

Entendiendo fundamentalmente la corrosión del acero inducida por carbonatación en hormigones con menor impacto ambiental.

C. Albert^{1*} , S. Mundra¹ , O. B. Isgor² , U. Angst¹ 

*Autor de Contacto: calbert@ethz.ch

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v14i3.764>

Recibido: 01/06/2024 | Correcciones recibidas: 28/08/2024 | Aceptado: 30/08/2024 | Publicado: 01/09/2024

RESUMEN

En este documento se discute la comprensión fundamental de la cinética de la corrosión inducida por carbonatación, considerando el papel de la solución de poros del concreto, la estructura de los poros y el contenido de humedad. También se discuten las preguntas abiertas y los enfoques prometedores para aclararlos. Sobre la base de este conocimiento, la propagación de la corrosión puede incluirse adecuadamente en el diseño de la vida útil de las estructuras de hormigón armado, conciliando los objetivos de estructuras sostenibles y duraderas. Una de las principales soluciones es el empleo de cementos respetuosos con el medio ambiente con menor contenido de clínker, como los que contienen materiales cementantes complementarios. Sin embargo, los hormigones producidos con algunos de estos cementos son vulnerables a la carbonatación rápida. Si bien los enfoques tradicionales se centran en prevenir la carbonatación del concreto y el inicio de la corrosión, la evidencia muestra que las tasas de corrosión del acero en el concreto carbonatado no necesariamente comprometen la durabilidad.

Palabras clave: corrosión por carbonatación; cementos ecológicos; solución de poros; microestructura; humedad.

Citar como: Albert, C., Mundra, S., Isgor, O. B., Angst, U. (2024), “Entendiendo fundamentalmente la corrosión del acero inducida por carbonatación en hormigones con menor impacto ambiental”, Revista ALCONPAT, 14 (3), pp. 332 – 343, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v14i3.764>

¹ Durability of Engineering Materials, ETH Zurich, Zurich, Switzerland.

² School of Civil and Construction Engineering, Oregon State University, Oregon, USA.

Contribución de cada autor

C. Albert y U. Angst escribieron el manuscrito original, y O. B. Isgor y S. Mundra revisaron el manuscrito.

Licencia Creative Commons

Los derechos de autor (2024) son propiedad de los autores. Este trabajo es un artículo de acceso abierto publicado bajo los términos y condiciones de una licencia internacional Creative Commons Attribution 4.0 International License ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Discusiones y correcciones posteriores a la publicación

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el segundo número del año 2025 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del primer número del año 2025.

Fundamentally understanding carbonation-induced corrosion of steel in environmentally friendly concretes

ABSTRACT

The fundamental understanding of the kinetics of carbonation-induced corrosion, considering the role of the concrete pore solution, pore structure, and moisture content, is discussed in this paper. Open questions and promising approaches to clarify them are also discussed. Based on this knowledge, corrosion propagation can be properly included in the service life design of reinforced concrete structures, reconciling the goals for both sustainable and durable structures. One of the primary solutions is employing environmentally friendly cements with lower clinker content, such as those containing supplementary cementitious materials. However, concretes produced with some of these cements are vulnerable to fast carbonation. While traditional approaches focus on preventing concrete carbonation and corrosion initiation, evidence shows that corrosion rates of steel in carbonated concrete do not necessarily compromise durability.

Keywords: carbonation-induced corrosion; environmentally friendly cements; pore solution; pore structure; moisture.

Compreendendo fundamentalmente a corrosão do aço induzida por carbonatação em concretos com menor impacto ambiental.

RESUMO (letras de 13 pts. Times New Roman, negrito)

A compreensão fundamental da cinética da corrosão induzida por carbonatação, considerando o papel da solução de poros do concreto, estrutura de poros e teor de umidade, é discutida neste artigo. Questões abertas e abordagens promissoras para esclarecê-las também são discutidas. Com base nesse conhecimento, a propagação da corrosão pode ser incluída adequadamente no projeto de vida útil de estruturas de concreto armado, conciliando os objetivos de estruturas sustentáveis e duráveis. Uma das principais soluções é empregar cimentos ecologicamente corretos com menor teor de clínquer, como aqueles que contêm materiais cimentícios suplementares. No entanto, os concretos produzidos com alguns desses cimentos são vulneráveis à carbonatação rápida. Embora as abordagens tradicionais se concentrem na prevenção da carbonatação do concreto e do início da corrosão, as evidências mostram que as taxas de corrosão do aço no concreto carbonatado não comprometem necessariamente a durabilidade.

Palavras-chave: corrosão por carbonatação; cimentos ambientalmente corretos; solução do poro; microestrutura; umidade.

Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

La reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación se realiza en apego al código COPE y a la licencia CC BY 4.0 de la Revista ALCONPAT.

1. INTRODUCCIÓN

Para alcanzar los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas, es necesario reducir las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes de la producción de hormigón. La industria del cemento y el hormigón, así como la comunidad científica, son conscientes de ello y en los últimos años se han propuesto numerosos enfoques, entre ellos la reducción del llamado "factor clínker" mediante la adopción cada vez mayor de materiales cementantes suplementarios (MCS), como cenizas volantes, escorias, cenizas agrícolas o arcillas calcinadas. Si bien el uso de MCS puede reducir significativamente el potencial de calentamiento global del hormigón, es bien sabido que estos sistemas tienden a carbonatarse más rápidamente debido a su tampón de pH más bajo, como resultado del contenido de clínker diluido y las reacciones puzolánicas de MCS. Esto significa que la capacidad de este hormigón para resistir una disminución del pH de la solución de poro se ve comprometida y, por lo tanto, su alcalinidad se pierde de forma

Esta pérdida de alcalinidad genera preocupaciones sobre la durabilidad de las estructuras de hormigón, principalmente debido al riesgo de corrosión de los refuerzos. Esta preocupación se remonta a la conocida teoría relacionada con la estabilidad termodinámica del hierro (o acero al carbono), que estipula que el acero es pasivo en medios alcalinos y, por lo tanto, está bien protegido contra la corrosión (Pourbaix, 1966). En consecuencia, el enfoque actual para garantizar la durabilidad de las estructuras, tal como se detalla en las normas y los libros, es evitar la carbonatación de la capa de recubrimiento de hormigón, es decir, mantener el frente de carbonatación alejado del refuerzo de acero.

