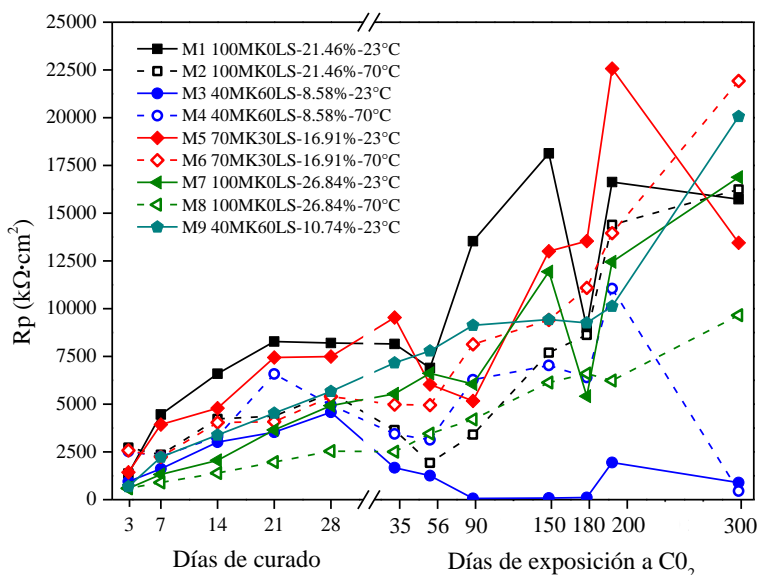


Figura 40. Valores de resistencia a la polarización (R_p) obtenidos hasta 300 días de exposición a CO_2 en ambiente natural, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. Velocidad de barrido 0.167 mV/s, sobrepotencial ± 20 mV.

La Figura 40 indica también la influencia de la exposición a CO₂ en un ambiente industrial hasta 300 días. A pesar de no conservar una tendencia semi lineal como en los primeros 28 días de curado, los valores de I_{corr} se mantuvieron ascendiendo (en diferentes proporciones para cada mezcla) sugiriendo que la fluctuación de valores se relacionó con factores climatológicos como la condición de humedad en la solución de poro al momento de realizar las mediciones, y no a la despasivación del acero embebido.

7.2.5 Relación entre E_{corr} e I_{corr}

Otra manera de analizar el comportamiento electroquímico del acero embebido en mortero activado alcalinamente es mediante la relación entre los parámetros de E_{corr} e I_{corr} para conocer la zona donde se agrupan los datos de todas las edades de medición y deducir las pendientes de Tafel. La Figura 41 muestra los valores de E_{corr} e I_{corr} hasta 300 días de exposición a CO₂ en ambiente natural. La mayoría de los puntos están agrupados en las zonas de “10% de probabilidad de corrosión” e “incertidumbre de corrosión” para E_{corr}; y de “despreciable” y “baja” para I_{corr} (resaltadas por el recuadro en color naranja).

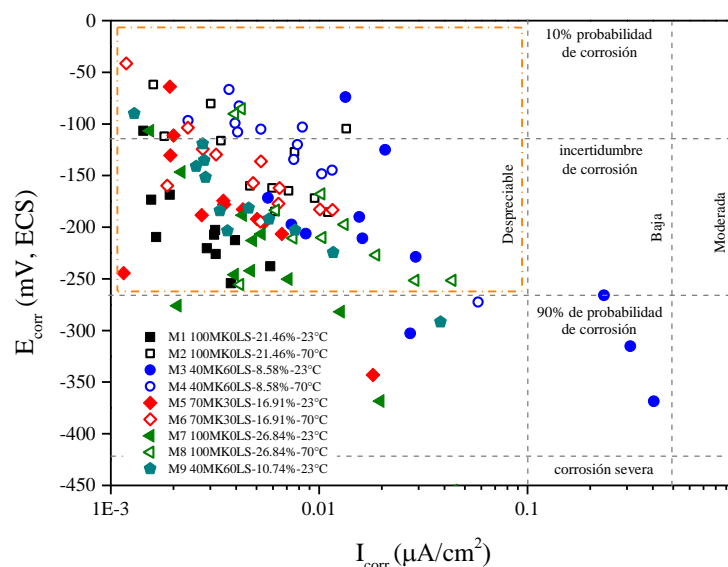


Figura 41. Correlación entre E_{corr} e I_{corr} de las mezclas de mortero hasta 300 días de exposición a CO₂ en ambiente natural, posteriores a 28 días de curado en condiciones de laboratorio, en seco.

En los valores de la Figura 41 también se pueden deducir las pendientes de Tafel, que se refieren a la caída de potencial (en mV) en una década (dec) de corriente. Las mezclas con un curado acelerado tienen una pendiente menor comparadas con las que se curaron en condiciones de laboratorio, con valores de ~80-185 mV/dec y 145-250 mV/dec, respectivamente, pudiendo comparar los valores con materiales a base de cemento portland donde las pendientes anódica y catódica tienen una pendiente cercana a 120 mV/dec [25].

Cabe mencionar que aunque el valor de E_{corr} indica el estado del acero embebido utilizando un equipo sencillo que puede ser aplicable en campo, es necesario corroborar con una técnica que indique la cinética de corrosión [113]. Aunque los valores de E_{corr} para las mezclas curadas en condiciones de laboratorio tuvieron una disminución en los primeros 7 días, de acuerdo con la I_{corr} los valores permanecen en un estado de pasivación desde el día 3 para ambas condiciones de curado. Lo anterior sugiere que la I_{corr} es un mejor indicador del estado del acero para los sistemas MAA-LSMK.

Algunos MAA presentan valores más altos, debido a la presencia de productos que originan reacciones de oxidación adicionales a la del Fe, como la precipitación de mackinawita (sulfuro de hierro, Fe_{1+x}S) al usar precursores de EAH con contenido de SO_3 superior a 3% [58].

La temperatura de curado influyó en el tiempo de pasivación del acero. Como se observa en la Figura 41, las mezclas con curado en condiciones de laboratorio (símbolos rellenos) agrupan el 85% de los valores dentro de la zona marcada con un recuadro naranja que indica corrosión despreciable para ambos parámetros electroquímicos. Los puntos que quedan fuera de ese recuadro corresponden a 3 y 7 días de curado. Por otro lado, las mezclas con curado acelerado (símbolos sin relleno) agrupan el 100% de los valores dentro del rango de corrosión despreciable desde el inicio de las mediciones. El tiempo necesario para considerar el proceso de pasivación del acero completo en materiales convencionales a base de cemento portland se ha reportado en periodos entre 10-14 días [8,84]; mientras que en soluciones de poro simuladas entre 4-24 h [114], debido principalmente al diferencial de concentración de iones del electrolito respecto al tiempo, siendo estática en una solución de

poro simulada y dinámica en el concreto convencional debido a la precipitación de productos de hidratación.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, el tiempo y los valores de pasivación que alcanzan las varillas de acero embebidas en las mezclas de MAA-LSMK analizadas sugieren un comportamiento similar al observado en materiales convencionales con cemento portland. Es necesario realizar una caracterización más amplia dirigida a las características de la capa pasiva formada en ambas matrices cementantes.

7.2.6 Curvas de polarización potenciodinámica

El análisis de las curvas de polarización permite evaluar la respuesta electroquímica del acero embebido mediante la interrelación entre el potencial de media celda y la intensidad de corriente en un rango de potencial mayor al del E_{corr} . Se analizó una región no lineal (a diferencia de la Figura 41), en un rango de $\pm 0.5-0.7$ V respecto al potencial de equilibrio para identificar los rangos de potencial y corriente donde se llevan a cabo las semi reacciones catódicas y anódicas del proceso de corrosión; identificar los rangos de pasividad y transpasividad; calcular los valores de β_a y β_c . Durante la prueba se genera una modificación en la capa pasiva por la cantidad de corriente inducida en el metal, considerándose un método destructivo. Para este estudio se obtuvieron curvas de polarización potenciodinámica, variando el potencial del electrodo a una velocidad seleccionada mediante la aplicación de una corriente previamente establecida a través del electrolito [115]. Las curvas de polarización mostradas en la Figura 42 se llevaron a cabo a los 28 días de curado, en las mismas condiciones que se realizaron las pruebas de R_p e EIE.

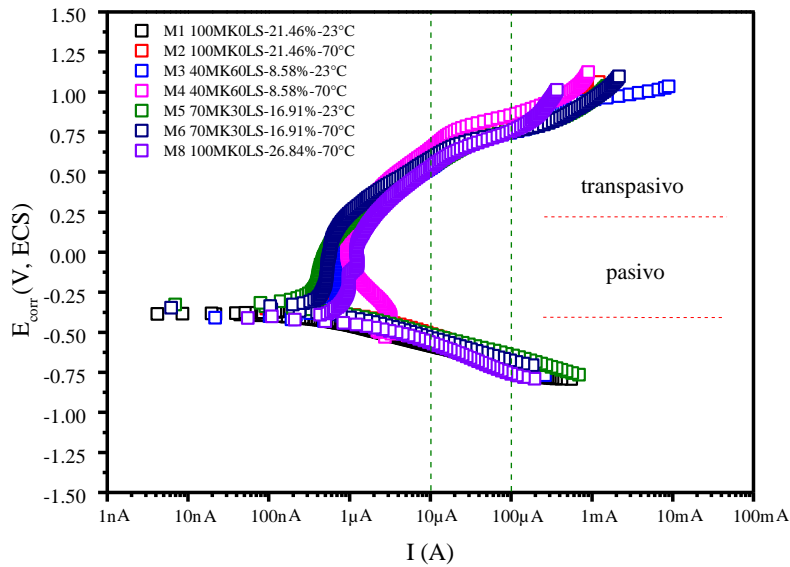


Figura 42. Curvas de polarización a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. Velocidad de barrido 0.166 mV/s, sobrepotencial -0.6 V a +0.8 V (Vs E_{OC})

De la Figura 42 se puede observar que los valores del potencial de media celda (E_{corr}) se situaron cercanos a ~ 400 mV (Vs ECS) para todas las mezclas. Se identificaron las regiones pasivas y transpasivas del acero en los rangos -0.38 a 0.25 V (vs ECS); y mayor a 0.25 V, respectivamente. Se analizó la década de 10-100 μ A para obtener las pendientes catódicas (β_c) y anódicas (β_a) que se utilizan en el cálculo de la constante de proporcionalidad B de la ecuación (12):

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)}$$

Los valores de la constante B para el acero embebido en las diferentes mezclas de mortero se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de β_a y β_c para el cálculo de la constante B utilizada para obtener la

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

Mezcla	β_a	β_c	B
--------	-----------	-----------	---

M1	287.30	142.70	41.40	mV
M2	216.10	188.60	43.73	mV
M3	213.4	163.3	40.17	mV
M4	208.3	142.8	36.79	mV
M5	234.9	127.8	35.94	mV
M6	150.9	145.2	32.13	mV
M8	212.1	201.7	44.89	mV
promedio			39.29	mV

El valor promedio de B=39.29 es comparable con B=52, utilizado bajo criterios de pasivación del acero. Para acero activo o en pruebas de campo, se sugiere el uso de B=26 mV [73].

7.2.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

La EIE se refiere a la relación entre una diferencia de energía potencial y el flujo de electrones generado por una señal de onda aplicada en un medio acuoso; se utiliza una señal de corriente alterna como fuerza motriz aplicada a un electrodo conductor para obtener una respuesta característica del sistema en un rango de frecuencias, en Hz [116]. Es un dato análogo a la Rp en corriente directa y se relacionan mediante la representación de acuerdo con la Ley de Ohm [116]:

$$R = \frac{V}{I} \text{ (corriente directa)}$$

$$Z = \frac{E}{I} \text{ (corriente alterna)}$$

Donde R es el resistor (Ω), V es el voltaje (V) e I es la corriente (amperes), para la corriente directa; E es el potencial (V) y Z es la impedancia (Ω), para corriente alterna. De

esta manera, la impedancia se define como la relación del voltaje aplicado entre la corriente, y representa la oposición al paso de corriente en un circuito de corriente alterna debido a la presencia de resistores, capacitores e inductores [116].

En esta sección se muestra la respuesta del acero embebido en las mezclas de mortero en forma de diagramas de Nyquist, diagramas de Bode-ángulo de fase y diagramas de Bode-módulo de impedancia. La Figura 43 muestra el circuito equivalente que se utilizó para el ajuste de la respuesta electroquímica del acero embebido, el cual consta de resistencias, elementos de fase constante (CPE) y elementos de Warburg (W).

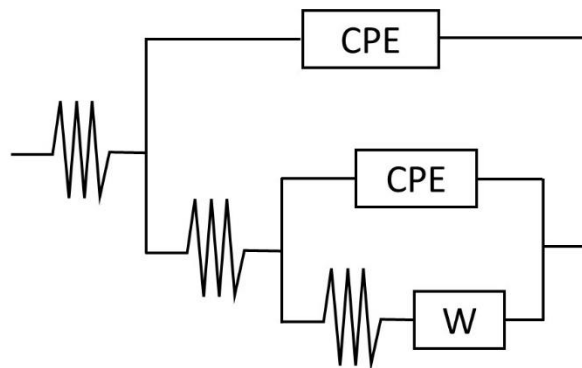


Figura 43. Circuito equivalente utilizado para evaluar la respuesta electroquímica.

7.2.7.1 Diagramas de Nyquist.

Los diagramas de Nyquist mostrados de la Figura 44 a la Figura 48 se caracterizan por la presencia de dos semicírculos incompletos que corresponden a dos interfases: la primera, en altas frecuencias, está asociada a la interfase del mortero; y la segunda a la interfase acero-mortero (capa pasiva) y el fenómeno de transferencia de carga. En frecuencias altas, mayores que 10^4 Hz, se observa el comportamiento de la matriz cementante; de 10^1 a 10^4 Hz se observa la película porosa formada en la interfase acero-concreto; frecuencias menores que 10^1 Hz describe el proceso de transferencia de carga y difusión de los productos de corrosión [96].

En todas las figuras se presenta un cuadro con escala hasta $45000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en ambos ejes para una mejor apreciación de los resultados. Se observa que el primer semicírculo, en

altas frecuencias, se desplazó hacia la derecha del eje Z' respecto al tiempo; durante los primeros 28 días de curado las líneas permanecen a la izquierda, en valores inferiores a $\sim 4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Una vez expuestos a carbonatación natural, los valores ascienden a partir de los 35 días de exposición. Lo anterior está asociado al aumento de la resistividad de la matriz cementante debido a su densificación por el proceso de polimerización y la formación de productos de reacción insolubles (geles poliméricos). Este comportamiento es similar en materiales a base de cemento portland; con sustituciones parciales y en MAA [94]. En soluciones de poro simuladas de CP este desplazamiento es menormente observable [117] ya que las concentraciones de iones en el electrolito son constantes y no representan la variación dinámica del proceso de reacción de los MAA.

El segundo semicírculo se caracterizó por el aumento de pendiente de los valores a frecuencias intermedias y bajas respecto al tiempo, relacionado con un fenómeno de transferencia de carga que corresponde a la existencia de una capa pasiva en la superficie del acero embebido [94,118].

