



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MEXICO

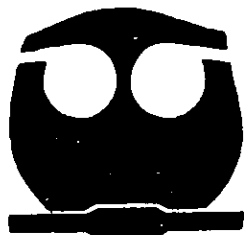
15  
2018

FACULTAD DE QUIMICA

NUMERACION MAL COMPAGIVADA.

“EVALUACION ELECTROQUIMICA DE ANODOS  
DE ZINC APLICADOS POR ROCIADO TERMICO  
SOBRE CONCRETO ARMADO”.

TESIS DE LICENCIATURA  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A :  
JOSE TRINIDAD PEREZ QUIROZ



MEXICO, D. E

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

263851



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

**Presidente:** Prof. GENESCA LLONGUERAS JUAN.

**Vocal:** Prof. HUERTA CERDAN ANTONIO.

**Secretario:** Prof. RODRIGUEZ GOMEZ FRANCISCO JAVIER.

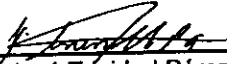
**1er. Suplente:** Prof. RODRIGUEZ RIVERA CARLOS.

**2do. Suplente:** Prof. ARGANIS JUAREZ CARLOS ROSENDO.

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Universidad Nacional Autónoma de México.  
Facultad de Química.  
Edificio D.  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión.

  
Asesor: Dr. Juan Genesca Llongueras.

  
Sustentante: José Trinidad Pérez Quiróz

## **Agradecimientos.**

Agradezco a todas las personas que contribuyeron para realizar este trabajo.

**A mi madre, Esperanza Quiroz**  
por su ejemplo y apoyo.

**A mi padre Trinidad Pérez** por su  
apoyo

**A mis hermanos** Catalina, Gloria,  
Luz, Rocío, David, José Luis. Por su  
constante apoyo

**A mis cuñados** Juan, Miguel,  
Jesús. Por la ayuda brindada  
**A mi abuelita** María. Por su  
cariño

**A mi mejor amiga** Guillermina  
Romo.  
Por su amistad y apoyo  
incondicional

**A Gabriel Nieto Resendiz** por ser  
amigo y compañero.

**A mis amigos del grupo remedial**  
Xiuth, Lilia, Hilda, Celia, Carmen,  
Israel, Juan, Enrique, Gina. Por su  
amistad y apoyo desinteresado

**A mis amigos de la carrera de**  
**I.Q.M**  
Miguel, Ivette, Ruth, Heriberto,  
Alfredo, Israel, Manuel, Agustín,  
José Luis, Mauricio, Noel Menera,  
Por el apoyo brindado.

**Al grupo de corrosión**  
Carlos Poblano, Antonio Díaz,  
Marco Talavera, Janette, Jorge A.  
González, Homero Castañeda,  
Rosi, Marilú por su amistad y  
contribución hacia este trabajo

**Al Dr. Juan Genesca** por su apoyo  
y ejemplo de honestidad y rectitud.

**Al Dr. Francisco Javier** por ser  
maestro y compañero.

**Al M. En C. Antonio Huerta** por el  
apoyo que me brindo.

**Al IQM Carlos Rodríguez** por todo  
el apoyo brindado en este trabajo.

**Al Dr. Jesús Porcayo** por su  
amistad y apoyo incondicional para  
la realización de este trabajo.

**A mis maestros** por la enseñanza  
recibida.

**A la Facultad de Química**

**A la Universidad Nacional**  
**Autónoma de México** por darme la  
oportunidad de ser parte de ella

Dedico este trabajo

A las personas más  
importantes de mi  
vida:

**MI FAMILIA.**



# Capitulo 4

## Introducción.

Corrosión es la degradación o la alteración fisicoquímica de materiales metálicos y no metálicos, por la acción química o electroquímica en un medio ambiente dado. La corrosión del acero embebido en concreto es un problema que con el tiempo se le ha dado más importancia, debido a que ésta puede ser catastrófica si no se le toma en cuenta, ya que la corrosión del acero no se observa a simple vista porque esta ocurre dentro del concreto, y puede traer graves consecuencias, sobre todo en la zona donde la atmósfera es muy agresiva como en la costa y cerca de esta (presencia de cloruros), también en las zonas donde estén presentes gases como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ .

La corrosión del acero en concreto es provocada por diversos factores que causan la disminución de la alcalinidad ( $\text{pH} = 12 - 13$  a  $\text{pH} = 8 - 9$ ), provocada tanto por agentes internos como externos. Por ejemplo, la carbonatación causada por la reacción del  $\text{CO}_2$  atmosférico con los compuestos alcalinos del concreto ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaOH}$ ). Al carbonatarse la superficie del concreto, este comienza a perder sus propiedades, como ya se había mencionado la disminución de su alcalinidad, pero no solo se ve afectado por la carbonatación sino también por algunos iones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) que provocan la corrosión del acero y contribuyen a la disminución del  $\text{pH}$  del concreto.

La oxidación del acero trae como consecuencia el agrietamiento del concreto ocasionado por el mayor volumen que ocupa el óxido dentro del concreto.

Una de las formas de proteger la armadura metálica en el concreto es la protección catódica. Existen dos métodos:

- 1) Protección catódica por corriente impresa. Consiste en conectar una fuente de corriente directa, que inyecte una corriente para que toda la estructura de acero



se convierta en cátodo y se proteja toda la estructura, eliminándose el riesgo de corrosión.

- 2) Protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos. Consiste en conectar eléctricamente e iónicamente a la armadura un metal menos noble (más negativo) que el acero, para que el metal más noble funcione con ánodo protegiendo de esta manera al acero.

Dentro del segundo método se encuentra la Protección catódica con zinc aplicado por rociado térmico directamente sobre el concreto.

La protección catódica es el método electroquímico más importante para prevenir la corrosión de estructuras metálicas, este se fundamenta en la eliminación de las zonas anódicas convirtiéndolas en una sola zona catódica.

En este trabajo se estudia por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), el posible mecanismo de corrosión del zinc cuando actúa como ánodo galvánico aplicado por rociado térmico sobre concreto.

### 1.1.1. Corrosión del acero en concreto.

En la actualidad y desde hace tiempo, el material más difundido en la industria de la construcción es el concreto cuyo consumo supera al de todos los materiales de construcción. Una parte sumamente importante de las estructuras de concreto está reforzada con varillas de acero y la corrosión de estos refuerzos es la causa principal del deterioro de las mismas.

Las primeras observaciones sobre la corrosión de acero en concreto se hicieron a principio de este siglo, principalmente en ambientes marinos y plantas químicas. Sin embargo, es hasta la segunda mitad de este siglo cuando el estudio sistemático de la corrosión de los refuerzos metálicos en concreto ha llegado a ocupar un papel importante dentro de las investigaciones a nivel mundial por la gran ocurrencia del problema en muchos tipos de estructuras y por lo elevado de los costos de reparación<sup>(1)</sup>.

La corrosión del acero en concreto se considera como uno de los problemas más importantes para el mantenimiento de la integridad de las obras civiles, puentes, túneles, carreteras y puentes de un país.

Los constituyentes del concreto reforzado (varilla, cemento portland, arena, grava y agua) le confieren propiedades excelentes a este tales como: resistencia a la compresión y a la tensión (ya que el concreto solo trabaja bien a compresión). La elevada alcalinidad del concreto ( $\text{pH}=12.5$ ) y resistividad eléctrica ( $\rho=100,000 \Omega\text{cm}$ ) proporcionan condiciones ideales para la pasivación (protección) del acero<sup>(2,3)</sup>. La corrosión del acero de refuerzo en concreto no se presenta, a menos

que un agente externo al medio ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) modifique el estado pasivo normal de ese medio alcalino.

El ion cloruro causa el rompimiento de la condición pasiva normal del acero en concreto y da como resultado el desarrollo de la corrosión<sup>(3)</sup>. En los países donde nieva en invierno, se agregan sales de deshielo en áreas donde el pavimento y los puentes son limpiados en invierno. Este ion se presenta en gran cantidad en el agua de mar, así que las estructuras expuestas a un ambiente marino están contaminadas. Este ion difunde en el concreto endurecido hasta llegar al acero provocando la corrosión (ver figura 1.1.1.). El proceso de difusión es desigual a causa de la variabilidad de caminos por los que el cloruro es introducido en la superficie y de las mismas propiedades del concreto. El ion cloruro en ocasiones se adiciona como cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) en algunas mezclas para acelerar el fraguado del concreto. Esa aceleración es deseada en tiempo de frío y empleada en la construcción de edificios durante el invierno<sup>(6)</sup>; en ocasiones el ion cloruro está presente en los agregados del cemento (grava y arena).