Sin embargo, es importante señalar que la carbonatación por sí sola no conduce necesariamente a altas tasas de corrosión, incluso cuando el acero pierde su pasividad. Los resultados recientes sugieren que confiar únicamente en la resistencia a la carbonatación del hormigón para el diseño de la durabilidad puede considerarse demasiado conservador, ya que una evaluación de casos prácticos reveló que solo se produce una corrosión significativa del refuerzo en una minoría (10-20%) de las estructuras de hormigón carbonatado (Angst et al., 2020). Se encontraron daños como grietas y desprendimiento del concreto en situaciones donde la cubierta de concreto es pequeña y la humedad es alta. Por lo tanto, es recomendable considerar tanto las fases de iniciación como las de propagación de la corrosión en el diseño de la durabilidad de las estructuras. En otras palabras, el enfoque puramente termodinámico de ver el acero como pasivo (pH alto) o activamente corrosivo (pH reducido, por ejemplo, después de la carbonatación) es bastante simplista.

Para tener en cuenta la propagación de la corrosión, se requieren consideraciones adicionales, particularmente con respecto a la cinética de la corrosión y, por lo tanto, la velocidad a la que se propaga el daño inducido por la corrosión a la estructura. Esto corresponde a la velocidad dinámica a la que se liberan los iones de hierro durante la disolución electroquímica del hierro y la comprensión de su destino en medios cementosos. Al liberarse, los iones de hierro pueden oxidarse, difundirse y precipitarse como productos de corrosión insolubles, lo que en última instancia puede provocar daños en el hormigón. Este artículo llama la atención sobre los aspectos críticos que influyen en la etapa de propagación de la corrosión del acero en el hormigón armado: la solución de los poros del hormigón, la estructura de los poros y el contenido de humedad.

2. CINÉTICA DE LA CORROSIÓN INDUCIDA POR CARBONATACIÓN

La corrosión del hormigón inducida por la carbonatación se describe aquí como un proceso influenciado por tres aspectos principales: la solución de los poros del hormigón, la estructura de los poros del hormigón y la humedad del hormigón. Estos aspectos se ilustran en un esquema de interfaz acero-hormigón (SCI) en la Figura 1, con el acero expuesto a fases cementicias y poros, saturados o no. Esta figura se basa en la comprensión de la disolución electroquímica del metal en

un medio poroso, según el concepto presentado por (Stefanoni, Angst y Elsener, 2019). El papel de cada uno de estos aspectos se analiza en las siguientes secciones.