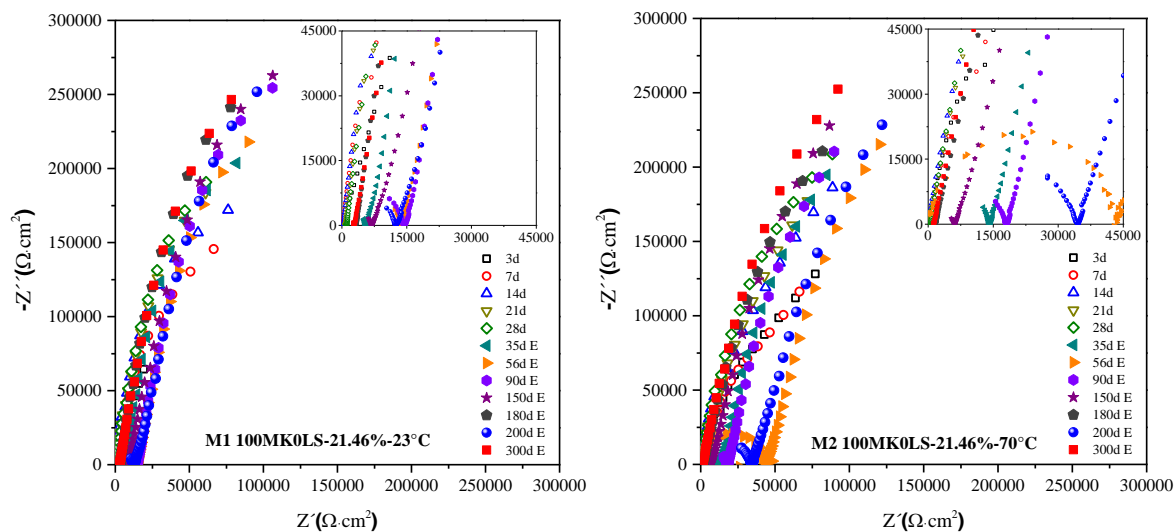


Figura 44. Diagramas de Nyquist de las mezclas M1 100MK0LS-21.46%-23°C y M2 100MK0LS-21.46%-70°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

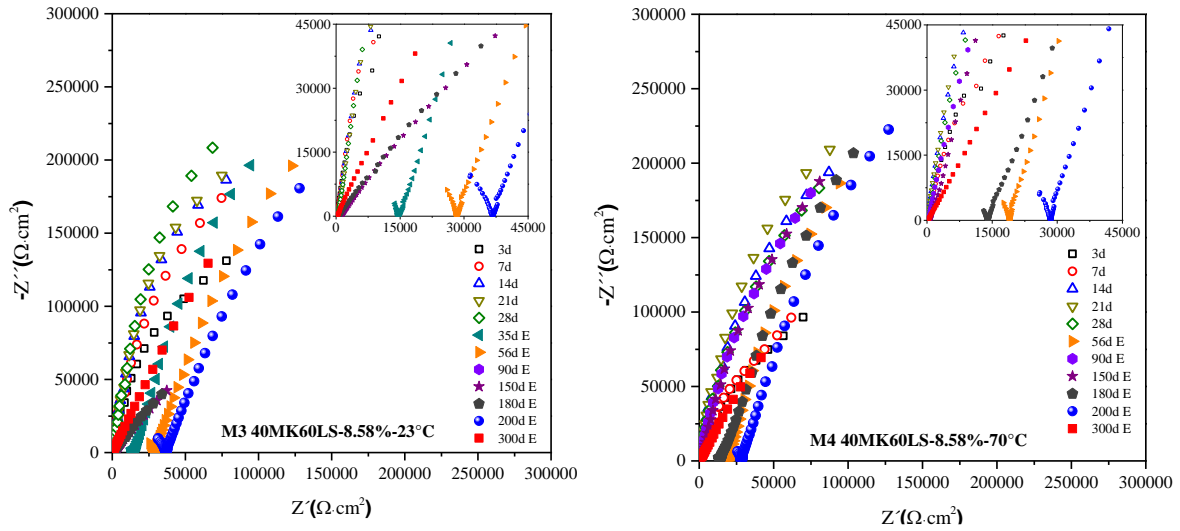


Figura 45. Diagramas de Nyquist de las mezclas M3 40MK60LS-8.58%-23°C y M4 40MK60LS-8.58%-70°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

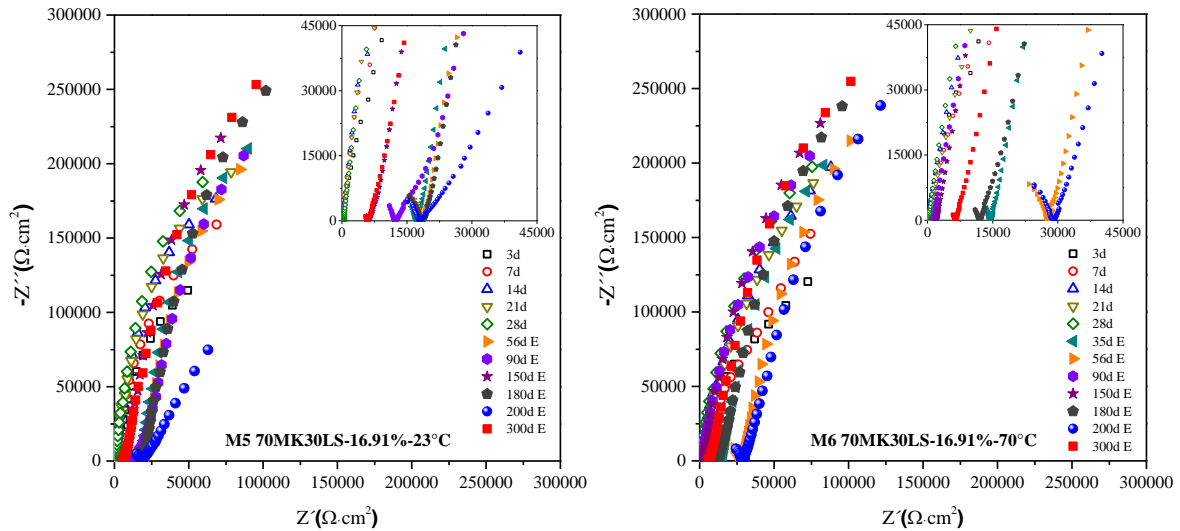


Figura 46. Diagramas de Nyquist de las mezclas M5 70MK30LS-16.91%-23°C y M6 70MK30LS-16.91%-70°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

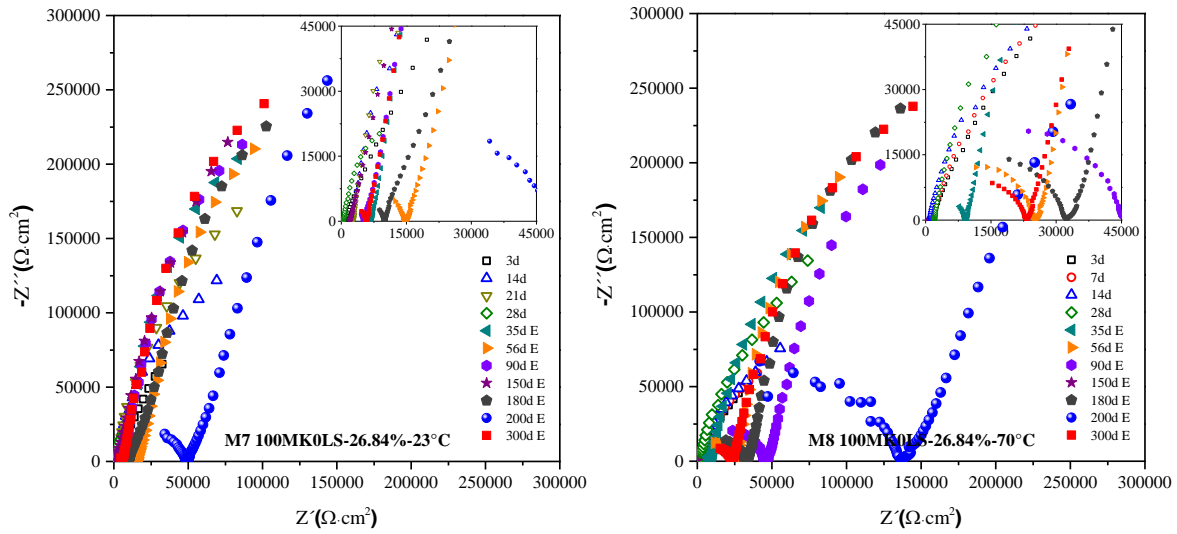


Figura 47. Diagramas de Nyquist de las mezclas M7 100MK0LS-26.84%-23°C y M4 100MK0LS-26.84%-70°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

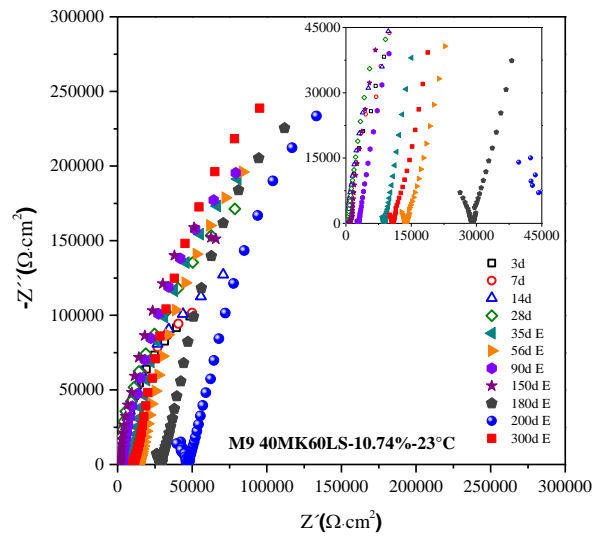


Figura 48. Diagramas de Nyquist de las mezclas M9 40MK60LS-10.74%-23°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

7.2.7.2 Diagramas de Bode-Módulo de impedancia

Los diagramas de Bode mostrados de la Figura 49 a la Figura 53 muestran la respuesta del sistema MAA-LSMK expuesto a carbonatación natural hasta 300 días, posteriores a 28 días de curado en condiciones de laboratorio. De manera general se observa que en el rango

de 10^4 a 10 Hz los valores describen una línea prácticamente horizontal, asociado a una respuesta resistiva del sistema. Este comportamiento resistivo se relaciona con la matriz cementante. En frecuencias menores que 10 Hz los valores incrementan gradualmente con una pendiente positiva pronunciada, mostrando un comportamiento capacitivo, asociado con la película pasiva y productos de corrosión en la interfase acero-mortero.

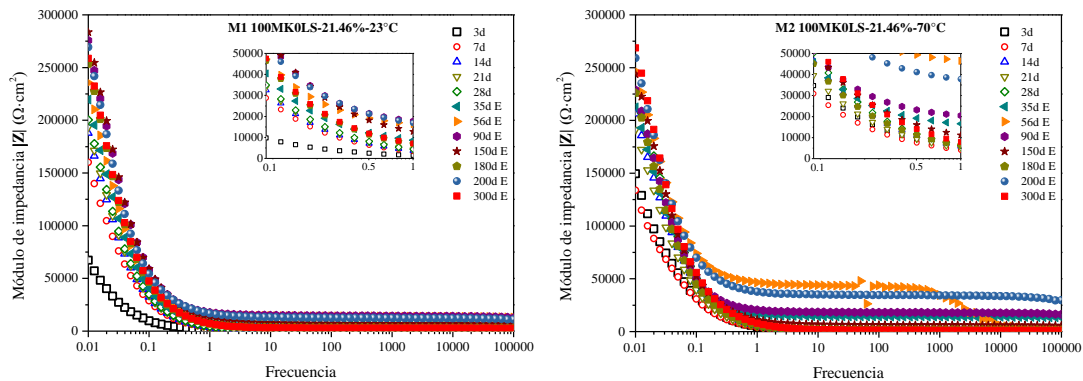


Figura 49. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de las mezclas M1 100MK0LS-21.16%-23°C y M2 100MK0LS-21.16%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

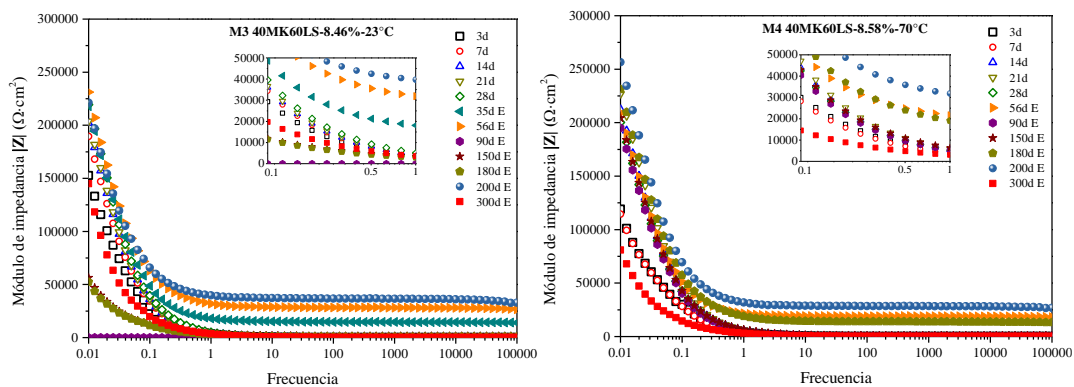


Figura 50. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de las mezclas M3 40MK60LS-8.58%-23°C y M4 40MK60LS-8.58%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

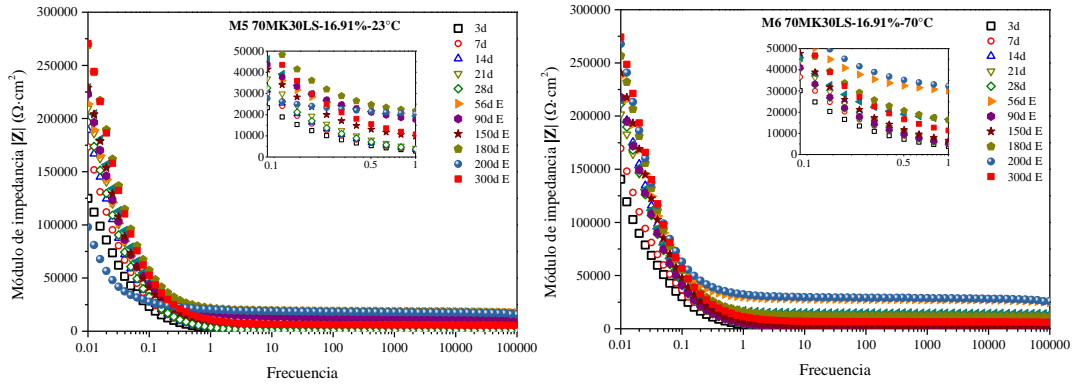


Figura 51. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de las mezclas M5 70MK30LS-16.91%-23°C y M6 70MK30LS-16.91%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

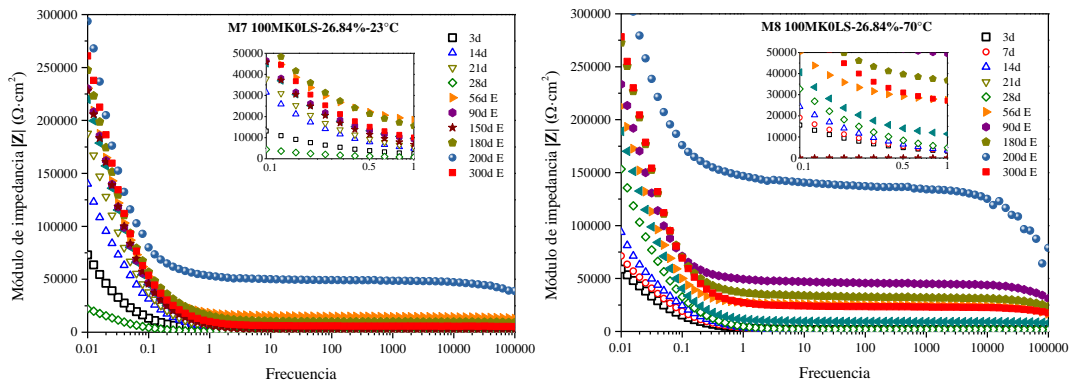


Figura 52. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de las mezclas M7 100MK0LS-26.84%-23°C y M4 100MK0LS-26.84%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

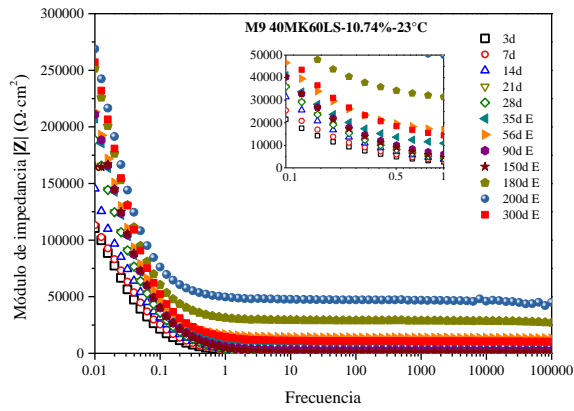


Figura 53. Diagramas de Bode - Módulo de impedancia de la mezcla M9 100MK0LS-10.74%-23°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