El  $\text{CO}_2$  es un agente que está presente en la atmósfera y puede actuar sobre la superficie del concreto formando  $\text{CaCO}_3$  que provoca la reducción de alcalinidad del concreto ( $\text{pH} < 12.5$ ). La parte esencial del proceso la desempeña el  $\text{CO}_2$  por lo que recibe el nombre de carbonatación.

El dióxido de carbono reacciona con los iones alcalinos que conforman al concreto (cemento portland) para producir carbonatos; el pH del medio se ve



Figura 1.1.1. Falla del puente debida a corrosión.

disminuido y se presenta la corrosión. La característica de este proceso es la aparición de una banda que representa dos zonas con valores de pH diferentes, por lo general una zona de  $\text{pH} < 9$  (zona carbonatada) y otra de  $\text{pH} > 12$  (zona alcalina).

No solo los puentes se ven afectados sino también otras estructuras de concreto reforzado pueden ser dañadas, como pilares, estacionamientos y cocheras. Se estima que hay mas estructuras de estas que puentes y estas resultan dañadas, no solo por el contacto directo con las sales sino también por la contaminación que es trasladada en las carrocerías y llantas de vehículos.

Las estructuras expuestas al agua de mar están sujetas al daño causado por el ion cloruro, pero el problema más severo es en la zona de salpicado a causa de la disponibilidad de oxígeno. Los edificios hechos de concreto reforzado pueden llegar a tener cerca de 50 y 100 años de antigüedad, Y algunos presentan

muestras del deterioro causado por la corrosión. Estos problemas, en algunos casos, son causados por la adición de cloruro de calcio como acelerador, y en otros, por la carbonatación que causa el descenso de pH.

### **1.1.2. Factores que afectan la corrosión de acero de refuerzo en concreto.**

El concreto es un material compuesto que consiste de cemento agregados y agua en un intervalo amplio de composiciones, además de que se le agregan varios aditivos a esos componentes básicos.

Se sabe que el principal constituyente del cemento portland es el aluminato tricalcico ( $C_3A$ ). Algunos investigadores han demostrado que el ion cloruro reacciona con el  $C_3A$ , y que esta reacción se da cuando el ion cloruro se mezcla con el concreto fresco.

Respecto a las propiedades físicas del concreto se sabe que si se afectan la densidad y la permeabilidad del concreto, cambiará la velocidad de difusión del ion cloruro hacia el acero. Y que cuando se tienen bajas relaciones agua/cemento, y elevados contenidos de cemento, se incrementara la densidad del mismo concreto volviéndose mas protector. Como se puede ver, hasta lo expuesto aquí, la corrosión del acero embebido en concreto depende de diversos factores entre los que se encuentran los siguientes<sup>(2, 3)</sup>.

**Factores que dependen del concreto.**

**Factores que dependen del acero.**

**Factores que dependen del medio de servicio.**

### 1.1.3. Factores que dependen del concreto.

- A. Permeabilidad (relación agua/cemento, compactación, curado).
- B. Porosidad.
- C. Espesor de recubrimiento.
- D. Tipo de cemento.
- E. Agregados (grava y arena).
- F. Aditivos.
- G. Puesta en obra.

**Finura.**- Esta tiene un gran efecto en la corrosión, ya que un cemento con alto contenido en finos puede mostrar una mayor contracción al fraguar que otro con bajo contenido de finos. Esto aumenta la probabilidad de fractura del concreto, permitiendo la rápida penetración de agentes agresivos. También un aumento en la finura del cemento causa que la demanda de agua de amasado sea mayor, incrementando entonces la relación neta de agua/cemento (W/C siglas en inglés o en español A/C) y por lo tanto la permeabilidad del concreto. Los cementos que contienen escoria granulada de alto horno también pueden tener influencia, ya que pueden contener hasta 1% de sulfuros y, estos también pueden ocasionar la corrosión.