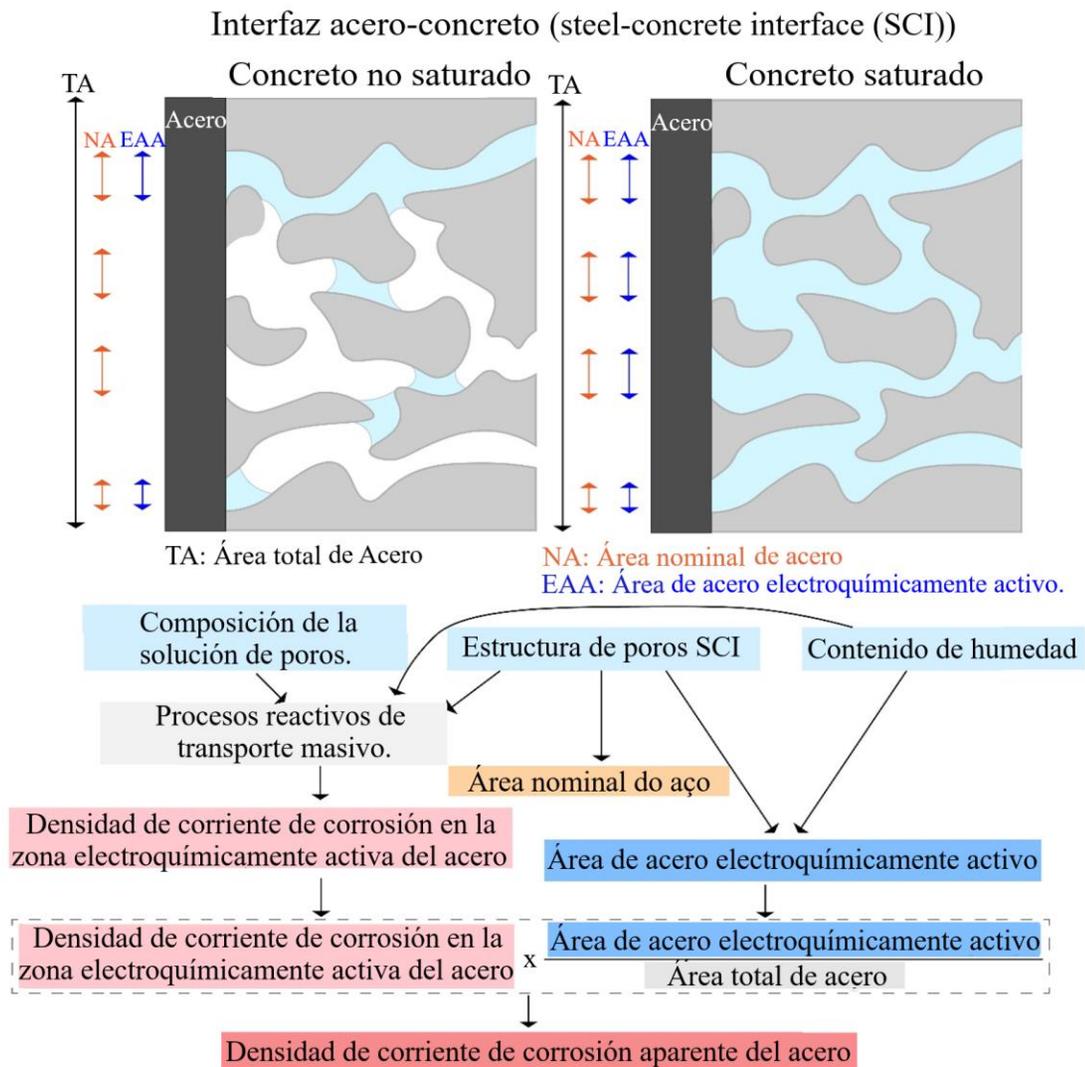


Figura 1. La interfaz acero-hormigón y el papel de la solución de poros del hormigón, la estructura de poros y la humedad en la cinética de la corrosión del acero en el hormigón carbonatado. Adaptado de (Stefanoni, Angst y Elsener, 2019).

2.1 El rol de la solución de poros del concreto

Una celda electroquímica está formada esencialmente por (i) una reacción anódica, como la oxidación del hierro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) y (ii) una reacción catódica, que en el caso del hormigón armado suele ser la reducción de oxígeno ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$), que debe estar conectada por un metal (p. ej., refuerzo) e iónico (p. ej., solución de poros). La composición de la solución de poros de hormigón es fundamental para definir el mecanismo de corrosión en el sistema y la cinética de las reacciones. Por ejemplo, el hierro puede pasivarse en condiciones alcalinas (por ejemplo, $\text{pH} > 12$), mientras que la película pasiva puede destruirse localmente en presencia de cloruros, lo que provoca la corrosión por picaduras del metal. En el caso de la carbonatación del hormigón y la reducción del pH de la solución de poros, el metal puede despasivarse y corroerse uniformemente, ya que la película pasiva no es termodinámicamente estable a pH cercanos a neutros (Pourbaix, 1966). En este caso, la velocidad de corrosión depende de la composición de la solución de poros.

En primer lugar, el oxígeno disuelto en la solución de poros no suele ser el factor limitante de la cinética de la reacción de corrosión (Stefanoni, Angst y Elsener, 2020). Esto se debe a que la corrosión inducida por la carbonatación es más crítica para las estructuras expuestas a ciclos de humectación y secado, favoreciendo alternativamente la carbonatación (y también la entrada de oxígeno) en ambientes secos; o la corrosión del acero en hormigones con alta humedad (M. Stefanoni, Angst y Elsener, 2018).

En cuanto a los iones presentes en la solución de poros carbonatados, el CO₂ atmosférico se disuelve en la solución de poros de hormigón, formando iones de bicarbonato o carbonato (De Weerdt et al., 2019). Los iones de carbonato predominan en soluciones con pH superior a 10, en las primeras etapas de la carbonatación, mientras que los iones de bicarbonato predominan en los pH más bajos, asociados a las etapas avanzadas de la carbonatación. Se han reportado roles opuestos para estos iones dependiendo de sus respectivas concentraciones en la solución de poro (Davies y Burstein, 1980; Huet et al., 2005, 2010; Gadala y Alfantazi, 2014; Martinelli-Orlando, Shi y Angst, 2020; Gao et al., 2022). Los iones de carbonato pueden aumentar la tasa de corrosión al formar complejos con iones de hierro y, por lo tanto, inducir una mayor disolución del metal (Martinelli-Orlando, Shi y Angst, 2020). Alternativamente, los iones de carbonato pueden, bajo ciertas condiciones, formar siderita (FeCO₃) en la superficie del metal y potencialmente disminuir la cinética de la corrosión (Gadala y Alfantazi, 2014; Gao et al., 2022). Experimentos no publicados con acero expuesto a soluciones tamponadas a pH 8 muestran que los iones de bicarbonato no alteran significativamente las tasas de corrosión del acero. De hecho, estas tasas son relativamente bajas, menos de 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Durante la carbonatación, el calcio de los productos de hidratación del cemento se consume para formar carbonato de calcio, modificando así las fases presentes en el sistema (von Greve-Dierfeld et al., 2020). Este proceso también libera iones de cloruro y sulfato previamente contenidos en los hidratos de cemento, como las sales de Friedel y la etringita (De Weerdt et al., 2019). Incluso a bajas concentraciones en la solución de poros, como 10 mmol/L, estos iones pueden aumentar la tasa de corrosión del acero en 2 órdenes de magnitud (Albert et al., 2023). Trabajos no publicados sobre acero sumergido en soluciones tamponadas a pH 8 también indican que los iones de bicarbonato pueden aumentar inicialmente la resistencia a la corrosión del acero, particularmente en presencia de cloruros. Posiblemente, se puede formar una capa de hidróxidos poco protectores en la superficie del acero y protegerlo del ataque de cloruro en las primeras etapas (Gao et al., 2022). Sin embargo, una vez que esta capa se destruye localmente, las tasas de corrosión pueden ser incluso más altas que en ausencia de iones de bicarbonato (Mao, Liu y Revie, 1994). Mejorar la comprensión a nivel fundamental del efecto de estos iones en condiciones de pH bajo, es crucial para dilucidar la cinética de la corrosión del acero en el hormigón carbonatado. Sugerimos que los experimentos electroquímicos en configuración de mesa, por ejemplo, utilizando un electrodo de disco giratorio, son adecuados para estudiar específicamente el efecto de la composición de la solución de poros en condiciones controladas, en particular las relacionadas con la composición del electrolito en la superficie del metal. Por ejemplo, la Figura 2 ilustra el efecto de los iones de bicarbonato controlados por el transporte de masa en la disolución anódica del hierro. Esto es evidente por el efecto de la velocidad de rotación en los resultados de voltametría cíclica del acero sumergido en una solución de pH 8 que contiene 10 mmol/L de NaHCO₃. Las velocidades de rotación más altas reducen el espesor de la capa de difusión en la superficie del metal, aumentando así la disponibilidad de especies iónicas de la solución al metal y, por lo tanto, aumentando los picos de densidad de corriente en los voltamogramas de la Figura 2. Estos experimentos permiten estudiar los efectos de la composición química de la solución de poros y la disponibilidad de especies químicas en la interfaz con el metal para la cinética de corrosión del acero en condiciones bien definidas.