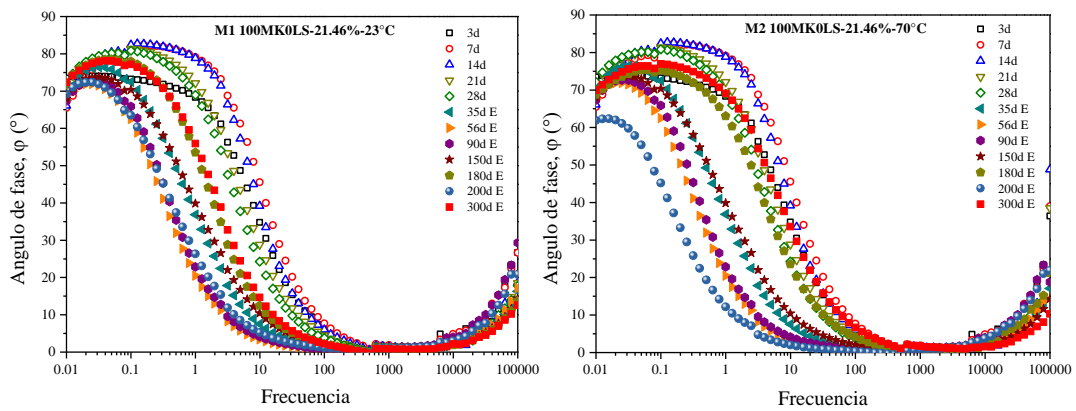


Figura 54. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de las mezclas M1 100MK0LS-21.16%-23°C y M2 100MK0LS-21.16%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

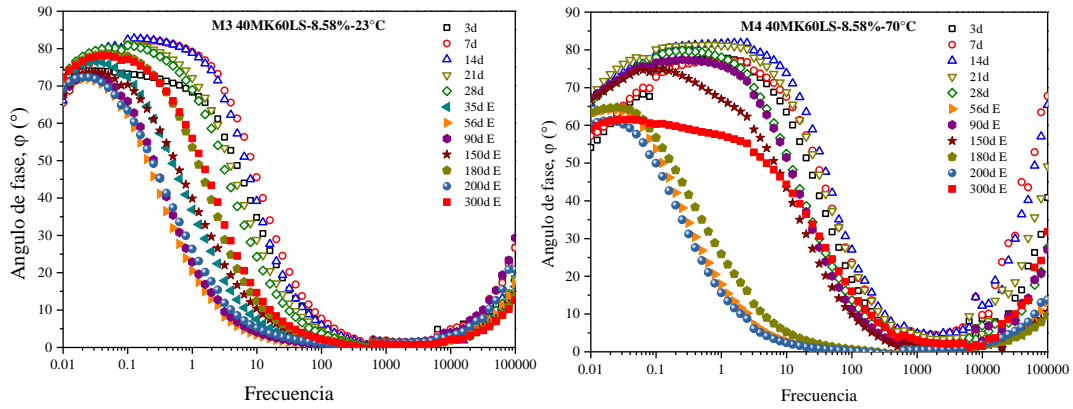


Figura 55. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de las mezclas M3 40MK60LS-8.58%-23°C y M4 40MK60LS-8.58%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

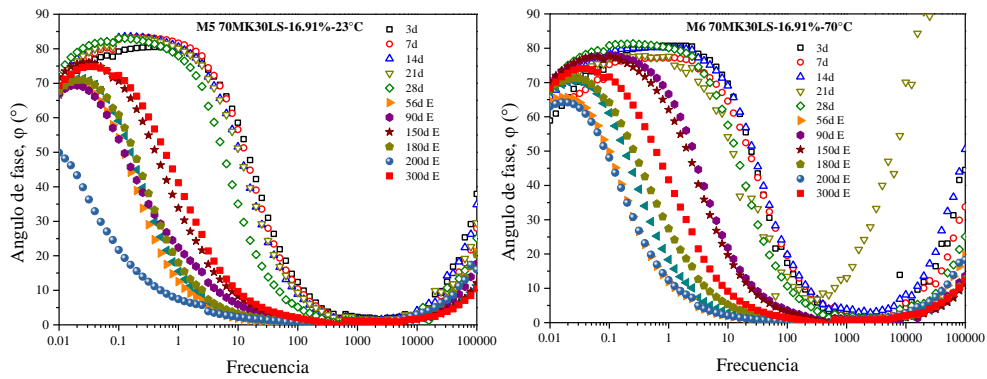


Figura 56. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de las mezclas M5 70MK30LS-16.91%-23°C y M6 70MK30LS-16.91%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

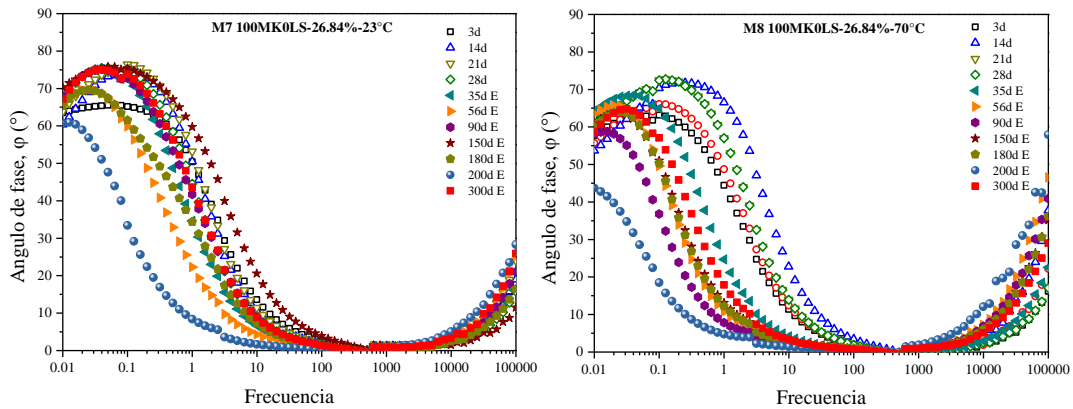


Figura 57. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de las mezclas M7 100MK0LS-26.84%-23°C y M4 100MK0LS-26.84%-70°C/24h en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

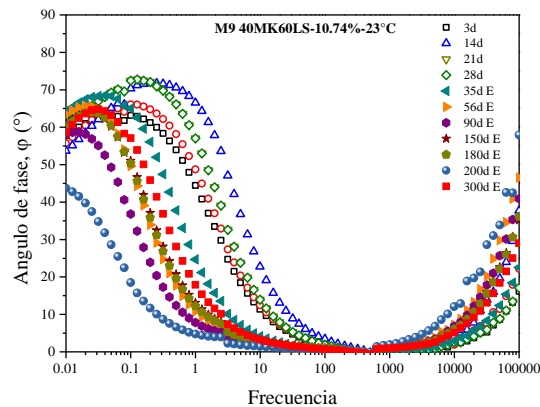


Figura 58. Diagramas de Bode – Ángulo de fase de la mezcla M9 40MK60LS-10.74%-23°C en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

7.2.8 Conclusiones del capítulo

Del estudio electroquímico y microestructural de las mezclas de mortero AAC-LSMK con contenidos de 0, 30 y 60% LS y relaciones molares Na/Al en un rango de 1.2-1.5 expuestos a carbonatación natural, se puede concluir lo siguiente:

Los valores de las técnicas electroquímicas y microestructurales sugieren que el acero embebido permaneció en estado pasivo durante todo el periodo de monitoreo.

El acero embebido se pasiva en matrices cementantes de MAA-LSMK con contenidos de hasta 60% de LS, representando una opción viable de material de construcción.

El proceso de curado acelerado (70°C / 24h) tuvo un efecto benéfico durante los primeros 14 días; en edades posteriores ambos procesos tuvieron un comportamiento similar hasta el final del estudio.

Todas las mezclas de mortero analizadas tuvieron una respuesta electroquímica considerada en la zona de *estado pasivo* de corrosión evaluadas con la normativa actual aplicable a materiales a base de cemento portland. Los rangos considerados en la normativa actual pueden ser utilizados para evaluar los sistemas de AAC-LSMK analizados en este trabajo.

7.3 Carbonatación acelerada

La carbonatación acelerada se indujo al colocar los especímenes en una cámara de carbonatación a una concentración de 4% de CO₂ con una humedad relativa entre 60-80%. De manera general, los valores de las técnicas electroquímicas indicaron que las varillas permanecieron en rangos de pasividad, de acuerdo con la normativa para materiales a base de cemento portland, para todas las mezclas en un rango de 0-60% de contenido de LS.

Adicional a las técnicas electroquímicas se obtuvieron perfiles de pH, patrones de DRX, ATG/ATD e imágenes de las varillas embebidas con microscopio petrográfico.

7.3.1 Potencial de corrosión (E_{corr})

El E_{corr} indica el equilibrio entre las reacciones de oxidación/reducción que se están llevando a cabo en la interfase metal-electrolito. La Figura 59 muestra los valores de E_{corr} en función del tiempo de exposición a 4% CO₂ en cámara de carbonatación (180 días), después de 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. Los intervalos de la probabilidad de corrosión están identificados en la normativa ASTM C876, para materiales a base de cemento portland.

Durante los primeros 28 días, que corresponden al periodo de curado, los valores de E_{corr} disminuyen (menos negativos), hacia la zona de pasivación. Para las mezclas curadas a temperatura ambiente, los valores disminuyen drásticamente de 3 a 7 días de curado en un

rango de 92 a 212 mV de disminución, pasando de la zona de 90% de probabilidad de corrosión y corrosión severa, a la zona de incertidumbre y 90% de probabilidad de corrosión. Desde 14 hasta 28 días, todos los valores se mantienen en la zona de incertidumbre de corrosión, con una pequeña disminución del valor de E_{corr} (rango de 6 a 33 mV). Las mezclas curadas de manera acelerada a 70°C por 24 horas se mantienen en valores similares desde 3 hasta 28 días, en el rango de incertidumbre de corrosión.

La estabilidad de los valores de E_{corr} desde 3 hasta 28 días de las mezclas curadas a 70°C por 24 h comparadas con las que fueron curadas en condiciones de laboratorio puede deberse a la rápida formación de productos de reacción insolubles tipo C-A-S-H [27]. La temperatura de curado aceleró la disolución de los precursores por los álcalis de la fase acuosa y se formó una matriz cementante con las condiciones de alcalinidad suficientes para pasivar al acero de acuerdo con el diagrama de Pourbaix [48] con valores de pH mayores a 11.6. Este resultado a edades tempranas concordó con pruebas preliminares de resistencia a la compresión con mezclas que contenían 30% de caliza. Se observó que a los 3 días de curado las mezclas curadas a 70°C alcanzan ~80% de su resistencia a la compresión a 28 días de curado, comparadas con ~40% para las que fueron tratadas en condiciones de laboratorio.

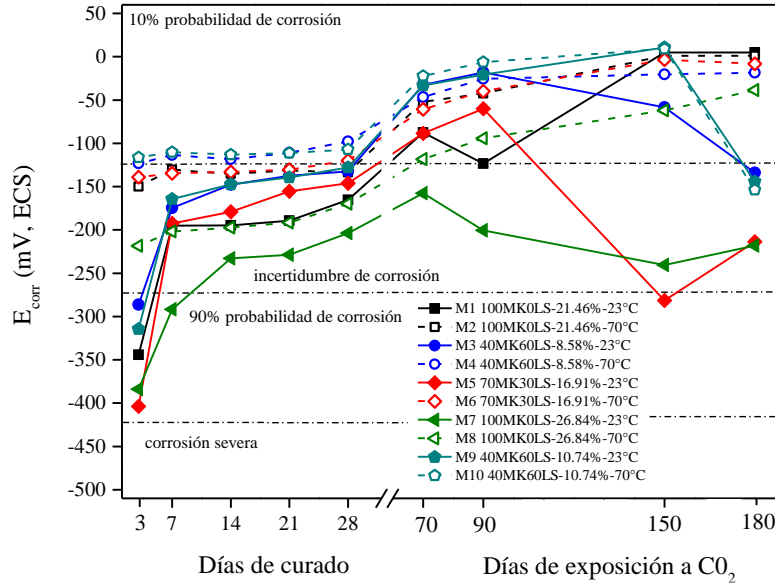


Figura 59. Valores de potencial de corrosión (E_{corr}) hasta 180 días de exposición a 4% de CO_2 en cámara de carbonatación, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio.

Durante el periodo de exposición a CO_2 en la cámara de carbonatación, los valores de E_{corr} de las mezclas curadas en condiciones de laboratorio ($23^\circ C$) descendieron a partir de los 90 días de exposición. Al concluir los monitoreos a 180 días, las mezclas curadas en condiciones de laboratorio permanecieron en la zona de incertidumbre de corrosión, mientras las curadas de manera acelerada en la zona de 10% de probabilidad de corrosión, de acuerdo con los parámetros de la normativa ASTM C876 para materiales a base de cemento portland.

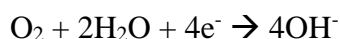
Una explicación para la rápida estabilización de las mezclas con curado acelerado a $70^\circ C$ por 24 h es que el oxígeno es consumido en la reacción catódica, disminuyendo su concentración en la interfase del metal. La difusión del oxígeno a través de la red de poros del electrolito (mortero) se ve alterada en una zona cercana a la superficie del metal denominada capa de difusión. En un proceso de curado con temperatura la disolución-precipitación del precursor para la formación de productos de reacción se acelera y promueve la reacción catódica, consumiendo más rápido el oxígeno en la capa de difusión (la concentración tiende a ser cercana a 0). El oxígeno se consume al combinarse con los electrones de Fe, de la reacción de oxidación del metal, y la humedad en el área circundante

a la varilla para la formación de iones OH^- . Ambas reacciones ocurren de manera simultánea, y se describen a continuación:

Reacción de oxidación del metal, quedando en estado Fe^{2+} :



Reacción de reducción del oxígeno en combinación con humedad y los electrones liberados:



De la disponibilidad de iones OH^- y iones metálicos, se forman oxi-hidróxidos y después óxidos que pasivan al acero. En el curado a temperatura la capa pasiva se forma y estabiliza más rápido. De acuerdo con los valores de E_{corr} , las varillas embebidas permanecieron en estado pasivo, sin aparente daño por corrosión generalizada, efecto asociado a la exposición a CO_2 .

7.3.2 Resistencia a la polarización lineal (R_p)

La R_p es uno de los métodos para medir la tasa de corrosión, la muestra se polariza en un rango de ± 20 mV con respecto al potencial de circuito abierto y se mide la respuesta de la corriente. Los datos se trazan utilizando escalas lineales, y la pendiente de los datos de potencial frente a la densidad de corriente en el potencial de circuito abierto ($\Delta E/\Delta i$) se denomina resistencia de polarización, R_p , y es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión (mostrada posteriormente).

Los valores de resistencia a la polarización se obtuvieron de la técnica de R_p , aplicada a las varillas embebidas en morteros con precursores de metacaolín con hasta 60% de piedra caliza activados alcalinamente. Durante los 28 días de curado los valores mantuvieron una tendencia ascendente, asociando este comportamiento a la formación de una capa pasiva densa y adherente, compuesta principalmente por óxidos de Fe tipo Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Las varillas embebidas en los especímenes de mortero fueron limpiadas químicamente siguiendo el proceso descrito en la norma ASTM G1, por lo que el aumento de la R_p es congruente con

el estado inicial del acero. Los valores alcanzados a 28 días se agruparon en un rango de 2100 a 5750 $k\Omega \cdot cm^2$ para todas las mezclas.