**Permeabilidad.**- La acción pasivante del concreto, debida a su elevada alcalinidad, puede ser mantenida sólo por la protección física y durabilidad de este. La permeabilidad depende de la relación agua/cemento, tamaño de grava, métodos de compactación y curado.

**Porosidad.**- En las pastas de cementos existen dos tipos de poro; poros de gel (pequeños poros entre la pasta) y poros capilares (poros más grandes entre las

partículas de gel). Y existe otro tipo de porosidad relativamente grande que se forma por debajo de la grava debido a que la velocidad de asentamiento del cemento es mayor que el de la grava. Esas porosidades pueden ser ocupadas por gases o líquidos y provocar corrosión. Las características físicas del concreto como aislante están relacionadas con la estructura de la red de poros que se genera, debido al exceso de agua que es necesario utilizar en la mezcla (fabricación de concreto) para hacer suficientemente trabajable el concreto. La porosidad total está constituida tanto por los poros cerrados como por una red de poros cuyos tamaños oscilan entre unos pocos  $\text{Å}$  a  $100\text{Å}$ , poros de gel, poros capilares  $100\text{ Å}$  a  $10^5\text{ Å}$ , y los llamados poros de aire, de  $10\text{ Å}$  hasta el orden de mm.

Todos estos están comunicados entre sí y están relacionados con lo que se denomina permeabilidad o penetrabilidad, que no es otra cosa sino la característica fundamental que va a controlar la llegada de agentes agresivos hasta el metal.

Cuando la humedad ambiental es suficiente, estos poros en el concreto están llenos por un líquido acuoso constituido principalmente por iones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . La cantidad relativa de cada uno de ellos depende del tipo y proporción de cemento utilizado y de la relación agua/cemento<sup>(6, 2)</sup>.

#### **Tipo de cemento.**

Todos los cementos portland producen una alcalinidad suficiente en el agua de sus poros como resultado de la hidratación de los componentes anhidros del cemento, situando al acero en una región de pH entre 12 y 14, en la cual se

pasiva. Se tienen reportados decrementos en la magnitud de las concentraciones de cloruro soluble en pastas de cemento endurecidas y conteniendo un 2% de  $\text{CaCl}_2$  en el agua de amasado, de hasta cinco órdenes de magnitud, cuando la composición de  $\text{C}_3\text{A}$  aumenta de 0 a 12.6%. Concretos que se prepararon con cementos similares mostraron menos grietas cuando los contenidos de  $\text{C}_3\text{A}$  fueron altos<sup>(6)</sup>.

### **Agregados.**

Contribuyen a la corrosión en virtud de que pueden arrastrar consigo sustancias dañinas. Sales de cloruros o sulfatos pueden contaminar los agregados. Pero también es posible que los contaminantes vengan ya con el material.

#### **1.1.4. Factores que dependen del acero.**

- ◆ Naturaleza química (composición)
- ◆ Naturaleza física (microestructura, dureza)
- ◆ Condición superficial (óxido superficial, metalizados, recubrimientos orgánicos)
- ◆ Propiedades mecánicas: tensión, compresión y torsión.

Si la superficie metálica está llena de heterogeneidades, existirán diferencias en el potencial efectivo estableciéndose celdas de corrosión. Estas heterogeneidades pueden ser causadas por diferencias en la composición química sobre la superficie, capas discontinúas o aún, diferencias en la textura. Otra posible fuente de diferencias es debida a los esfuerzos estáticos o cíclicos presentes en el acero de refuerzo.



### 1.1.5. Factores que dependen del medio de servicio.

- ❖ Humedad relativa
- ❖ Degradación biológica.
- ❖ Acción de diversas sustancias como:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$
- ❖ Corrientes parásitas
- ❖ Protección catódica

### 1.2.1. Protección Catódica.

Para que exista la corrosión electroquímica o húmeda, como se conoce también, es fundamental que se ponga en funcionamiento una pila galvánica, que contiene 4 elementos<sup>(7, 9)</sup>:

- ❖ Ánodo
- ❖ Cátodo
- ❖ Electrolito
- ❖ Contacto eléctrico

En el momento en que uno de estos elementos se elimine, la pila dejará de funcionar y por lo tanto la corrosión se detendrá. Es decir, los sistemas de anticorrosión consisten o están basados en la eliminación de alguno de los elementos que constituyen una pila.