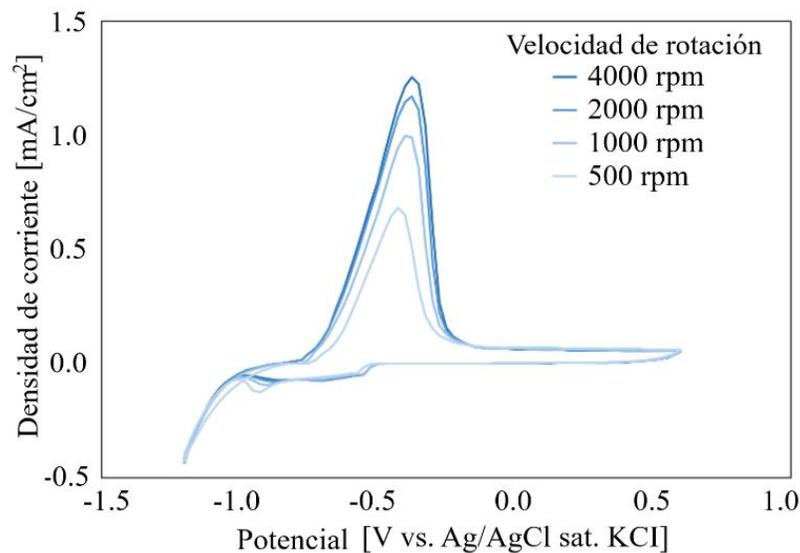


Figura 2. Voltamogramas cíclicos del acero inmerso en solución de pH 8 con buffer, 50 mMol Hepes + 10 mMol NaHCO₃, e inyección de gas N₂, obtenidos en un experimento con un electrodo de disco rotativo con una serie de velocidades de rotación.

El siguiente paso es relacionar este conocimiento fundamental, el efecto de los iones presentes en la superficie del metal en la cinética de la corrosión, con un contexto práctico. Más específicamente, la composición de la solución de los poros de los hormigones carbonatados producidos con MCS debe determinarse sistemáticamente. Los datos disponibles en la literatura son escasos y muy dispersos, particularmente para hormigones con MCS puzolánico, como se resume en (Albert, Isgor y Angst, 2022) y se muestra en la Figura 3 con el histograma del rango de pHs reportado para la solución de los poros de los hormigones carbonatados. La recopilación de estos datos sigue siendo un desafío, ya que las muestras de carbonato generalmente se mantienen secas (50-65% de humedad relativa) para acelerar la entrada de CO₂ en el concreto, lo que a su vez limita la cantidad de solución de los poros que se puede extraer mediante el método tradicional de eliminar la solución de los poros mediante la presión aplicada.

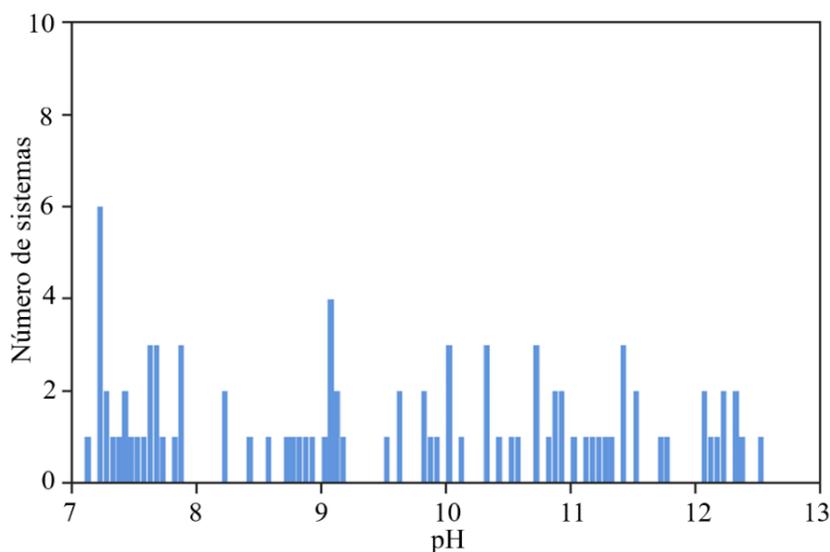


Figura 3. Histograma de pH de la solución de poros reportado en la literatura para hormigones con diferentes grados de carbonatación, recopilado de 7 estudios (Albert, Isgor y Angst, 2022).