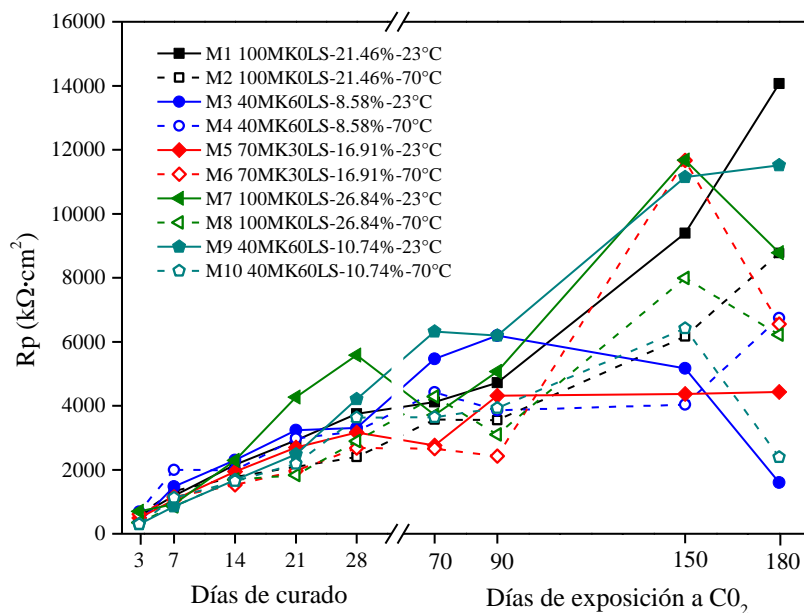


Figura 60. Valores de Rp de acero embebido en las mezclas de mortero activado alcalinamente M1 a M10, expuesto hasta 180 días a 4% CO_2 en cámara de carbonatación, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. Velocidad de barrido 0.167 mV/s, sobrepotencial ± 20 mV.

A los 70 y 90 días de exposición los valores de todas las mezclas se mantienen en un rango similar a 28 días de curado (2000 a 5800 $k\Omega \cdot cm^2$). A partir de 90 días de exposición, las mezclas curadas de manera acelerada ascendieron de manera drástica, con excepción de la M4 que permanece en un valor muy estable. Las mezclas M1, M7 y M9 ascendieron a valores entre 9000 y 11700 $k\Omega \cdot cm^2$, mientras las mezclas M3 y M5 permanecieron entre 4000-5000 $k\Omega \cdot cm^2$. Al final del periodo de monitoreo, las mezclas curadas en condiciones de laboratorio M1, M7 y M9 son las que alcanzaron los valores más altos.

7.3.3 Densidad de corriente (I_{corr})

La densidad de corriente es un parámetro que indica en términos eléctricos la cinética del fenómeno de corrosión. Es producto de sustituir el valor de R_p en la ecuación (10) de Stern&Geary [93] y se expresa en $\mu A/cm^2$:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (20)$$

Donde B representa la constante de proporcionalidad ($B=52$ para estado pasivo, $B=26$ para estado activo) y R_p es el valor de la resistencia a la polarización. En la Figura 61 se muestran los rangos del riesgo de corrosión en función de la densidad de corriente para materiales a base de cemento portland [112], donde se considera que las muestras con valores menores que $0.1 \mu A/cm^2$ se encuentran en estado pasivo.

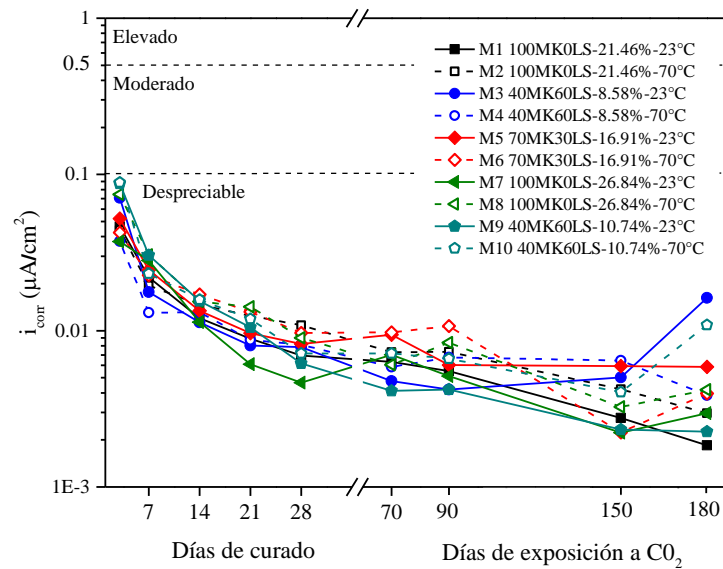


Figura 61. Valores de I_{corr} de acero embebido en las mezclas de mortero activado alcalinamente M1-M10, expuesto hasta 180 días a 4% CO_2 en cámara de carbonatación, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio. Valor de $B=26$ mV/década.

Desde el inicio del monitoreo los valores de I_{corr} se mantuvieron por debajo de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, considerándose en estado pasivo. Durante los primeros 28 días, todas las mezclas tuvieron una tendencia descendente, pasando de rangos entre $0.037\text{-}0.09 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a los 3 días de curado, hasta $0.005\text{-}0.013 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a 28 días. Este comportamiento es característico de un proceso de pasivación, donde la varilla fue limpiada químicamente (decapada) previo a ser embebida en las mezclas de mortero. Primero se lleva a cabo un proceso de transferencia de carga, ya que el acero se encuentra activo y la pasivación está llevándose a cabo mediante la formación de óxidos en un proceso explicado anteriormente.

A partir de 70 días la exposición de los morteros a CO_2 no modificó la tendencia de los valores de I_{corr} , que se mantuvo disminuyendo hacia valores de menor daño por corrosión. A 150 días de exposición, las mezclas M3 y M10 modificaron la tendencia hacia la zona de activación, sin embargo, al final del monitoreo los valores para todas las mezclas se englobaron en un intervalo entre $0.002\text{-}0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, considerándose en estado de pasivación.

7.3.4 Densidad de corriente acumulada ($i_{\text{corr acum}}$)

Otra forma de analizar los resultados es mediante la densidad de corriente acumulada. Los cambios de pendiente para cada curva permiten distinguir mejor el daño por corrosión, de acuerdo con el modelo de vida de servicio (Figura 6, en la sección de marco teórico) que contempla 5 etapas: despasivación, corrosión, agrietamiento, pérdida de sección y pérdida de seguridad estructural.

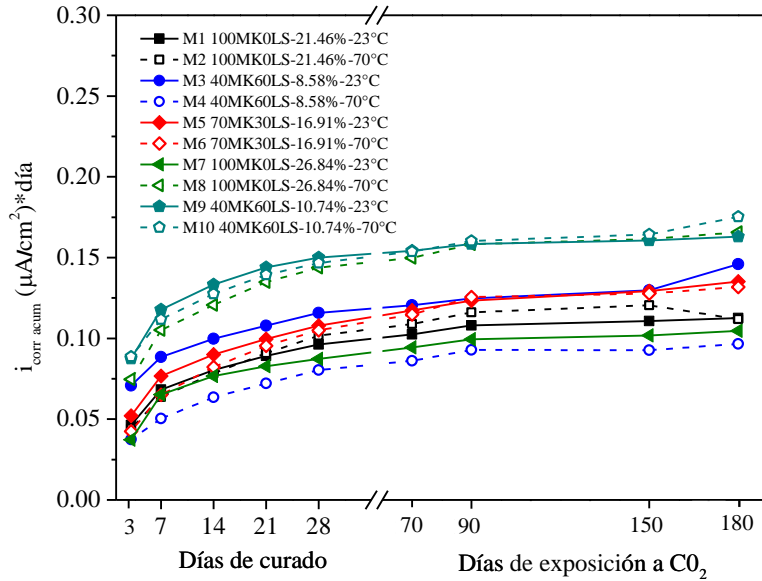


Figura 62. Valores de $i_{\text{corr acumulada}}$ de acero embebido en las mezclas de mortero activado alcalinamente M1-M10, expuesto hasta 180 días a 4% CO_2 en cámara de carbonatación, posteriores a 28 días de curado en seco, en condiciones de laboratorio.

Los valores de la Figura 62 muestran un ascenso desde 3 hasta 28 días, que corresponde a la etapa de pasivación de todas las mezclas. En el periodo de exposición los valores se estabilizan, permaneciendo así hasta 180 días. Las mezclas M3, M8 y M10 tienen un ligero cambio de pendiente positiva a partir de 150 días, sin embargo, no es posible deducir que se inicia la etapa de despasivación del acero, ya que los valores se ubican en rangos de 0.1, 0.15 y 0.16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$, respectivamente.

7.3.5 Curvas de polarización

Las curvas de polarización presentadas a continuación fueron obtenidas en modo potenciodinámico, donde el potencial del electrodo es variado a un valor seleccionado mediante la aplicación de una corriente a través del electrolito. Este método permite identificar la corriente de corrosión e identificar reacciones de corrosión específicas como la corrosión por picaduras [115].

En la Figura 63 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) a 28 días de curado. Se aprecia una superposición de todos los sistemas, como un comportamiento muy similar entre sí. Los valores del potencial de corrosión se situaron entre -0.15 y -0.5 V,

respecto al ECS. Las mezclas con curado acelerado se situaron en un rango más estrecho de potencial, comparadas con el curado en condiciones de laboratorio, coincidiendo con los valores reportados en las secciones 7.3.1 y 7.3.3.

Los valores de las mezclas AAM-LSMK coinciden con lo reportado en morteros de GP con precursores de CV y CV/EAH [119], donde no existen reacciones de oxidación adicionales a las del Fe. El análisis de las β_a y β_c para obtener la constante B de la ecuación para el $I_{corr}=B/R_p$ se puede realizar en la misma década que los resultados de la sección 7.2.6.

Analizando la zona anódica de las curvas, se deduce una zona de pasividad hasta ~ 0.1 V, Vs ECS para todas las mezclas, a pesar de tener un potencial de corrosión en diferentes rangos; el valor de corriente para la zona de pasividad se situó en 1-4 μ A. Este rango también ha sido reportado por otro autores, comparando el valor de pH de las mezclas a 28 de los sistemas AAM-LSMK con mortero convencional [88]. Los valores de E_{corr} en la zona de pasividad corresponden a los encontrados en la sección 7.3.1.

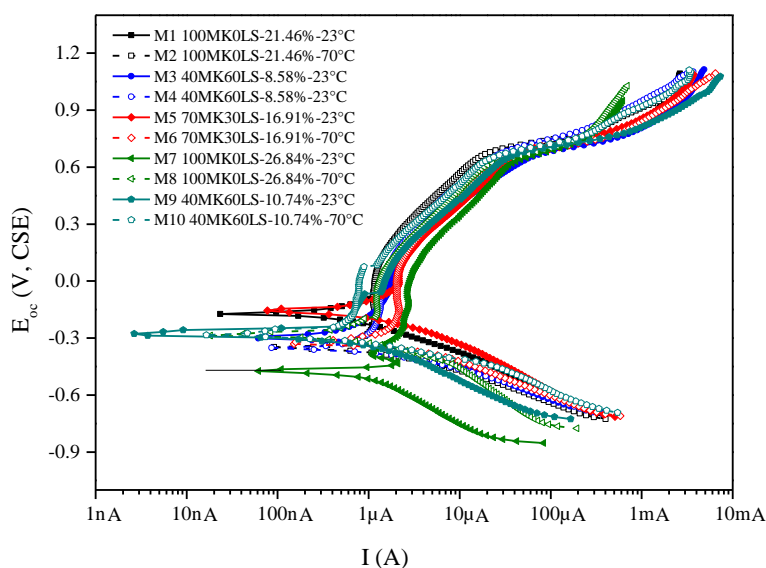


Figura 63. Curvas de polarización de acero embebido a 28 días de curado en condiciones de laboratorio.

Los valores de la Figura 64 y Figura 65 muestran las CPP a 90 y 180 días de exposición a CO_2 en cámara de carbonatación, respectivamente. En ambas gráficas se puede

identificó que los valores del potencial de equilibrio se situaron en un rango más estrecho respecto a los 28 días de curado, en un valor entre -0.2 a -0.4 V, Vs ECS. Se observa que las mezclas con curado acelerado permanecieron en valores de corriente en la zona de pasividad de 1 μ A. La mezcla M7 se mantuvo en la zona de pasividad a una corriente de alrededor de 12 μ A. Esta tendencia se puede asociar con la nivelación del pH del mortero a la profundidad de la varilla de acero (descrito más adelante).

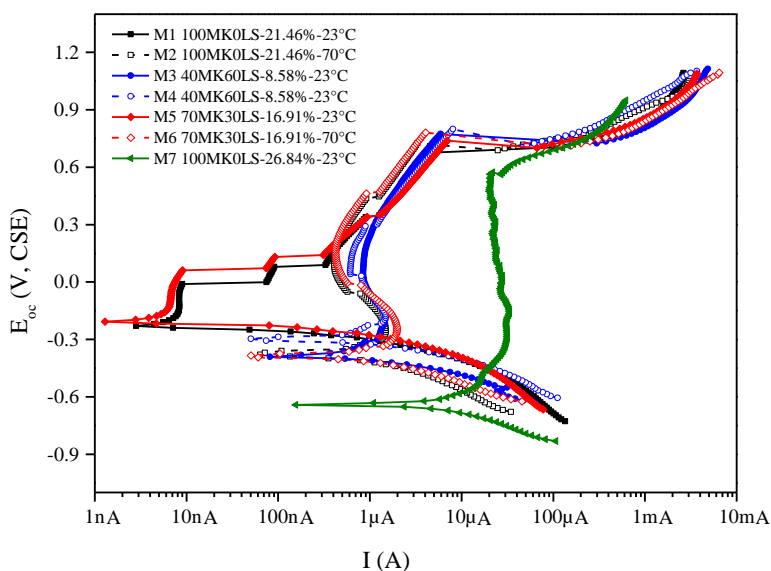


Figura 64. Curvas de polarización de acero embebido a 90 días de exposición a 4% CO₂ en cámara de carbonatación.

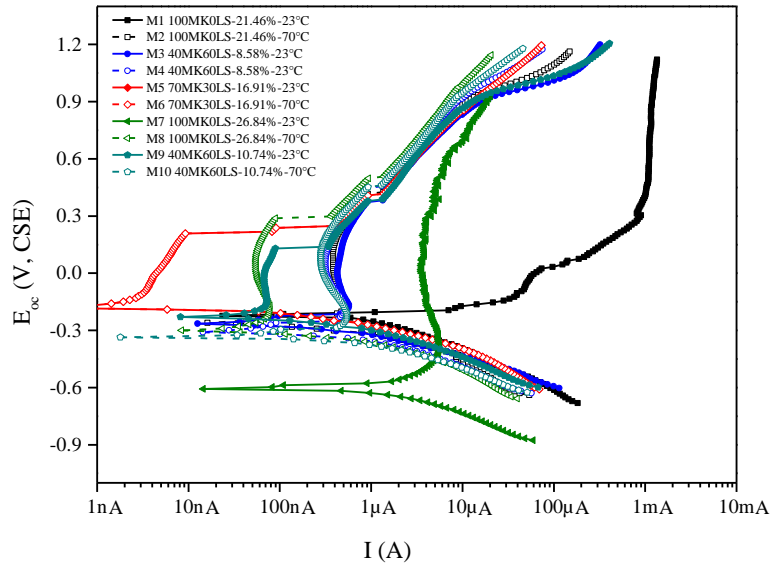


Figura 65. Curvas de polarización de acero embebido a 180 días de exposición a 4% CO₂ en cámara de carbonatación.

7.3.6 Pérdida gravimétrica de acero embebido

Se obtuvo la pérdida de masa de las varillas embebidas a 180 días de exposición a 4% CO₂ en cámara de carbonatación a una humedad relativa de 60-80%.

Tabla 4. Pérdida de masa de varillas embebidas a 180 días de exposición a 4% CO₂.