Al procedimiento que provoca la eliminación de todos los ánodos de la superficie metálica haciéndola catódica se le denomina **Protección Catódica**.

La protección catódica es un medio para el control de la corrosión en el cual la reacción de oxidación en celdas galvánicas se concentra en el ánodo y suprime la corrosión del cátodo en la misma celda.

La protección catódica puede, en principio, aplicarse a cualquier metal. En la práctica, la protección catódica se usa especialmente para el acero al carbón, el cual tiene una pequeña resistencia a la corrosión natural, y se emplea en ambientes corrosivos tales como agua de mar, suelos ácidos, sales dentro del concreto y algunos otros ambientes corrosivos. Entonces los sistemas de protección catódica diseñados y mantenidos apropiadamente pueden prevenir la corrosión en estos ambientes.

Todas las tuberías modernas están cubiertas con una capa protectora orgánica la cual está complementada con sistemas de protección catódica para prevenir la corrosión localizada en el recubrimiento protector.

Esta combinación de capa protectora y protección catódica en estructuras de aceros al carbón se usa en todas las estructuras enterradas o inmersas, con la excepción de plataformas y estructuras de concreto reforzado.

La protección catódica provoca cambios en la química del agua de mar cerca de la estructura protegida y esto causa la precipitación de una cubierta natural en la estructura que reduce la corriente necesaria para la protección catódica. Las estructuras de concreto cuentan normalmente con la cubierta protectora de concreto que previene la corrosión del acero embebido.

Cuando ocurre la corrosión de aceros embebidos en concreto es debido a la pérdida de las propiedades de este protector (concreto), la protección catódica es usada algunas veces para prolongar la vida de la estructura deteriorada.

### **1.2.2. Tipos de protección catódica.**

Existen dos tipos de protección catódica: Sistema pasivo o con ánodos de sacrificio y Sistema activo o con corriente impresa. Ambos tipos son igualmente usados.

Los sistemas con ánodos de sacrificio son simples, requiriendo de un material anódico para proteger al acero dentro del ambiente de interés. Un sistema de protección catódica típico usa ánodos de sacrificio para controlar la corrosión de un tubo enterrado<sup>(9)</sup> figura 1.2.1

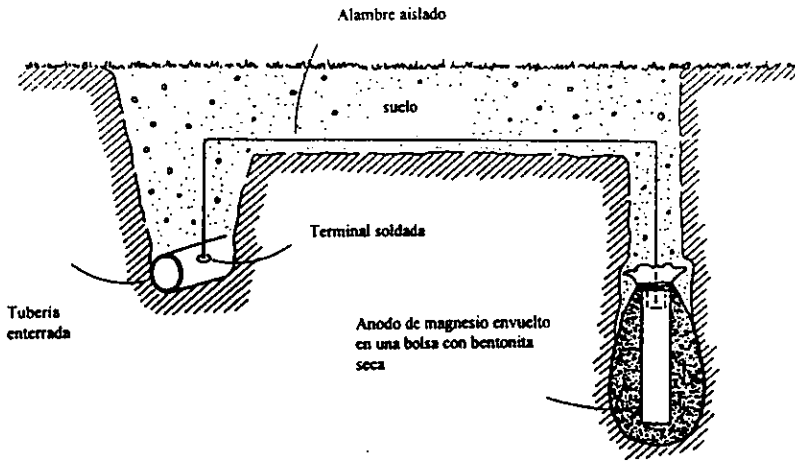


Figura 1.2.1. Sistema de protección catódica con ánodos de sacrificio en este caso magnesio dentro de una bolsa porosa con bentonita seca como cama<sup>19</sup>.

En un sistema de corriente impresa, los ánodos y los tubos enterrados son conectados eléctricamente a un rectificador eléctrico. El polo negativo se conecta a la estructura a proteger y el polo positivo un contra electrodo para cerrar el circuito.