Sin embargo, proponemos explorar enfoques alternativos para mejorar el estado del arte de la composición de la solución de poros en el hormigón carbonatado. Esto puede incluir métodos de lixiviación o la expresión de la solución de los poros después de la resaturación de muestras carbonatadas. Aun así, el establecimiento de una base de datos fiable de las composiciones de las soluciones de los poros de hormigón carbonatado que contienen MCS sigue siendo un importante reto de investigación, que sugerimos que debería ser priorizado por la comunidad científica.

2.2 El rol de la estructura de poros del concreto

El segundo factor que contribuye a la complejidad de la corrosión del acero en el hormigón carbonatado, es la estructura de poros de la matriz cementosa. En el proceso de iniciación de la corrosión, la estructura de poros de la capa de recubrimiento de hormigón afecta la tasa de entrada de CO₂ y otros agentes agresivos. Por otro lado, durante la propagación de la corrosión, la estructura de poros en la interfaz acero-hormigón (SCI) es el factor más importante. A escala microscópica, el SCI se compone de fases cementosas sólidas, poros llenos de aire (O₂) y poros parcial o completamente saturados con solución de poros, como se muestra en la Figura 1. El área máxima de acero que puede corroerse activamente corresponde a la región expuesta a la solución de poros, ya que las fases cementosas o los poros secos no ofrecen un medio eficiente para el transporte de iones y el establecimiento de una celda electroquímica. Así, la estructura de poros en SCI define las áreas de acero disponibles para la corrosión. Además, la estructura de poros en la región interfacial domina los procesos de transporte de masa reactiva de iones de hierro y otras especies acuosas, procesos que están intrínsecamente vinculados a la velocidad de disolución electroquímica del metal. Este nuevo marco para entender la disolución de metales en medios porosos se explica con más detalle en otras publicaciones (Matteo Stefanoni, Angst y Elsener, 2018; Stefanoni, Angst y Elsener, 2019)

En el caso de la corrosión del acero en el hormigón carbonatado, esto significa que los hormigones más porosos también tendrán una mayor fracción de acero en contacto con los poros, que eventualmente pueden llenarse de electrolito y contener una celda electroquímica. Es bien sabido que factores como una menor relación agua/cemento y tiempos de curado más largos contribuyen a la disminución de la porosidad del concreto (Neville y Brooks, 2010; Mehta y Monteiro, 2014). También se ha avanzado en el abordaje del efecto de la SQM en la microestructura del hormigón (Lothenbach, Scrivener y Hooton, 2011; Berodier y Scrivener, 2015). Sin embargo, la comprensión de la microestructura de los hormigones de carbonato producidos con cementos que contienen MCS aún está en progreso (Shah y Bishnoi, 2018; von Greve-Dierfeld et al., 2020), y el enfoque principal suele estar en la estructura general de los poros más que en la interfaz con el acero. La estructura de poros en SCI no es la misma que en el hormigón, debido a varias razones, como los efectos de pared que desempeñan un papel en la distribución de los productos de hidratación del cemento y conducen a un aumento de la porosidad en el SCI (Horne, Richardson y Brydson, 2007; Angst et al., 2017). Por lo tanto, enfatizamos que se necesitan más esfuerzos de investigación para caracterizar, a micro o nanoescala, la estructura de los poros SCI en hormigones carbonatados producidos con MCS. Algunos enfoques prometedores pueden incluir la nanotomografía SEM-FIB (Ruffray et al., 2023) y la tomografía de rayos X (Wong et al., 2022), y creemos que se deben incorporar avances en estas tecnologías para obtener la información necesaria sobre las características estructurales de SCI relevantes para la corrosión del acero en hormigón carbonatado. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de la caracterización del SII mediante nanotomografía SEM-FIB, con el metal (izquierda) junto a las fases cementicias (gris) y poros (negro) (Ruffray et al., 2023).



Figura 4. Nanotomografía MEV-FIB de la estructura de poros en la interfaz acero-concreto (Ruffray *et al.*, 2023).

Además, la distribución del tamaño de los poros del hormigón influye en las propiedades de retención de humedad del material. Cuando la humedad penetra en el hormigón, el electrolito está presente en los poros en contacto con el acero, aumentando el área electroquímicamente activa del acero, como se muestra en la Figura 1. Es lo que se conoce como efecto área (Matteo Stefanoni, Angst y Elsener, 2018; Stefanoni, Angst y Elsener, 2019). La estructura de poros del hormigón está entrelazada con el contenido de humedad en los poros, en función de la humedad relativa, y esta relación se describe mediante isotermas de sorción. El efecto de la humedad se discutirá con más detalle en la siguiente sección.