Mezcla	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Diferencia (g)
M1	15.2279	15.2178	0.0101
M2	15.0532	15.0520	0.0012
M3	14.8348	14.8133	0.0037
M4	15.0219	15.0204	0.0015
M5	14.8193	14.8127	0.0066
M6	15.1675	15.1662	0.0013
M7	15.2202	15.0590	0.1612
M8	14.7634	14.9355	-0.1721
M9	15.2279	15.5066	-0.2787

M10	15.2279	15.0179	0.2100
-----	---------	---------	--------

7.3.7 Perfiles de pH

Los morteros fueron expuestos a una concentración de 4% de CO₂ con el fin de acelerar el proceso de carbonatación y analizar su efecto en la matriz cementante. El deterioro por carbonatación en materiales a base de cemento portland inicia cuando el CO₂ atmosférico se disuelve en la solución de poro en forma de ácido carbónico (HCO₃). El HCO₃ reacciona con el hidróxido de calcio para la formación de carbonato de calcio (CaCO₃), disminuyendo el pH de la solución de poro en el área circundante a la varilla de acero. La disminución de pH compromete la estabilidad de la capa pasiva y una vez que se disuelve inicia el proceso de corrosión generalizada. En el caso de los materiales a base de cementos activados por álcalis a base de metacaolin/caliza no se precipita Ca(OH)₂ en la matriz cementante como producto de hidratación. Sin embargo, la fase acuosa de la solución de poro contiene NaOH que no ha provocado la disolución de los precursores. Se ha reportado que cuando el NaOH sin reaccionar se combina con el CO₂ disuelto en la solución de poro se generan carbonatos de sodio tipo natrón (Na₂CO₃·10H₂O) o nahcolita (NaHCO₃)[54], que son compuestos que presentan valores de pH ~10. De esta forma el efecto de carbonatación afecta de distinta manera al acero comparado con la formación de CaCO₃ que disminuye la alcalinidad de la matriz cementante a valores de pH<9 y compromete la estabilidad de la capa pasiva del acero, acelerando el proceso de deterioro por corrosión.

La Figura 66 muestra un perfil de pH a 2,4,6,8 y 10 mm de profundidad a 90 días de exposición a 4% CO₂, con humedad relativa 60-80%, en cámara de carbonatación. La línea vertical punteada indica el espesor de recubrimiento de 7 mm de los especímenes con acero de refuerzo. En los primeros 2 mm de profundidad los valores de pH se situaron entre 9.6 y 10.5, donde se apreció la influencia de la cantidad de metacaolin y la concentración de NaO en las mezclas de mortero comparado con el valor de pH alcanzado. A 2 mm de profundidad, las mezclas con M7 y M8 con 100% de contenido de MK y la concentración de NaO más alta de 26.84% registraron valores de pH 10.5; mientras que las mezclas M3 y M4 con 60% de LS y 8.58% de NaO registraron valores de pH 9.6.

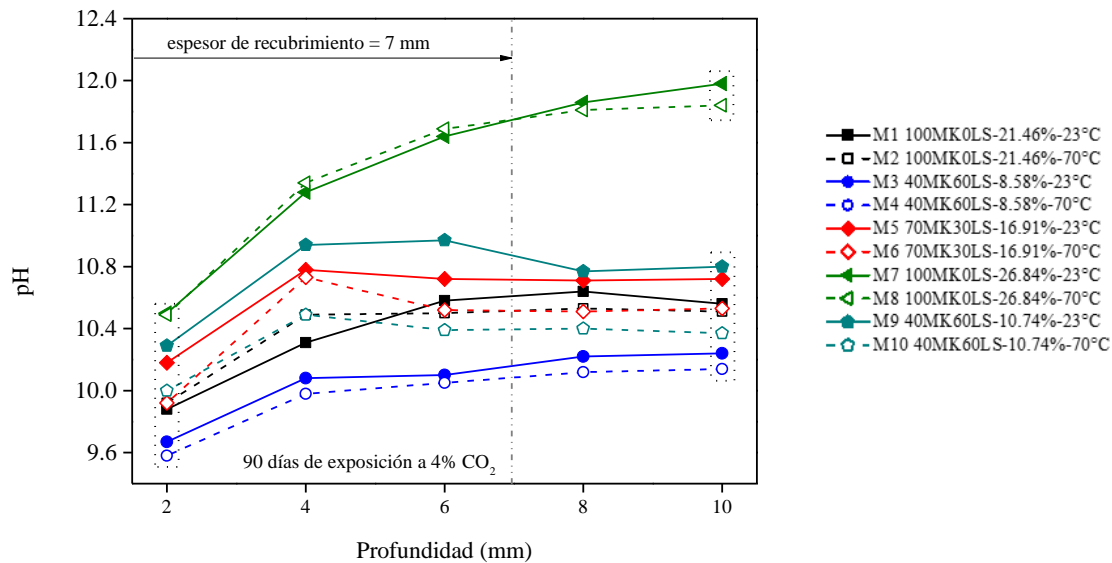


Figura 66. Perfil de pH a 2, 4, 6, 8 y 10 mm de profundidad en mortero expuesto 90 días a 4% CO₂.

A 10 mm de profundidad las mezclas M1 y M2 alcanzaron valores de pH 11.8 y 11.9, respectivamente; mientras que las mezclas M3 y M4 quedaron en valores de pH 10.1 y 10, respectivamente. El resto de las mezclas (M5 a M10) quedan en un intervalo muy cercano entre 10.2 y 10.7.

La pendiente de las líneas indicó una disminución de los valores entre 2 y 4 mm de profundidad. A partir de esa profundidad los valores se mantuvieron en una tendencia semi lineal que sugiere que el efecto de la exposición acelerada a CO₂ ha causado deterioro en la zona superficial de los especímenes, y que a la profundidad de recubrimiento los valores de pH se mantienen en niveles suficientes para proporcionarle pasivación al acero reforzado.

Se identificó que el efecto de la temperatura de curado no es un factor determinante para disminuir la carbonatación en la matriz cementante. Las mezclas M3 y M4, con la mayor cantidad de LS y la menor cantidad de NaO fueron las de menor valor de pH, en todas las profundidades de análisis.

En la Figura 67 se muestran los perfiles de pH a 180 días de exposición; a excepción de la mezcla M1, el comportamiento de todas las mezclas fue muy similar: una disminución

de 2 a 4 mm de profundidad y a partir de 4 mm con una línea semi lineal hasta 10 mm. La mezcla M1 presentó una tendencia semi lineal con pendiente $\sim 45^\circ$.

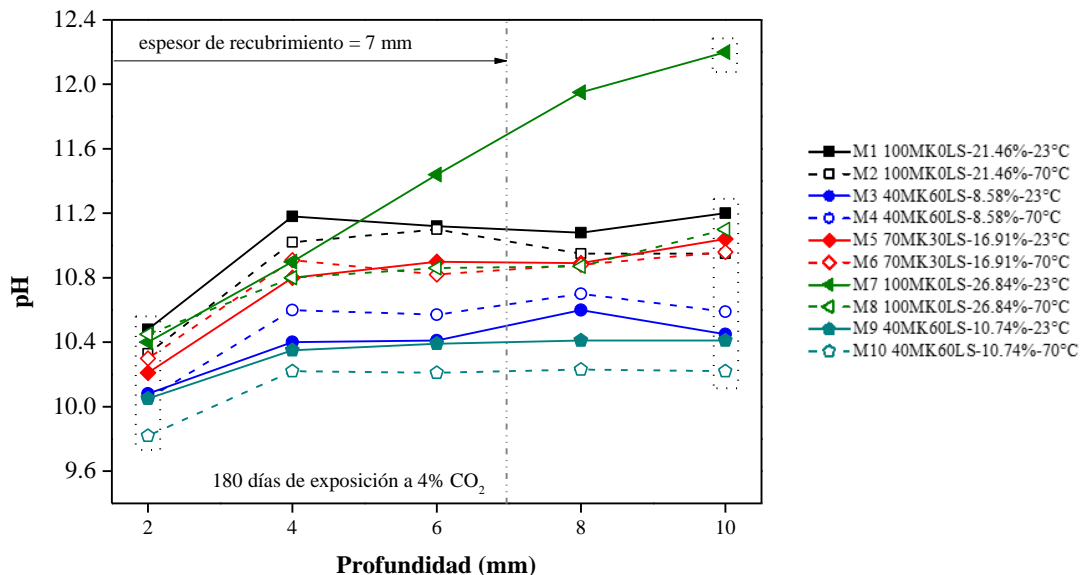


Figura 67. Perfil de pH a 2, 4, 6, 8 y 10 mm de profundidad en mortero expuesto 180 días a 4% CO₂.

A 2 mm de profundidad los valores se sitúan en un rango muy parecido a los mostrados en la Figura 66 a 90 días de exposición en las mismas condiciones. Un cambio notable es que las mezclas M9 y M10 quedaron ligeramente por debajo de los valores de las mezclas M3 y M4 que presentaron los valores más bajos a 90 días de exposición. Nuevamente se observó el efecto de la cantidad de LS y la concentración de NaO. Ya que la cantidad de NaO está ajustada respecto al contenido de MK, una mayor sustitución de MK requiere menos cantidad de álcalis, aportando una menor alcalinidad a la solución de poro.

En la Figura 67 a la profundidad de 2 mm se aprecia que a mayor cantidad de LS, menor valor de pH. Asimismo, que excepto por la mezcla M1, todas las mezclas conservaron la misma tendencia en sus valores: decremento de 2 a 4 mm y estabilización semi lineal hasta 10 mm de profundidad. Las mezclas con la mayor cantidad de LS permanecieron en valores de pH entre 10 y 10.4; M5 y M6 en valores de pH ~ 10.9 ; M1 y M2 en pH 10.9 y 11.1, respectivamente.

De manera general las mezclas curadas aceleradamente a 70°C por 24 h alcanzan menores valores de pH comparadas con las curadas en condiciones de laboratorio; el contenido de LS y la concentración de NaO influyeron en los valores de pH a diferentes profundidades. De acuerdo con lo reportado por Pérez y Escalante [25] se ajustó la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en 3.34 para todas las mezclas; la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ está ajustada para diferentes contenidos de LS (consultar

Tabla 1), manteniendo un equilibrio en las especies de la solución de poro.

Las mezclas M1 a M4 se mantuvieron con una relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.20 y el contenido de caliza redujo el %NaO de 21.46% a 8.58%. El proceso de curado acelerado no mostró un efecto significativo en la variación de los valores de pH respecto al curado en condiciones de laboratorio; las mezclas con 60% de contenido de LS alcanzaron valores de pH 10 y 10.4 a los 90 y 180 días de exposición, respectivamente, desde 4 hasta 10 mm de profundidad. Los anteriores valores de pH son suficientes para mantener al acero en un estado pasivo de acuerdo con los diagramas de Pourbaix [48] representando una alternativa sustentable a las mezclas con 100%MK.

Las mezclas M5 y M6 con 30% de LS se mantuvieron con una relación Na/Al de 1.35 y alcanzaron valores intermedios de pH ~10.8 para 90 y 180 días de exposición.

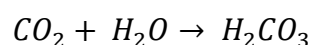
Las mezclas M7 a M10 se mantuvieron con la mayor relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.50 y el contenido de caliza redujo el %NaO de 26.84% a 10.74%. Este grupo de mezclas es comparable con M1 a M4 por los contenidos de %LS. De acuerdo con los valores de pH, se observan dos comportamientos: i) las mezclas M7 y M8 alcanzaron los valores de pH más alto, lo cual es congruente con la mayor concentración de NaO, principal fuente de alcalinidad en la solución de poro. A diferencia de las demás mezclas, donde a partir de 4 mm se alcanza una tendencia semi horizontal, la mezcla M7 mostró valores ascendentes respecto a la profundidad con valores de pH ~12, a 10 mm de profundidad, en ambas edades de exposición; ii) las mezclas M9 y M10 se mantuvieron en valores cercanos a las mezclas M3 y M4 que guardan las mismas proporciones de contenido de LS, con un ligero aumento en el %NaO.

7.3.8 Difracción de rayos (DRX)

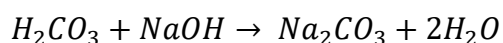
En pruebas preliminares se realizaron morteros de MAA-LSMK con 30 y 60% de contenido de LS y unos de cemento portland como referencia que se expusieron a CO_2 hasta 90 días y se intentó medir el frente de carbonatación con indicador de fenolftaleína, sin embargo, en los MMA-LSMK no se observó y la intensidad del color púrpura tradicional era menor que el observado en los materiales a base de cemento portland. Estos resultados

coincidieron con otros autores [55,120] donde reportaron la baja fiabilidad del uso de la fenolftaleína en MAA con precursores de silicoaluminato, principalmente.

La técnica de DRX se utilizó para identificar especies carbonatadas en la matriz cementante debido a la exposición a 4% CO₂ con humedad relativa 60-80%. En materiales a base de cemento portland la disminución del pH se asocia a la formación de productos de carbonatación como CaCO₃ que acidifican la matriz cementante (pH<9) [47] y se identifica visualmente un frente de carbonatación con indicadores colorimétricos, como la fenolftaleína, que pasan de un color púrpura a incoloro [91]. Como se mencionó en la sección 3.3.3, el CO₂ se difunde en la solución de poro para la formación de ácido carbónico H₂CO₃ que reacciona con los hidróxidos presentes en la solución de poro de la matriz cementante:



A diferencia de los materiales a base de CP, en los MMA-LSMK no se precipita portlandita -Ca(OH)₂- para la formación de CaCO₃. El NaOH de la solución de poro sin reaccionar es susceptible a combinarse con el H₂CO₃ y formar carbonatos de sodio tipo natrón (Na₂CO₃·10H₂O) o nahcolita (NaHCO₃) [54], generando el fenómeno de eflorescencia.



El proceso de curado a 28 días contempló la protección de los especímenes con una película plástica para evitar la formación de eflorescencia en la superficie del espécimen de mortero. La presencia de eflorescencia se asocia a un proceso insuficiente de geopolimerización o un excedente de álcalis en la solución de poro (activador alcalino en exceso). Para las mezclas de estudio no se observó el fenómeno de eflorescencia en el proceso de curado ni en la exposición a CO₂ natural y acelerado.

De acuerdo con el análisis de los patrones de DRX de las muestras a 2, 6 y 10 mm de profundidad las especies de carbonatos encontradas fueron dolomita CaMg(CO₃), sin evidencia de las fases de carbonatos de sodio tipo natrón (Na₂CO₃·10H₂O) que se han reportado tener un pico principal en los ángulos 30 y 32° 2θ de baja intensidad [53,57];

nahcolita (NaHCO_3), trona ($\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) un pico principal en los ángulos 29 y $34^\circ 2\theta$; carbonato de sodio (Na_2CO_3), que presenta intensidades mayores que el natrón.

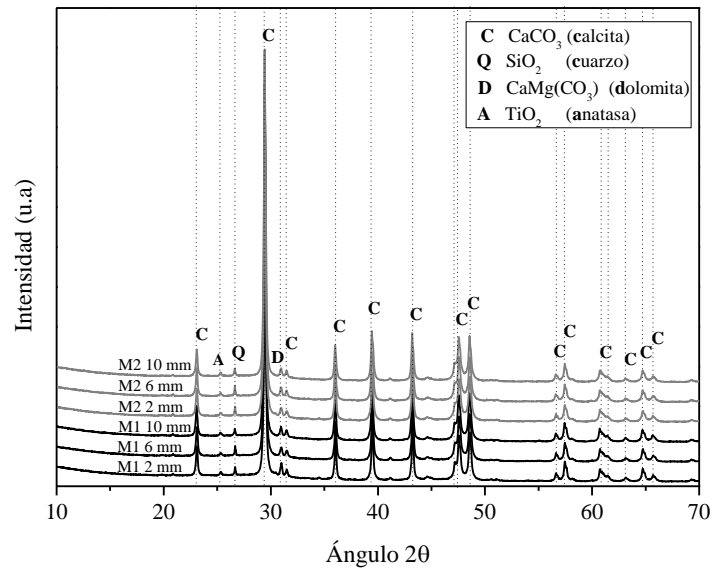


Figura 68. Patrón de DRX de mezclas de mortero M1 (100MK0LS-21.46%-23°C) y M2 (100MK0LS-21.46%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO_2 y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.