A diferencia de los ánodos de sacrificio, los ánodos de corriente impresa no son naturalmente anódicos para el acero. La mayoría de los ánodos de corriente impresa son fabricados de materiales no consumibles que son naturalmente catódicos respecto al acero. Si estos electrodos se conectaran directamente con una estructura, actuarían como cátodos y causarían la aceleración de la corrosión de la estructura a proteger. La fuente de corriente directa invierte la polaridad natural permitiendo que los materiales actúen como ánodos.

Los sistemas de corriente impresa son más complejos que los sistemas por ánodos de sacrificio. El capital necesario para aplicar los sistemas de corriente directa es tan elevado en comparación con una simple conexión entre un ánodo y un cátodo.

La diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo son limitadas en sistemas de ánodos de sacrificio a valores aproximadamente 1V o más pequeño, dependiendo específicamente del material del ánodo y el ambiente. Los sistemas de corriente impresa pueden emplear elevadas diferencias de voltaje. Los altos voltajes disponibles en sistemas de corriente impresa permiten colocar ánodos separados, lo cual produce una distribución de corriente más eficiente diseñada a lo largo de la protección del cátodo. Estos voltajes elevados son útiles también en ambientes de baja conductividad, tales como agua corriente y concreto, en el cual los ánodos de sacrificio tienen un poder cubriente insuficiente.

Los voltajes elevados pueden tener desventajas pues en aceros sobreprotegidos y con altos esfuerzos residuales provocan fragilización por hidrógeno.

### **1.2.3. Criterios para protección catódica<sup>(7,8)</sup>.**

Se han empleado un número de criterios para determinar si una estructura está protegida o no de la corrosión. Los criterios también difieren para las estructuras enterradas, cerca de la costa, y estructuras de concreto.

La Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión(NACE) especifica los siguientes criterios para determinar cuando una estructura de acero está protegida catódicamente.

- Un voltaje de  $-0.85\text{ V}$  respecto al electrodo saturado de cobre/sulfato de cobre

- Un desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  de al menos 300 mV en dirección negativa, causado por la aplicación de la corriente de protección catódica.
- Un desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  de 100 mV en dirección negativa, determinado por la interrupción de la corriente y midiendo la caída óhmica.
- Un voltaje al menos más negativo que el establecido en donde comienza el comportamiento de Tafel de la curva E - log I. Figura 1.2.2.
- Una corriente neta protectora desde el electrolito sobre la superficie.

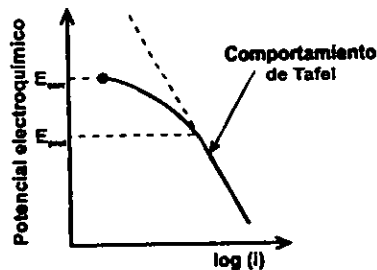


Figura 1.2.2. Muestra el criterio de Tafel en la curva E vs Log I

Desde el punto de vista de la termodinámica, la protección catódica se basa en la existencia de un potencial y de una zona de inmunidad, en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámica o diagrama potencial - pH, más conocido como diagrama de Pourbaix.

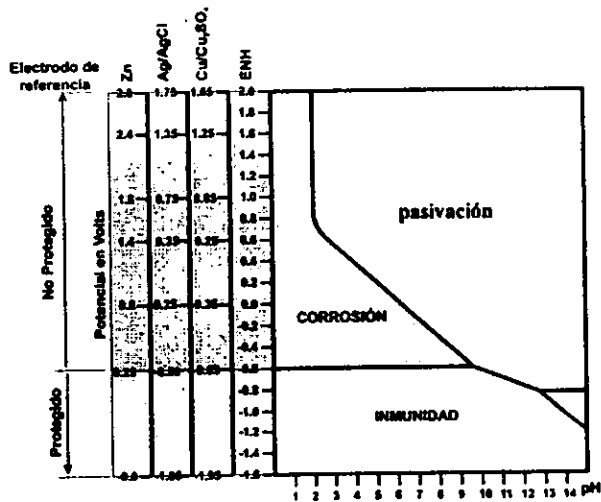


Figura 1.2.3. Diagrama de Pourbaix que representa la zona ideal de protección con el correspondiente potencial de protección con diferentes electrodos de referencia<sup>29</sup>.