2.3 El rol de la humedad

Se sabe que el aumento del contenido de humedad del hormigón conduce a mayores tasas de corrosión del refuerzo de acero (M. Stefanoni, Angst y Elsener, 2018; Angst *et al.*, 2020). La caracterización del contenido de humedad en SCI es crucial para evaluar el área electroquímicamente activa del acero en el hormigón. Para lograr este objetivo, primero es necesario mejorar la comprensión de la estructura de poros heterogéneos en la SCI. Además, los estudios en condiciones de humedad de equilibrio son esenciales para proporcionar la base fundamental de la corrosión del acero en el hormigón e información sobre las tasas de corrosión instantánea del acero. Debido a que la corrosión inducida por la carbonatación es crítica para las estructuras expuestas a ciclos de humectación/secado, investigar el transporte de humedad en el concreto es un paso adicional para comprender la transición entre los diferentes estados de humedad. Para responder a estas preguntas, los métodos avanzados de sincrotrón, como las imágenes multimodales que combinan rayos X y tomografía de neutrones, pueden proporcionar información complementares sobre a estrutura dos poros e a distribuição de água na SCI em escala micrométrica (Wong *et al.*, 2022). estudios complementarios sobre la estructura de los poros y la distribución del agua en LME a escala micrométrica (Wong *et al.*, 2022). Mientras que los rayos X son sensibles a las fases cementicias, los neutrones son sensibles a la humedad, proporcionando información complementaria y permitiendo estimar la presencia de humedad dentro de los poros. Los poros localizados en el SCI pueden contener una celda electroquímica, cuya evolución puede ir acompañada de la presencia de agua y el establecimiento de un área electroquímicamente activa del acero. El seguimiento de la precipitación de productos de corrosión en estos huecos es muy interesante para la investigación de la propagación de la corrosión. Sin embargo, la resolución de los métodos de tomografía actuales no proporciona información sobre los poros capilares más pequeños, a escala nanométrica. Esto plantea preguntas sobre la conectividad de los poros del cabello y los poros del aire, lo que influye en el transporte de humedad en la estructura de los poros. Por ejemplo, esto puede provocar poros de aire totalmente saturados o parcialmente saturados con aire atrapado. La caracterización detallada en 3D de la estructura de

los poros, incluidos los poros capilares, puede lograrse mediante nanotomografía FIB-MEV, con una resolución espacial que alcanza decenas de nanómetros (Ruffray et al., 2023). Sin embargo, en este caso, solo se puede controlar la estructura de los poros, ya que las mediciones se realizan en el vacío y el haz de iones enfocado elimina las capas de la muestra en cada medición. El tratamiento de esta secuencia de imágenes permite reconstruir y visualizar en 3D la estructura de poros en SCI. Además, la estructura de los poros puede reproducirse digitalmente (Schmid et al., 2022) y utilizarse en simulaciones de transporte de humedad en SCI (Malenica, Zhang y Angst, 2023) con datos reales. Además, la aplicación simultánea de técnicas de imagen sensibles a la humedad, como las obtenidas por tomografía de neutrones, y técnicas electroquímicas pueden proporcionar información significativa sobre procesos conectados y no estacionarios. Este es el caso de la entrada de humedad en el hormigón y la respuesta electroquímica del acero. Zhang et al. (Zhang et al., 2022) observaron que tan pronto como el frente de agua alcanzó el nivel del acero en el hormigón, el potencial de corrosión del acero disminuyó significativamente y la tasa de corrosión aumentó en 2 órdenes de magnitud. Esto pone de manifiesto la importancia de los estudios científicos que abordan el comportamiento dinámico y no estacionario del acero en el hormigón durante los eventos de humectación y secado.

2.4 Precipitación de productos de corrosión

Comprender la etapa avanzada de la propagación de la corrosión es muy valioso, particularmente con respecto a la precipitación de productos de corrosión y el daño estructural potencial que pueden causar. La investigación se ha centrado principalmente en el estudio de la precipitación de hidróxidos de hierro a partir de fuentes sobresaturadas de iones férricos (Fe(III)) y sus posteriores procesos de transformación de fase a diferentes pH (Schwertmann y Murad, 1983; Schwertmann, Stanjek y Becher, 2004; Furcas et al., 2023). La validación in situ de estas reacciones para la corrosión natural del hierro es una tarea muy desafiante, ya que los procesos cinéticos de disolución y oxidación del hierro (Pham y Waite, 2008; Mundra et al., 2023), la difusión, la precipitación y la transformación de fase ocurren a múltiples escalas de la estructura de poros en el entorno del acero. Se han realizado varios intentos para analizar la formación y evolución de los productos de corrosión en SCI, a través de ensayos destructivos, pero los problemas con la metodología de estos estudios han sido ampliamente destacados (Zhang et al., 2020), como la oxidación de los hidróxidos de hierro cuando se exponen al aire. Por lo tanto, para comprender la evolución de los hidróxidos de hierro precipitados a partir de reacciones de corrosión, la investigación in situ de la corrosión del hierro es fundamental. En este sentido, las preguntas abiertas se refieren al tipo y distribución de los productos de corrosión a lo largo de la estructura de los poros del hormigón, más concretamente, al tipo de hidro(óxidos) ferrosos o férricos formados, sus respectivos volúmenes, su precipitación cercana al SCI o su movilidad a través de la estructura de los poros del hormigón, minimizando la presión ejercida sobre la capa de hormigón de cubierta. Dicho trabajo está actualmente en curso por parte de los autores (Albert et al., 2024).

3. CONCLUSIÓN

Se necesitan conocimientos nuevos y fundamentales sobre la corrosión del acero y los procesos asociados en el hormigón carbonatado para garantizar un diseño fiable de la vida útil de los nuevos tipos de cemento con menor impacto medioambiental. La investigación sistemática de la corrosión del acero en el hormigón carbonatado, en función de la composición de la solución de poros, la estructura de los poros y la humedad, puede combinarse para mejorar la comprensión mecanicista de los procesos de corrosión. Esta información es necesaria para refinar los modelos de propagación de la corrosión y, por lo tanto, la capacidad de predecir la vida útil de las estructuras.