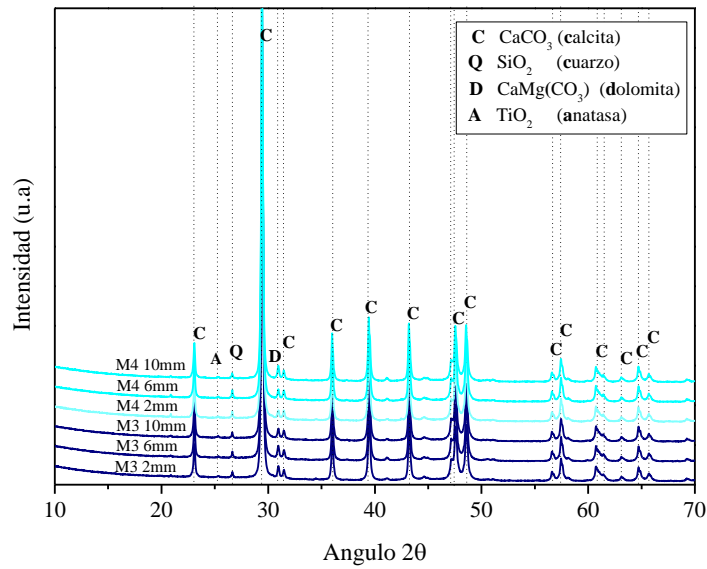


Figura 69. Patrón de DRX de mezclas de mortero M3 (40MK60LS-8.58%-23°C) y M4 (40MK60LS-8.58%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO₂ y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.

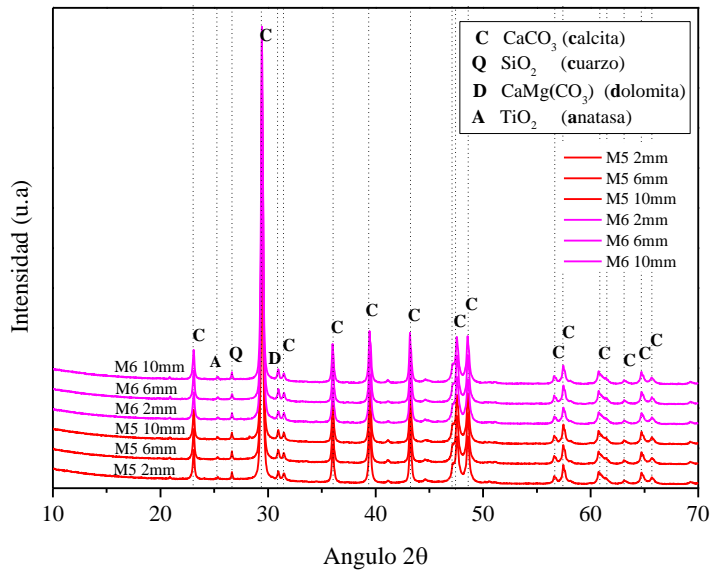


Figura 70. Patrón de DRX de mezclas de mortero M5 (70MK30LS-16.91%-23°C) y M6 (70MK30LS-16.91%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO₂ y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.

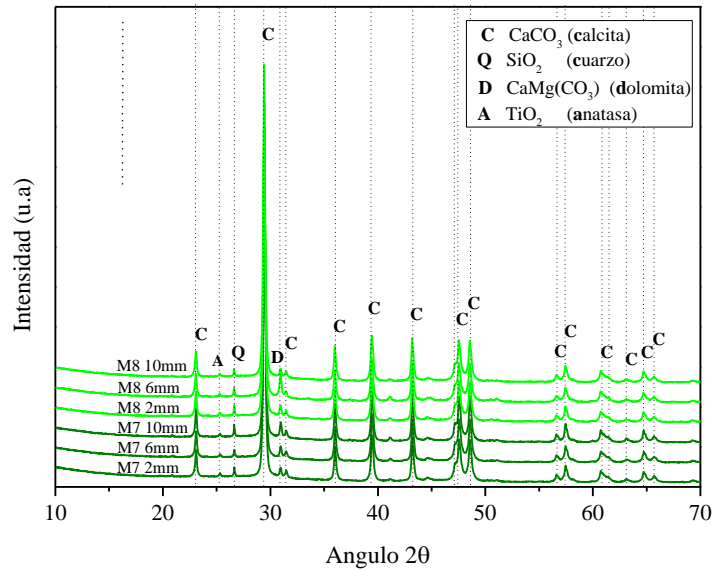


Figura 71. Patrón de DRX de mezclas de mortero M7 (100MK0LS-26.84%-23°C) y M8 (100MK0LS-26.84%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO_2 y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.

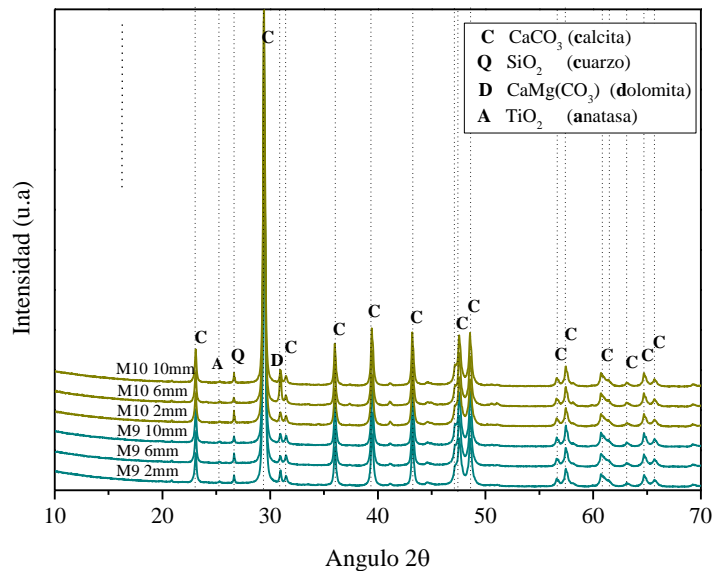


Figura 72. Patrón de DRX de mezclas de mortero M9 (40MK60LS-10.74%-23°C) y M10 (40MK60LS-10.74%-70°C) a 90 días de exposición en cámara de carbonatación a 4% CO_2 y humedad relativa entre 60-80%, a 2, 6 y 10 mm de profundidad.

Los resultados concuerdan con los valores de pH de la sección anterior (ver Figura 66) donde se observó una caída de pH desde la superficie hasta 2 mm de profundidad; a partir

de 4 mm el valor aumenta y se mantiene en una tendencia lineal hasta 10 mm de profundidad. Este comportamiento ha sido también reportado utilizando precursores de ceniza volante donde mencionan que los productos de reacción “jóvenes” de la superficie hacen que esa región sea menos tortuosa en comparación con el núcleo del espécimen y por tanto más permeable, logrando observarse un descenso del pH por debajo de 9 [53]. La ausencia de carbonatos de sodio demuestra que los rangos de las relaciones molares de Na/Al, Si/Al estuvieron correctamente balanceadas para formar matrices cementantes con baja susceptibilidad a carbonatación en ambientes industriales, a partir de un estudio en condiciones aceleradas.

7.3.9 Microscopia óptica

Algunos autores han utilizado la microscopia óptica para evidenciar la presencia de productos de corrosión depositados superficialmente en las varillas de refuerzo para evaluar el daño por corrosión en ambientes de exposición de cloruros [121–123]. Los valores mencionados en la sección 7.3.1 de E_{corr} situaron a las varillas embebidas en *estado pasivo* con una baja probabilidad de corrosión; y de la sección 7.3.3, el I_{corr} sugiere una cinética de corrosión despreciable de acuerdo con la normativa referente a materiales basados en CP. Para contrastar los valores electroquímicos con la observación visual se extrajeron varillas embebidas en las diferentes mezclas de mortero a 180 días de exposición a 4% CO_2 en una cámara de carbonatación y se analizaron en un microscopio óptico petrográfico a una magnificación de 5X. Las imágenes mostradas en la Figura 73 corresponden a las varillas completas analizadas en el microscopio tal cual fueron extraídas, analizando zonas sin mortero adherido.

El análisis por zonas de las varillas embebidas evidenció la ausencia de productos de corrosión en la interfase acero-mortero. Las varillas de las mezclas M1 y M5 presentaron una zona localizada con coloración más oscura, sin evidencia de productos de corrosión; la M4 mostró una zona con una coloración café que se observa en la Figura 74. El análisis con microscopia óptica coincidió con los valores de pH de la sección 7.3.7 donde todas las mezclas alcanzaron valores de $\text{pH} > 10$ a partir de 4 mm de profundidad, propiciando las condiciones de alcalinidad para mantener al acero en un estado pasivo de corrosión.

La superficie conservó una tonalidad gris clara brillante, característica de las varillas de acero al carbón, considerando que las varillas fueron decapadas previas a ser embebidas. Aunque la precisión de la técnica impide la caracterización de la capa pasiva (color, espesor, composición), indirectamente se puede deducir que se formó debido al color y limpieza de la varilla, sin coloraciones rojizas o verdosas, características de diferentes estados de oxidación del Fe.



Figura 73. Imágenes de varillas embebidas en MAA-LSMK expuestas durante 180 días a 4% CO₂.

A continuación, se presentan imágenes a detalle de cada varilla a una magnificación de 5X. En las imágenes se observa el estado superficial de las varillas embebidas en las mezclas de mortero, expuestas durante 180 días a 4% de CO₂ en cámara de carbonatación. Lo más relevante de las imágenes es la ausencia de productos de corrosión depositados superficialmente en la varilla, conservando la textura y morfología previa a ser embebidas en el mortero. Las oquedades y concavidades transversales que se observan en la superficie son marcas de fábrica y/o consecuencia de la preparación de las muestras.

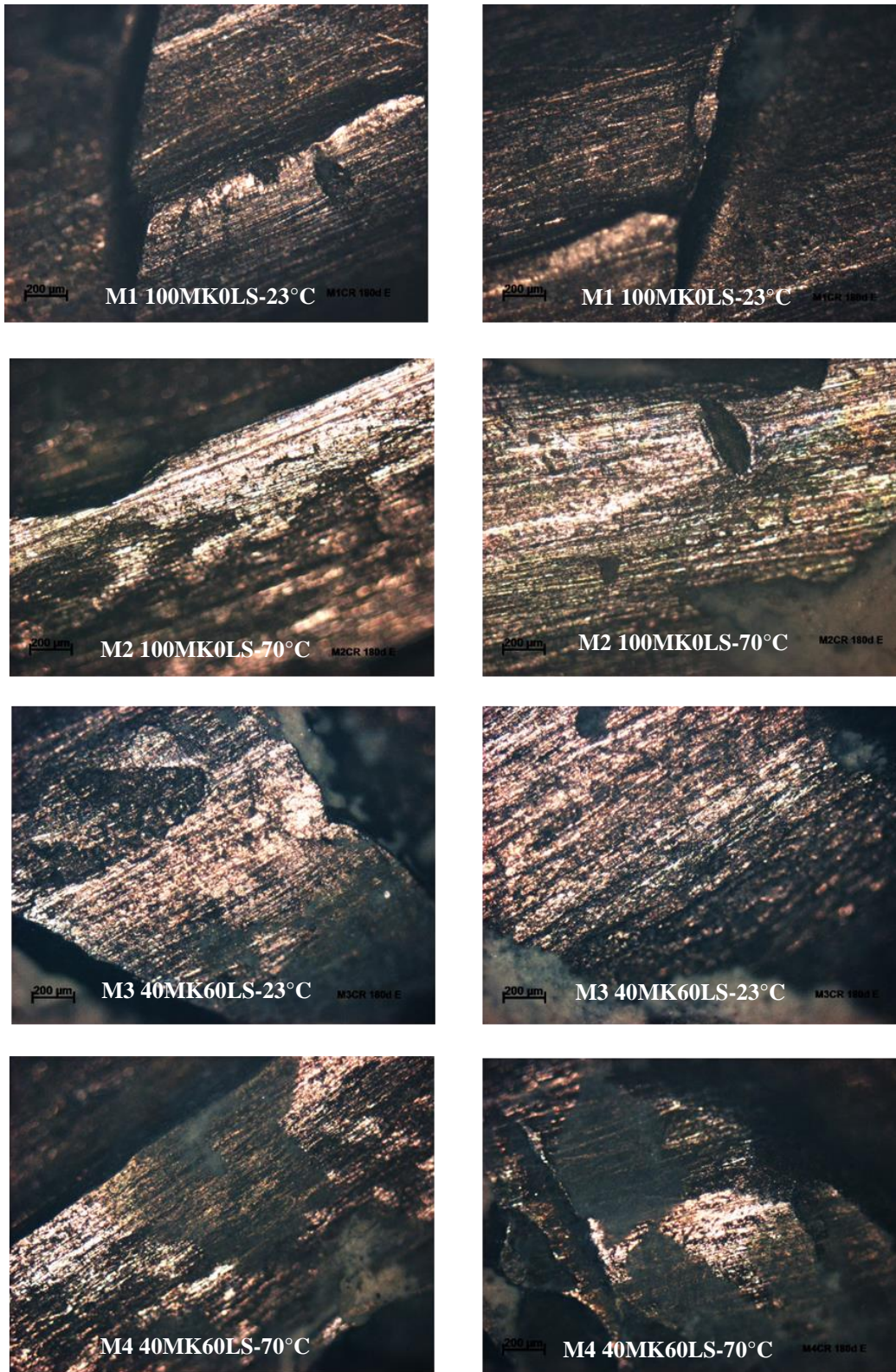


Figura 74. Imágenes a 5X en microscopio petrográfico de varillas embebidas en mezclas de mortero M1 a M4, expuesto 180 días a 4% CO₂.

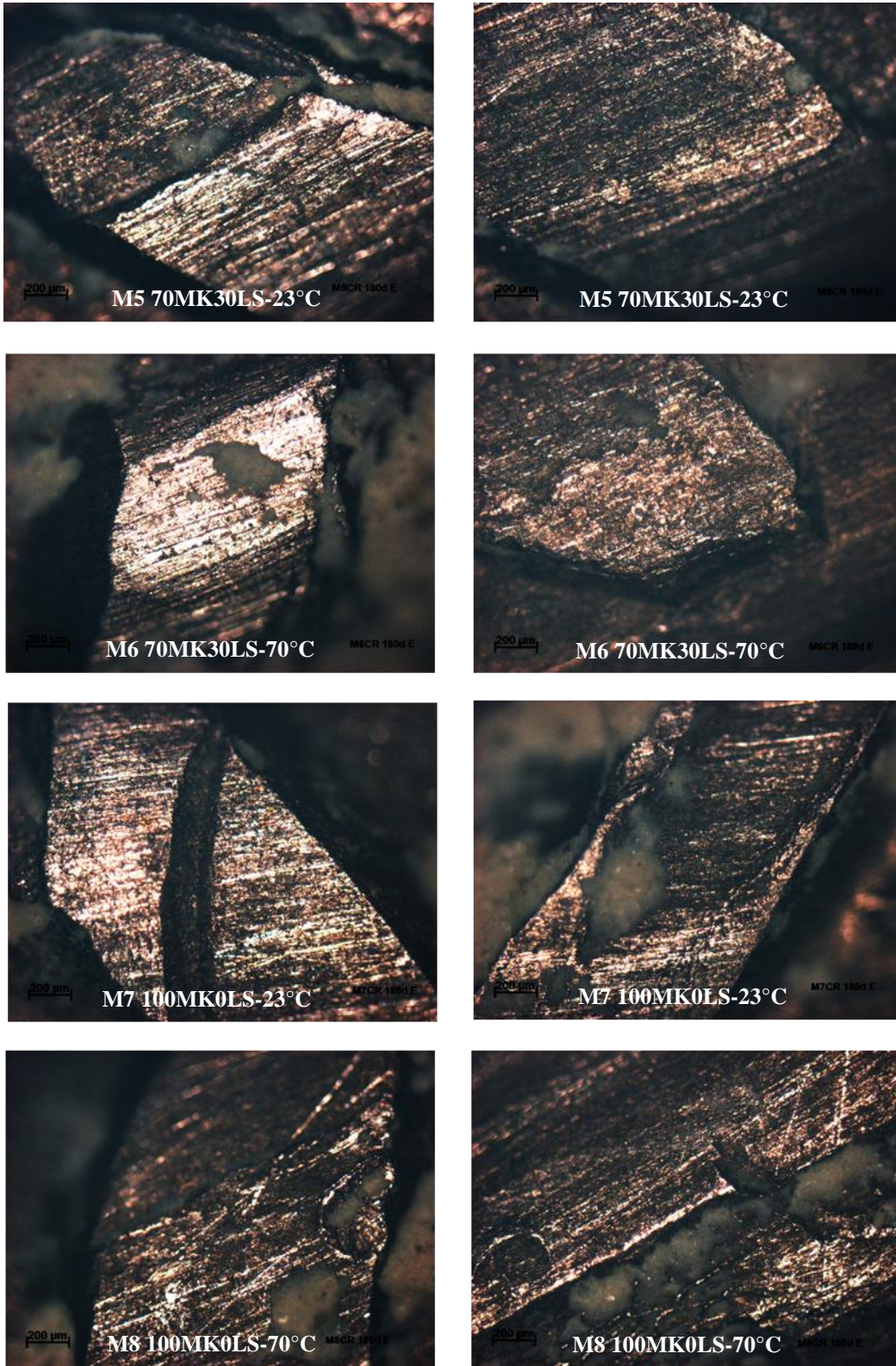


Figura 75. Imágenes a 5X en microscopio petrográfico de varillas embebidas en mezclas de mortero M5 a M8, expuesto 180 días a 4% CO₂.