#### 1.2.4. Material de los ánodos.

Los diferentes requerimientos para ánodos de sacrificio y ánodos para corriente impresa llevan al empleo de diferentes materiales para esta aplicación.

Los ánodos de sacrificio deben de ser anódicos para el acero en el ambiente de interés. Los ánodos de corriente impresa pueden ser catódicos para el acero, pero estos deben tener bajas velocidades de consumo cuando son conectados a la fuente de poder para la protección catódica.

### **1.2.5. Anodos de sacrificio.**

Los ánodos de sacrificio comerciales incluyen aleaciones de magnesio, zinc y aluminio.

Anodos de magnesio: son ánodos de sacrificio que rutinariamente son especificados para sistemas enterrados. Algunos ánodos de magnesio han sido usados en la costa en años recientes para tratar de polarizar las estructuras rápidamente como ocurriría con el zinc, aluminio o aleaciones de estos.



### 1.3. Técnicas de aplicación de recubrimientos por proyección térmica

#### **Introducción**

Los equipos y maquinaria que intervienen en los distintos sectores de la actividad industrial y de servicios están constituidos por componentes sometidos a exigencias cada vez mayores, lo que limita las posibilidades de utilización de los materiales considerados como convencionales. Esto ha obligado a desarrollar nuevos procesos y tecnologías que permitan la utilización de ciertos materiales para llevar a cabo funciones que, en ocasiones, pueden resultar contradictorias, respecto a su respuesta en servicio. Tal es el caso de las propiedades superficiales y globales que deben cumplir ciertos componentes. La tecnología de los recubrimientos ha adquirido importancia dentro de la actividad industrial en el intento de incrementar la vida útil de sus equipos. Esto se puede lograr modificando su superficie con capas externas con determinadas características funcionales, tales como resistencia a la corrosión, oxidación, fricción, desgaste, erosión, fenómenos térmicos, etc. Conjugando las características funcionales de un recubrimiento con las propiedades mecánicas de la totalidad de un componente, se puede aumentar el período de vida útil de éste, así como su fiabilidad, rentabilidad y seguridad. Los recubrimientos aplicados por proyección térmica (rociado térmico) consisten de una familia de sistemas de deposición por medio de los cuales se puede recubrir un sustrato (metal base) con una variedad de materiales que son calentados a un estado fundido o semifundido y proyectados contra el sustrato a cierta velocidad como para producir una fuerza de enlace satisfactoria para la aplicación.

Los materiales empleados como recubrimientos pueden incluir todo tipo y combinación de cerámicos, carburos, plásticos y metales disponibles en forma de

polvo o alambre. El calor se genera por arco eléctrico o por la combustión de combinaciones oxígeno/combustible. La temperatura de flama puede variar de 2,760°C (oxígeno/combustible) a 17,000°C (plasma) dependiendo del proceso de aplicación. La velocidad de proyección de las partículas determina la densidad del recubrimiento y esta velocidad puede ser de 24 a 800 m/s dependiendo del proceso empleado, entre más alta sea la velocidad de las partículas, el recubrimiento es más denso. Estas características, hacen que la proyección térmica sea una de las herramientas más versátiles para la protección de componentes.

### 1.3.2. Proceso de desarrollo de un recubrimiento

Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica pueden ser aplicados por varios sistemas<sup>(10)</sup>.

- Combustión convencional (rociado por flama de polvos y alambre)
- Rociado por arco eléctrico
- Plasma
- Alta velocidad de oxígeno-combustible (HVOF)
- Diseños especiales (pistola de detonación *D-Gun*)

Independientemente de la forma de suministro del material de alimentación, la proyección térmica implica la proyección de partículas en estado fundido o semifundido contra la superficie de un material a recubrir (sustrato). Las partículas al impactarse sobre el sustrato, pueden aplanarse adquiriendo forma laminar o de hojuelas, o fragmentarse parcialmente en gotas más pequeñas. La formación del recubrimiento tiene una estructura orientada, las laminillas se encuentran paralelas a la superficie del sustrato. La homogeneidad del recubrimiento es función de la interacción de las partículas al momento de impactarse(chocar) con