Para lograr estos objetivos, vemos oportunidades en la adopción de una variedad de técnicas experimentales, combinando enfoques tradicionales e innovadores. Por ejemplo, los experimentos

electroquímicos controlados, como el uso de electrodos de disco giratorio, prometen dilucidar el efecto de la solución de poros de hormigón en la corrosión del acero. Además, la investigación de la estructura de poros en la interfaz acero-hormigón y sus condiciones de humedad es fundamental para definir las áreas electroquímicamente activas del acero. Los avances en técnicas de imagen como la tomografía de neutrones multimodal y los rayos X, la nanotomografía MEV-FIB, especialmente cuando se combinan con mediciones electroquímicas, ofrecen un potencial significativo para caracterizar los procesos que ocurren en la interfaz acero-hormigón. Además, los productos de corrosión formados en la interfaz acero-hormigón y su transformación a lo largo del tiempo se pueden caracterizar con diversas técnicas. Este conocimiento es necesario para modelar las etapas avanzadas de la propagación de la corrosión y sus consecuencias sobre la aparición de grietas y desprendimiento de hormigón. Sobre la base de nuevos conocimientos fundamentales, el paradigma de evitar la carbonatación del hormigón puede, y debe, cambiarse por un nuevo paradigma centrado en la prevención de la corrosión y los daños relacionados con la corrosión. Por ejemplo, en lugar de considerar el recubrimiento de hormigón como una defensa contra la carbonatación que alcanza el nivel del acero, esta capa puede verse como una protección contra la entrada de agua (Angst, 2023). Por lo tanto, mantener el hormigón en un estado de humedad reducida puede conducir a bajas tasas de corrosión del acero, incluso en hormigón carbonatado.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a Ola Berg Edseth por los datos experimentales reproducidos en la Figura 2, y a Thilo Schmid por la imagen de la estructura de poros de la interfaz acero-hormigón reproducida en la Figura 4.

5. REFERENCIAS

- Albert, C., Mundra, S., Burkan Isgor, O., Angst, U. (2023), *Corrosion Kinetics of Steel in Carbonated Pore Solutions Containing Chlorides and Sulphates*. In: Jędrzejewska, A., Kanavaris, F., Azenha, M., Benboudjema, F., Schlicke, D. (eds) International RILEM Conference on Synergising Expertise towards Sustainability and Robustness of Cement-based Materials and Concrete Structures. SynerCrete 2023. RILEM Bookseries, vol 44. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-33187-9_97
- Albert, C., Isgor, B. and Angst, U. (2022), “Literature-based data on pore solution compositions of cementitious systems”. ETH repository. Available at: <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000543461>
- Albert, C. C., Mundra, S., Sanchez, D. F., Furcas, F. E., Rajyaguru, A. D., Isgor, O. B., Grolimund, D., Angst, U. M. (2024), *Microscale chemical imaging to characterize and quantify corrosion processes at the metal-electrolyte interface*. Materials Science, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2408.02327>
- Angst, U.; Moro, F.; Geiker, M.; Kessler, S.; Beushausen, H.; Andrade, C.; Lahdensivu, J.; Köliö, A.; Imamoto, K.-ichi; von Greve-Dierfeld, S.; Serdar, M. (2020), “Corrosion of steel in carbonated concrete: Mechanisms, practical experience, and research priorities – A critical review by RILEM TC 281-CCC”, RILEM Technical Letters, 5, pp. 85–100. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2020.127>
- Angst, U. M., Geiker, M. R., Michel, A., Gehlen, C., Wong, H., Isgor, O. B., Elsener, B., Hansson, C. M., François, R., Hornbostel, K., Polder, R., Alonso, M. C., Sanchez, M., Correia, M. J., Criado, M., Sagüés, A., Buenfeld, N. (2017), ‘The steel–concrete interface’, Materials and Structures, 50(143), pp. 1–24. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1010-1>
- Ueli, M. A. (2023), *Steel corrosion in concrete – Achilles' heel for sustainable concrete?*, Cement and Concrete Research, Volume 172, 107239, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107239>

- Berodier, E., Scrivener, K. (2015), *Evolution of pore structure in blended systems*, Cement and Concrete Research, Volume 73, Pages 25-35, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.025>.
- Davies, D. H., Burstein, G. T. (1980), “*Effects of Bicarbonate on the Corrosion and Passivation of Iron.*”, Corrosion (The Journal of Science & Engineering), 36 (8), pp. 416–422. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-36.8.416>.
- Furcas, F. E., Lothenbach, B., Mundra, S., Borca, C. N., Albert, C. C., Isgor, O. B., Huthwelker, T., Angst, U. M. (2023), *Transformation of 2-Line Ferrihydrite to Goethite at Alkaline pH*. Environmental science & technology, 57(42), 16097–16108. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c05260>
- Gadala, I. M., Alfantazi, A. (2014), ‘*Electrochemical behavior of API-X100 pipeline steel in NS4, near-neutral, and mildly alkaline pH simulated soil solutions*’, Corrosion Science, 82, pp. 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.020>
- Gao, M., Wang, H., Song, Y., Han, E.-H. (2022), *Corrosion behavior on carbon steel in a simulated soil solution under the interaction effect of chloride and bicarbonate ions*, Journal of Materials Research and Technology, Volume 21, Pages 3014-3024, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.133>.
- von Greve-Dierfeld, S., Lothenbach, B., Vollpracht, A. et al. (2020), Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC. Materials and Structures, 53, 136. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01558-w>
- Horne, A. T., Richardson, I. G., Brydson, R. M. D. (2007), *Quantitative analysis of the microstructure of interfaces in steel reinforced concrete*, Cement and Concrete Research, Volume 37, Issue 12, Pages 1613-1623, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.026>
- Huet, B., L’Hostis, V., Miserque, F., Idrissi, H. (2005), *Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution*, Electrochimica Acta, Volume 51, Issue 1, Pages 172-180, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.014>.
- Huet, B., L’Hostis, V., Tricheux, L., Idrissi, H. (2010), ‘*Influence of alkali, silicate, and sulfate content of carbonated concrete pore solution on mild steel corrosion behavior*’, Materials and Corrosion, 61(2), pp. 111–124. Available at: <https://doi.org/10.1002/maco.200905244>.
- Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D. (2011), *Supplementary cementitious materials*, Cement and Concrete Research, Volume 41, Issue 12, Pages 1244-1256, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.
- Malenica, L., Zhang, Z. and Angst, U. (2023), ‘*Direct numerical modelling of multiphase flow through reinforced porous media*’, InterPore2023: Book of Abstracts. Amsterdam: InterPore, pp. 194–195.
- Mao, X., Liu, X. and Revie, R.W. (1994), ‘*Pitting corrosion of pipeline steel in dilute bicarbonate solution with chloride ions*’, Corrosion, 50(9), pp. 651–657. <https://doi.org/10.5006/1.3293540>.
- Martinelli-Orlando, F., Shi, W. and Angst, U. (2020), ‘*Corrosion Behavior of Carbon Steel in Alkaline, Deaerated Solutions: Influence of Carbonate Ions*’, Journal of The Electrochemical Society, 167(6), p. 061503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7d44>.
- Mehta, P. K., Monteiro, P. J. M. (2014), “*Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*”, Fourth Edition. ISBN: 9780071797870, Publication Date & Copyright: 2014 McGraw-Hill Education
- Mundra, S., Tits, J., Wieland, E., Angst, U. M. (2023), *Aerobic and anaerobic oxidation of ferrous ions in near-neutral solutions*, Chemosphere, Volume 335, 138955, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138955>.
- Nations, U. (no date), *Sustainable development goals*. Available at: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/climate-change>.
- Neville, A. M., Brooks, J. J. (2010), *Concrete Technology*. 2nd Edition, Pearson Education Ltd.,