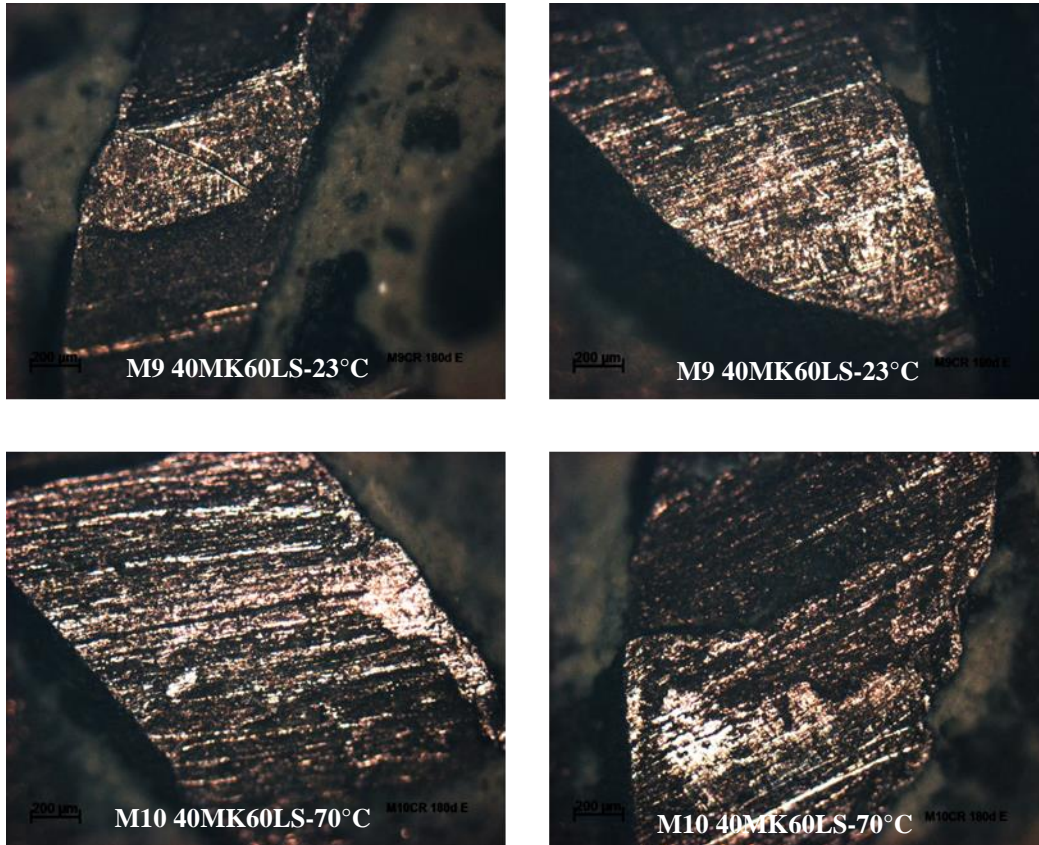


Figura 76. Imágenes a 5X en microscopio petrográfico de varillas embebidas en mezclas de mortero M9 y M10, expuesto 180 días a 4% CO₂.

7.3.10 Conclusiones del capítulo

Del estudio electroquímico y microestructural de las mezclas de mortero MAA-LSMK con contenidos de 0, 30 y 60% LS y relaciones molares Na/Al en un rango de 1.2-1.5 expuestos a carbonatación acelerada, se puede concluir lo siguiente:

Todas las mezclas de mortero analizadas tuvieron una respuesta electroquímica considerada en la zona de *estado pasivo* de corrosión evaluadas con la normativa actual aplicable a materiales a base de cemento portland.

Los rangos considerados en la normativa actual pueden ser utilizados para evaluar los sistemas de MAA-LSMK analizados en este trabajo.

El efecto de la carbonatación es diferente al considerado en morteros convencionales a base de cemento portland al no disminuir el pH de la matriz cementante a la profundidad del acero de refuerzo, manteniendo la capa pasiva formada superficialmente.

Los sistemas cementantes MAA-LSMK representan una opción viable para uso en ambiente industriales evitando un deterioro por corrosión generalizada del acero de refuerzo.

7.4 Trabajo futuro

Derivado de los resultados prometedores del mortero reforzado a base de precursores de metacaolin/caliza activados por álcalis para ser utilizado como material de construcción se propone realizar estudios de durabilidad en ambientes agresivos de cloruros y sulfatos, siendo los ambientes más comunes para una estructura en servicio.

El presente trabajo contempló una fase experimental de cloruros que continua en análisis.

Difusión del trabajo de investigación

Agosto 2019: XXVIII International Materials Research Congress (IMRC) 2019 en Cancún, Mx. (ponencia)

Vázquez-Leal Francisco R, Mendoza-Rangel José Manuel, Perez-Cortés Pedro, Escalante-García J Iván. "*Electrochemical behavior of steel embedded in alkali activated mortars based on metakaolin/mineral addition*".

Octubre 2019: XV Congreso Latino-Americano de patología de construcción CONPAT 2019 en Chiapas, Mx (ponencia y extenso).

Vázquez-Leal Francisco R, Mendoza-Rangel José Manuel, Pérez-Cortés Pedro, Escalante-García J Iván. "*Comportamiento electroquímico de acero embebido en mortero activado alcalinamente a base de metacaolin-adición mineral*".

Julio 2020: Segundo seminario internacional de Jóvenes Alconpat/Penatron (ponencia en evento online).

Vázquez-Leal Francisco R, Mendoza-Rangel José Manuel, Andrade C., Pérez-Cortés Pedro, Escalante-García J Iván. "*pasivación del acero embebido en mortero activado alcalinamente a base de metacaolín/caliza*".

Septiembre 2020: 74th RILEM AnnualWeek and 40th Cement and Concrete Science Conference. Universidad de Sheffield, Reino Unido (ponencia en evento online)

Vázquez-Leal Francisco R, Mendoza-Rangel José Manuel, Andrade C., Pérez-Cortés Pedro, Escalante-García J Iván. "*Passivation of steel embedded in mortars with alkali activated metakaolin/limestone*".

Octubre 2020: Congreso Nacional Alconpat Campeche 2020. Universidad Autónoma de Campeche, México. (ponencia en evento online)

Vázquez-Leal Francisco R, Mendoza-Rangel José Manuel, Andrade C., Pérez-Cortés Pedro, Escalante-García J Iván. "*pasivación del acero embebido en mortero activado alcalinamente a base de metacaolín/caliza*".

Septiembre 2021: 75th RILEM Annual Week and 40th Cement and Concrete Science Conference. Mérida, Yucatán (evento presencial)

Vázquez-Leal Francisco R, Mendoza-Rangel José Manuel, Andrade C., Pérez-Cortés Pedro, Escalante-García J Iván. *"Effect of carbonation on electrochemical behaviour of steel with alkali activated metakaolin/CaCO₃".*

CAPÍTULO 8 Bibliografía

- [1] Olivier Jos, Peters Jeroen, Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions: 2018 report | PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, (2018). <https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-and-total-greenhouse-gas-emissions-2018-report>.
- [2] P. Edwards, Hardtop goes east, *Glob. Cem. Mag.* 12 (2019) 11.
- [3] A.K. Hatfield, Cement annual report, 2020.
- [4] H. Luo, C.F. Dong, K. Xiao, X.G. Li, Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 631–639. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.077>.
- [5] J.Y. Jiang, D. Wang, H.Y. Chu, H. Ma, Y. Liu, Y. Gao, J. Shi, W. Sun, The passive film growth mechanism of new corrosion-resistant steel rebar in simulated concrete pore solution: Nanometer structure and electrochemical study, *Materials (Basel)*. 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10040412>.
- [6] N.E. Hakiki, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel, *Corros. Sci.* 42 (2000) 687–702. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00082-7).
- [7] M.J. Martinez-Echevarria, M. Lopez-Alonso, D. Cantero Romero, J. Rodríguez Montero, Influence of the previous state of corrosion of rebars in predicting the service life of reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.* 188 (2018) 915–923. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.173>.
- [8] A. Poursaeed, C.M. Hansson, Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1127–1133. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.005>.
- [9] N. Mundhenk, K.G. Knauss, S.R.S. Bandaru, R. Wonneberger, T.M. Devine, Corrosion of carbon steel and the passivating properties of corrosion films formed under high-PT geothermal conditions, *Sci. Total Environ.* 677 (2019) 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.386>.
- [10] M. Liu, X. Cheng, X. Li, T.J. Lu, Corrosion behavior of low-Cr steel rebars in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides, *J. Electroanal. Chem.* 803 (2017) 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.016>.
- [11] O. Burciaga-Díaz, J.I. Escalante-García, Comparative performance of alkali activated slag/metakaolin cement pastes exposed to high temperatures, *Cem. Concr. Compos.* 84 (2017) 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.09.007>.
- [12] K.H. Mo, U.J. Alengaram, M.Z. Jumaat, Structural performance of reinforced geopolymer concrete members: A review, *Constr. Build. Mater.* 120 (2016) 251–264. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.088>.
- [13] O.G. Rivera, W.R. Long, C.A. Weiss, R.D. Moser, B.A. Williams, K. Torres-Cancel, E.R. Gore, P.G. Allison, Effect of elevated temperature on alkali-activated geopolymeric binders compared to portland cement-based binders, *Cem. Concr. Res.* 90 (2016) 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.09.013>.
- [14] M. Torres-Carrasco, F. Puertas, La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros, *Rev. Ing. Constr.* 32 (2017) 5–12. <https://doi.org/10.4067/s0718->

50732017000200001.

- [15] L. Chen, Z. Wang, Y. Wang, J. Feng, Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer, *Materials* (Basel). 9 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma9090767>.
- [16] A. Noushini, M. Babae, A. Castel, Suitability of heat-cured low-calcium fly ash-based geopolymer concrete for precast applications, *Mag. Concr. Res.* 68 (2015) 163–177. <https://doi.org/10.1680/macr.15.00065>.
- [17] N.B. Singh, Fly ash-based geopolymer binder: A future construction material, *Minerals*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/min8070299>.
- [18] A.M. Rashad, Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview, *Constr. Build. Mater.* 41 (2013) 303–318. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001>.
- [19] A.M. Rashad, Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer-An overview, *Constr. Build. Mater.* 41 (2013) 751–765. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.030>.
- [20] Perez-Cortez P., J.I. Escalante-Garcia, Metakaolin based geopolymers with high limestone contents – statistical modeling of strength and environmental and cost analyses, *Cem. Concr. Compos.* (2019) 103450. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103450>.
- [21] A. Cwirzen, J.L. Provis, V. Penttala, K. Habermehl-Cwirzen, The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.022>.
- [22] D.E. Ortega-Zavala, J.L. Santana-Carrillo, O. Burciaga-Díaz, J.I. Escalante-García, An initial study on alkali activated limestone binders, *Cem. Concr. Res.* 120 (2019) 267–278. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.04.002>.
- [23] L.E. Menchaca-Ballinas, J.I. Escalante-García, Limestone as aggregate and precursor in binders of waste glass activated by CaO and NaOH, *Constr. Build. Mater.* 262 (2020) 120013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120013>.
- [24] P. Perez-Cortes, J.I. Escalante-Garcia, Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses, *Cem. Concr. Compos.* 106 (2020) 103450. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103450>.
- [25] P. Perez-Cortes, J.I. Escalante-Garcia, Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaolin – A comparison of strength, microstructure and sustainability with portland cement and geopolymers, *J. Clean. Prod.* 273 (2020) 123118. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123118>.
- [26] P. Perez-Cortes, K. Cabrera-Luna, J.I. Escalante-Garcia, Alkali-activated limestone/metakaolin cements exposed to high temperatures: Structural changes, *Cem. Concr. Compos.* 122 (2021) 104147. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104147>.
- [27] P. Perez-Cortes, J.I. Escalante-Garcia, Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements, *Cem. Concr. Res.* 137 (2020) 106211. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106211>.
- [28] J. Davidovits, False Values on CO₂ Emission For Geopolymer Cement/Concrete published In Scientific Papers, *Geopolymer Inst. Libr. Tech. Pap.* 24 (2015) 1–9.
- [29] L.K. Turner, F.G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete, *Constr. Build. Mater.* 43

- (2013) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>.
- [30] M. Sandanayake, C. Gunasekara, D. Law, G. Zhang, S. Setunge, Greenhouse gas emissions of different fly ash based geopolymer concretes in building construction, *J. Clean. Prod.* 204 (2018) 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.311>.
- [31] H. Alghamdi, A. Dakhane, A. Alum, M. Abbaszadegan, B. Mobasher, N. Neithalath, Synthesis and characterization of economical, multi-functional porous ceramics based on abundant aluminosilicates, *Mater. Des.* 152 (2018) 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.060>.
- [32] L.E. Menchaca-Ballinas, J.I. Escalante-Garcia, Low CO₂ emission cements of waste glass activated by CaO and NaOH, *J. Clean. Prod.* 239 (2019) 117992. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117992>.
- [33] S.A. Bernal, R. Mejía De Gutiérrez, J.L. Provis, Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends, *Constr. Build. Mater.* 33 (2012) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.01.017>.
- [34] C.K. Ma, A.Z. Awang, W. Omar, Structural and material performance of geopolymer concrete: A review, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.111>.
- [35] A.S. Gill, R. Siddique, Durability properties of self-compacting concrete incorporating metakaolin and rice husk ash, *Constr. Build. Mater.* 176 (2018) 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.054>.
- [36] A.J. Daniel, S. Sivakamasundari, D. Abhilash, Comparative Study on the Behaviour of Geopolymer Concrete with Hybrid Fibers under Static Cyclic Loading, *Procedia Eng.* 173 (2017) 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.041>.
- [37] P. Nath, P.K. Sarker, Flexural strength and elastic modulus of ambient-cured blended low-calcium fly ash geopolymer concrete, *Constr. Build. Mater.* 130 (2017) 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.034>.
- [38] T. Alomayri, Effect of glass microfibre addition on the mechanical performances of fly ash-based geopolymer composites, *J. Asian Ceram. Soc.* 5 (2017) 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.06.007>.
- [39] M. Uysal, M.M. Al-mashhadani, Y. Aygörmez, O. Canpolat, Effect of using colemanite waste and silica fume as partial replacement on the performance of metakaolin-based geopolymer mortars, *Constr. Build. Mater.* 176 (2018) 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.034>.
- [40] P. Nuaklong, V. Sata, P. Chindaprasirt, Properties of metakaolin-high calcium fly ash geopolymer concrete containing recycled aggregate from crushed concrete specimens, *Constr. Build. Mater.* 161 (2018) 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.152>.
- [41] Y. Luna-Galiano, C. Fernández-Pereira, M. Izquierdo, Contributions to the study of porosity in fly ash-based geopolymers. Relationship between degree of reaction, porosity and compressive strength, *Mater. Constr.* 66 (2016). <https://doi.org/10.3989/mc.2016.10215>.
- [42] M. Albitar, M.S. Mohamed Ali, P. Visintin, M. Drechsler, Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes, *Constr. Build. Mater.* 136 (2017) 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.056>.
- [43] J. Zhang, C. Shi, Z. Zhang, Z. Ou, Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies, *Constr. Build. Mater.* 152 (2017) 598–613.