London.

Pham, A. N., Waite, T. D. (2008), *Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 72, Issue 15, Pages 3616-3630, ISSN 0016-7037, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.032>.

Pourbaix, M. (1966), *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, NACE International Cebelcor.

Ruffray, N., Angst, U. M., Schmid, T., Zhang, Z., Isgor, O. B. (2023), ‘*Three-dimensional characterization of the steel-concrete interface by FIB-SEM nanotomography*’. *Condensed Matter, Materials Science*, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2310.04322>

Schmid, T., Zhang, Z., Ruffray, N., Griffa, M., Isgor, O. B., Angst, U. (2022), ‘*Toward a digital twin of the steel-concrete interface for numerical corrosion studies*’, in 2022 Book of Extended Abstracts. 6th International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICRRR 2022), Cape Town: s.n., pp. 68–69.

Schwertmann, U., Murad, E. (1983), ‘*Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite.*’, *Clays & Clay Minerals*, 31(4), pp. 277–284. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310405>

Schwertmann, U., Stanjek, H., Becher, H.-H. (2004), ‘*Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25°C*’, *Clay Minerals*, 39(4), pp. 433–438. <https://doi.org/10.1180/0009855043940145>

Shah, V., Bishnoi, S. (2018), ‘*Analysis of Pore Structure Characteristics of Carbonated Low-Clinker Cements*’, *Transport in Porous Media*, 124(3), pp. 861–881. <https://doi.org/10.1007/s11242-018-1101-7>

Stefanoni, M., Angst, U., Elsener, B. (2018), ‘*Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete – A critical review*’, *Cement and Concrete Research*, 103(June), pp. 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.007>

Stefanoni, M., Angst, U., Elsener, B. (2020), *The mechanism controlling corrosion of steel in carbonated cementitious materials in wetting and drying exposure*, *Cement and Concrete Composites*, 113(June), p. 103717. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103717>

Stefanoni, M., Angst, U. M., Elsener, B. (2018), *Electrochemistry and capillary condensation theory reveal the mechanism of corrosion in dense porous media*, *Scientific Reports*, 8(1), pp. 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25794-x>.

Stefanoni, M., Angst, U. M., Elsener, B. (2019), *Kinetics of electrochemical dissolution of metals in porous media*, *Nature Materials*, 18 (9), pp. 942–947, <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0439-8>.

De Weerd, K., Plusquellec, G., Belda Revert, A., Geiker, M.R., Lothenbach, B. (2019), *Effect of carbonation on the pore solution of mortar*, *Cement and Concrete Research*, Volume 118, Pages 38-56, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.02.004>.

Wong, H. S., Angst, U. M., Geiker, M. R., Isgor, O. B., Elsener, B., Michel, A., Alonso, M. C., Correia, M., Pacheco, J., Gulikers, J., Zhao, Y., Criado, M., Raupach, M., Sørensen, H., François, R., Mundra, S., Rasol, M., Polder, R. (2022), ‘*Methods for characterising the steel–concrete interface to enhance understanding of reinforcement corrosion: a critical review by RILEM TC 262-SCP*’, *Materials and Structures*, 0 55(4). <https://doi.org/10.1617/s11527-022-01961-5>.

Zhang, Z., Shakoorioskooie, M., Griffa, M., Lura, P., Angst, U. (2020), *A laboratory investigation of cutting damage to the steel-concrete interface*, *Cement and Concrete Research*, Volume 138, 106229, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106229>.

Zhang, Z., Trtik, P., Ren, F., Schmid, T., Dreimol, C. H., Angst, U. (2022), *Dynamic effect of water penetration on steel corrosion in carbonated mortar: A neutron imaging, electrochemical, and modeling study*, *CEMENT*, Volume 9, 100043, ISSN 2666-5492, <https://doi.org/10.1016/j.cement.2022.100043>.