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.027>.
- [44] G. Lavanya, J. Jegan, Durability Study on High Calcium Fly Ash Based Geopolymer Concrete, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/731056>.
- [45] W. Kurdowski, Cement and concrete chemistry, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7>.
- [46] G. Liu, Y. Zhang, Z. Ni, R. Huang, Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution, *Constr. Build. Mater.* 115 (2016) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.213>.
- [47] K.T. Kunal Tongaria, S.M. S.Mandal, D.M. Devendra Mohan, A Review on Carbonation of Concrete and Its Prediction Modelling, *J. Environ. Nanotechnol.* 7 (2018) 75–90. <https://doi.org/10.13074/jent.2018.12.184325>.
- [48] B. Floyd Brown, H.C. Burnett, W.T. Chase, M. Goodway, J. Kruger, M. Pourbaix, eds., Corrosion and metal Artifacts - A dialogue between conservators and archaeologist and corrosion scientists, National Bureau of Standards, 1977.
- [49] H. Zhu, Z. Zhang, Y. Zhu, L. Tian, Durability of alkali-activated fly ash concrete: Chloride penetration in pastes and mortars, *Constr. Build. Mater.* 65 (2014) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.110>.
- [50] W.G. Valencia-saavedra, D.E. Angulo-ramírez, Resistencia química de concretos de activación alcalina ceniza volante / escoria : Sulfatos y ácidos sulfates and acids, 82 (2018) 67–77.
- [51] S. Thokchom, P. Ghosh, S. Ghosh, Effect of Na₂O content on durability of geopolymer pastes in magnesium sulfate solution, 43 (2012) 34–43. <https://doi.org/10.1139/L11-107>.
- [52] S.A. Bernal, J.L. Provis, D.G. Brice, A. Kilcullen, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1317–1326. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.07.002>.
- [53] M. Sufian Badar, K. Kupwade-Patil, S.A. Bernal, J.L. Provis, E.N. Allouche, Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes, *Constr. Build. Mater.* 61 (2014) 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.015>.
- [54] M. Cyr, R. Pouhet, Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer, *Cem. Concr. Res.* 88 (2016) 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.008>.
- [55] K. Pasupathy, M. Berndt, A. Castel, J. Sanjayan, R. Pathmanathan, Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years, *Constr. Build. Mater.* 125 (2016) 661–669. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.078>.
- [56] R.A. Robayo-Salazar, A.M. Aguirre-Guerrero, R. Mejía de Gutiérrez, Carbonation-induced corrosion of alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan, *Constr. Build. Mater.* 232 (2020) 117189. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117189>.
- [57] M. Babae, M.S.H. Khan, A. Castel, Passivity of embedded reinforcement in carbonated low-calcium fly ash-based geopolymer concrete, *Cem. Concr. Compos.* 85 (2018) 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.10.001>.
- [58] S. Mundra, S.A. Bernal, M. Criado, P. Hlaváček, G. Ebell, S. Reinemann, G.J.G. Gluth, J. Provis, Steel corrosion in reinforced alkali-activated materials, RILEM Tech.

- Lett. 2 (2017) 33–39. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.39>.
- [59] M. Criado, J.L. Provis, Alkali activated slag mortars provide high resistance to chloride-induced corrosion of steel, *Front. Mater.* 5 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00034>.
- [60] M. Babaee, A. Castel, Chloride-induced corrosion of reinforcement in low-calcium fly ash-based geopolymer concrete, *Cem. Concr. Res.* 88 (2016) 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.012>.
- [61] C. Gunasekara, D. Law, S. Bhuiyan, S. Setunge, L. Ward, Chloride induced corrosion in different fly ash based geopolymer concretes, *Constr. Build. Mater.* 200 (2019) 502–513. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.168>.
- [62] F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindapasirt, *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier Inc., 2014. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16511-7>.
- [63] J. Davidovits, Geopolymers, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1633–1656. <https://doi.org/10.1007/bf01912193>.
- [64] Rossen John Espen, Stability of C-A-S-H in pastes of alite and cement blended with supplementary cementitious materials, *ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE*, 2014.
- [65] J.L. Provis, S.A. Bernal, Geopolymers and related alkali-activated materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 44 (2014) 299–327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>.
- [66] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>.
- [67] R. García-Giménez, M. Frias, R.V. de la Villa, S. Martínez-Ramírez, Ca/Si and Si/Al ratios of metakaolinite-based wastes: Their influence on mineralogy and mechanical strengths, *Appl. Sci.* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/app8040480>.
- [68] E. Badogiannis, G. Kakali, S. Tsvivilis, Metakaolin as supplementary cementitious material : Optimization of kaolin to metakaolin conversion, *J. Therm. Anal. Calorim.* 81 (2005) 457–462. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0806-3>.
- [69] J.M. Mendoza-Rangel, P. Castro-Borges, Validez de los conceptos y modelos vigentes de vida de servicio de estructuras de hormigón ante los efectos del cambio climático global. situación actual, *Mater. Constr.* 59 (2009) 117–124. <https://doi.org/10.3989/mc.2009.46608>.
- [70] V.M. Malhotra, Durability of Concrete, Uhlig’s Corros. Handb. Third Ed. (2011) 439–449. <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch31>.
- [71] M.G. Alexander, Service life design and modelling of concrete structures – background, developments, and implementation, *Rev. ALCONPAT.* 8 (2018) 224–245. <https://doi.org/10.21041/ra.v8i3.325>.
- [72] Secretaria de comunicaciones y transportes de Mexico, Guía de procedimientos y tecnicas para la conservacion de carreteras en México, *Sct.* (2014) 1107. <http://www.sct.gob.mx/fileadmin/DireccionesGrales/DGST/Guias/guia-carreteras.pdf>.
- [73] C. Andrade, C. Alonso, Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 315–328.
- [74] C. Andrade, M. Prieto, P. Tanner, F. Tavares, R. D’Andrea, Testing and modelling

- chloride penetration into concrete, *Constr. Build. Mater.* 39 (2013) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.012>.
- [75] J. Rodríguez, J. Aragoncillo, M.C. Andrade Perdrix, D. Izquierdo, Manual de evaluación de estructuras afectadas por corrosión de la armadura, (2002) 152. <https://www.ietcc.csic.es/publicaciones-ietcc/manual-de-evaluacion-de-estructuras-afectadas-por-corrosion-de-la-armadura/>.
- [76] R.P. R, Corrosion Engineering Principles and Practice, 2008. [https://doi.org/10.1016/S0007-0785\(74\)80043-8](https://doi.org/10.1016/S0007-0785(74)80043-8).
- [77] C. Andrade, Propagation of reinforcement corrosion: principles, testing and modelling, *Mater. Struct. Constr.* 52 (2019) 1–26. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1301-1>.
- [78] G. Koch, J. Varney, N. Thopson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study, *NACE Int.* (2016) 1–216. <http://impact.nace.org/>.
- [79] M.G. Stewart, X. Wang, M.N. Nguyen, Climate change adaptation for corrosion control of concrete infrastructure, *Struct. Saf.* 35 (2012) 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.strusafe.2011.10.002>.
- [80] B. Hou, X. Li, X. Ma, C. Du, D. Zhang, M. Zheng, W. Xu, D. Lu, F. Ma, The cost of corrosion in China, *Npj Mater. Degrad.* 1 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0005-2>.
- [81] H. Justnes, Corrosion inhibitors for reinforced concrete, *Am. Concr. Institute, ACI Spec. Publ. SP-234* (2006) 53–70. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72772>.
- [82] J.A. Briceño-Mena, M.G. Balancán-Zapata, P. Castro-Borges, Passivation process quality in reinforced concrete: effects of passivation consolidation and polarization periodicity on data treatment, 10 (2019) 243–258. <https://doi.org/10.31808/5cd8df8940f3c14303934ef9>.
- [83] M. Liu, X. Cheng, G. Zhao, X. Li, Y. Pan, Corrosion resistances of passive films on low-Cr steel and carbon steel in simulated concrete pore solution, *Surf. Interface Anal.* 48 (2016) 981–989. <https://doi.org/10.1002/sia.6002>.
- [84] J. Williamson, O.B. Isgor, The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar, *Corros. Sci.* 106 (2016) 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.027>.
- [85] C. Man, C. Dong, Z. Cui, K. Xiao, Q. Yu, X. Li, A comparative study of primary and secondary passive films formed on AM355 stainless steel in 0.1 M NaOH, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 763–773. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.151>.
- [86] M. Pourbaix, H. Zhang, A. Pourbaix, Presentation of an Atlas of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase, *Mater. Sci. Forum.* 251–254 (1997) 143–148. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.143>.
- [87] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, *Introd. to Corros. Sci.* (2010) 1–575. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>.
- [88] H. An, G. Meng, Y. Wang, J. Wang, B. Liu, F. Wang, Study on the chloride threshold and risk assessment of rebar corrosion in simulated concrete pore solutions under applied potential, *Coatings.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/COATINGS10050505>.
- [89] Z. Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control, First Edit, Ichem, 2006.
- [90] S.H. Lopes da Silva, C. Londero, M.H.F. Medeiros, V.C.O. Pereira, E.C.B. Monteiro, Elección del tipo de cemento capaz de proteger al concreto de la corrosión de las

- armaduras sobre la acción de iones cloruros a través del análisis jerárquico, *Rev. ALCONPAT.* 5 (2015) 165–179. <https://doi.org/10.21041/ra.v5i3.87>.
- [91] C. Andrade Perdix, Modelado de la corrosión de la armadura y estado límite de deterioro, *Rev. ALCONPAT.* 10 (2020) 165–179. <https://doi.org/10.21041/ra.v10i2.478>.
- [92] Recommendations of RILEM TC-154-EMC: “Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion” Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Mater. Struct.* 37 (2004) 623–643. <https://doi.org/10.1617/13952>.
- [93] M. Stern, A. Geary, Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56. – 63. <https://doi.org/10.1149/1.2428496>.
- [94] V. Triana, J. Lizarazo-Marriaga, J.O. Flórez, Steel corrosion assessment by electrochemical impedance on metakaolin blended mortars, *Mater. Res.* 16 (2013) 1457–1464. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000178>.
- [95] H.H. Uhlig, R.W. Revie, Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering. 4th Edition, 2008.
- [96] R. Cottis, S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, NACE International, 1999.
- [97] Q. Instruments, *True density analysis of powders, foams and bulk solids*, Boynton Beach, FL, n.d.
- [98] H. Li, J. Li, J. Bodycomb, G.S. Patience, Experimental Methods in Chemical Engineering: Particle Size Distribution by Laser Diffraction—PSD, *Can. J. Chem. Eng.* 97 (2019) 1974–1981. <https://doi.org/10.1002/cjce.23480>.
- [99] J.J. Ramachandran, V.S.; Beaudoin, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, 2001.
- [100] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, 2018. <https://doi.org/10.1201/b19074>.
- [101] M. Chloride, P. In, Rilem TC 178-TMC: “Testing and modelling chloride penetration in concrete” - Analysis of water soluble chloride content in concrete, *Mater. Struct. Constr.* 35 (2002) 586–588. <https://doi.org/10.1617/13841>.
- [102] S.M. Mansour, M.T. Abadlia, K. Bekkour, I. Messaoudene, Improvement of rheological behaviour of cement pastes by incorporating metakaolin, *Eur. J. Sci. Res.* 42 (2010) 442–452.
- [103] Lahlou Nouha, Ouazzani Touhami Mohamed, Moussa Redouane, Hattaf Rabii, Effect of the Formulation of Sodium Activation Solutions on the Setting Time of Metakaolin Based Geopolymers, *J. Mater. Sci. Eng. B.* 9 (2019). <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2019.1-2.002>.
- [104] J. Temuujin, A. Minjigmaa, W. Rickard, M. Lee, I. Williams, A. van Riessen, Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers, *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.015>.
- [105] T. Thriveni, S.Y. Nam, J.W. Ahn, N. Il Um, Enhancement of arsenic removal efficiency from mining waste water by accelerated carbonation, *IMPC 2014 - 27th Int. Miner. Process. Congr.* (2014).
- [106] ASTM International, Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. ASTM C876 - 15. G01.14, *ASTM Int.* (2015) 1–8.

- <https://doi.org/10.1520/C0876-09.2>.
- [107] E. Volpi, A. Olietti, M. Stefanoni, S.P. Trasatti, Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment, *J. Electroanal. Chem.* 736 (2015) 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.10.023>.
- [108] Y. Li, Y.F. Cheng, Passive film growth on carbon steel and its nanoscale features at various passivating potentials, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.046>.
- [109] N. Ranjbar, C. Kuenzel, J. Spangenberg, M. Mehrali, Hardening evolution of geopolymers from setting to equilibrium: A review, *Cem. Concr. Compos.* 114 (2020) 103729. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103729>.
- [110] W. Aperador Chaparro, M. Gordillo, J.H. Bautista Ruiz, Evaluación de la corrosión del acero embebido en concreto AAS, expuesto a carbonatación mediante un experimento factorial con medidas repetidas, *Ing. y Cienc.* 9 (2013) 237–260. <https://doi.org/10.17230/ingciencia.9.17.12>.
- [111] A. Scott, M.G. Alexander, Effect of supplementary cementitious materials (binder type) on the pore solution chemistry and the corrosion of steel in alkaline environments, *Cem. Concr. Res.* 89 (2016) 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.007>.
- [112] C. Garcés Terradillos, Pedro; Troconis de Rincón Oladis; Maldonado Bandala Erick Edgar; Castro Borges, Pedro; Andrade Perdrix, Recomendaciones sobre velocidad de corrosión, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.21041/AlconpatInternacional/RecTec/2020-03-velocidaddecorrosion>.
- [113] I. Martínez, A. Castillo, C. Andrade, Evaluación de la corrosión en estructuras de contención nuclear mediante el uso de técnicas electroquímicas no destructivas, *Inf. La Constr.* 64 (2012) 519–528. <https://doi.org/10.3989/ic.11.103>.
- [114] J.Y. Jiang, D. Wang, H.Y. Chu, H. Ma, Y. Liu, Y. Gao, J. Shi, W. Sun, The passive film growth mechanism of new corrosion-resistant steel rebar in simulated concrete pore solution: Nanometer structure and electrochemical study, *Materials (Basel)*. 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10040412>.
- [115] J. Genesca, J. Mendoza, R. Duran, E. Garcia, CONVENTIONAL DC ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES IN CORROSION TESTING, (n.d.).
- [116] H. Herrera Hernández, A. M. Ruiz Reynoso, J. C. Trinidad González, C. O. González Morán, J. G. Miranda Hernández, A. Mandujano Ruiz, J. Morales Hernández, R. Orozco Cruz, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels, *Electrochem. Impedance Spectrosc.* (2020). <https://doi.org/10.5772/intechopen.94470>.
- [117] M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7634–7641. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.012>.
- [118] R. Jiang, Y. Wang, X. Wen, C. Chen, J. Zhao, Effect of time on the characteristics of passive film formed on stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.155>.
- [119] A. Koenig, H. Mahmoud, O. Baehre, F. Dehn, Alkalinity and its consequences for the performance of steel-reinforced geopolymer materials, *Molecules.* 25 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25102358>.

- [120] M. Babae, A. Castel, Understanding the durability of alkali-activated and geopolymer materials, *Concr. Aust.* 45 (2020) 33–40.
- [121] I. Pradipta, D. Kong, J.B.L. Tan, Natural organic antioxidants from green tea form a protective layer to inhibit corrosion of steel reinforcing bars embedded in mortar, *Constr. Build. Mater.* 221 (2019) 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.006>.
- [122] P. Ghods, O.B. Isgor, G.A. McRae, J. Li, G.P. Gu, Microscopic investigation of mill scale and its proposed effect on the variability of chloride-induced depassivation of carbon steel rebar, *Corros. Sci.* 53 (2011) 946–954. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.025>.
- [123] B.M. Paulson, K. Joby Thomas, V.P. Raphael, K.S. Shaju, K. Ragi, Mitigation of concrete reinforced steel corrosion by penta sodium triphosphate: physicochemical and electrochemical investigations, *SN Appl. Sci.* 2 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03586-1>.