## Capítulo 1 Esparado térmico

el sustrato (adherencia) y de la interacción entre laminillas (cohesión). Es común que las partículas, en estado fundido o semifundido, reaccionen con la atmósfera durante su trayectoria y sufran cierto grado de oxidación que a menudo es la frontera entre laminillas. Al momento del impacto, algunas de las partículas pueden estar sin fundir dando al recubrimiento heterogeneidades y porosidad adicional. El corto tiempo de residencia de las partículas en la zona de la flama puede provocar heterogeneidades en el recubrimiento debido a una alimentación no uniforme. De igual manera es importante el perfil superficial del sustrato como determinante de la fuerza de enlace recubrimiento-sustrato (figura 1.3.1).

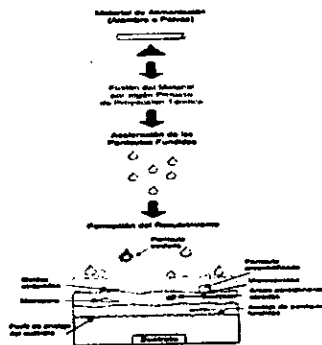


Figura 1.3.1. Diagrama de flujo de las características del proceso de rociado térmico

### 1.3.3. Sistemas de aplicación de recubrimientos

Los sistemas utilizados para la aplicación de recubrimientos por proyección térmica, obtienen su energía térmica a partir de la combustión de un gas o de la conversión de la energía eléctrica <sup>(10, 11)</sup>. La combustión es la fuente de calor en el sistema de combustión convencional oxígeno-combustible (denominado "rociado por flama o termorrociado") y en el sistema desarrollado recientemente "*High Velocity Oxygen-Fuel*" (HVOF). La pistola de detonación (*D-Gun*) también es un sistema de combustión en la cual se usan explosiones discretas para calentar e

impulsar el material de alimentación. La energía eléctrica se emplea para fundir un alambre en los sistemas de arco eléctrico y generar un gas ionizado a alta temperatura en los sistemas de plasma.

### Proyección térmica (rociado térmico) por combustión convencional de polvos y alambre.

Debido a la alta temperatura de la flama oxiacetilénica (3,000°C), el acetileno es el gas combustible más comúnmente utilizado para el rociado por flama. No obstante, se pueden utilizar otros gases combustibles como propano, hidrógeno, gas natural, etc.

En el rociado por flama de polvos, el material de alimentación se suministra con un alimentador de polvos o un contenedor abierto por la base, dentro de un flujo de aire comprimido o gas el cual lo suspende y entrega a la flama donde se calienta a un estado fundido o semifundido y entonces se proyecta hacia el sustrato (figura 1.3.2.).

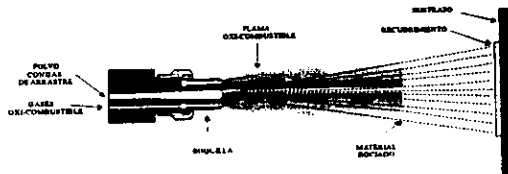


Figura 1.3.2. Sistema de rociado térmico por flama alimentado con polvos.

La velocidad de las partículas es baja (24-36 m/s) y la calidad del recubrimiento es inferior a los obtenidos en otros sistemas, en lo que se refiere a porosidad y fuerza de enlace. Es posible mejorar la calidad de los recubrimientos usando aire comprimido para acelerar las partículas fundidas y reducir la temperatura en la periferia de la flama.

## Capítulo 1 Espreado térmico

En los sistemas de combustión alimentados por alambre, los gases de combustión son usados solamente para fundir el material de alimentación. La atomización y aceleración de las partículas, hacia el sustrato, se realiza con aire comprimido (figura 1.3.3.).

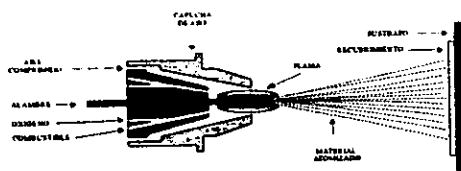


Figura 1.3.3. Sistema de rociado térmico con flama alimentado con alambre.

Las velocidades típicas de proyección de partículas son de 210-244 m/s, comparado con 24-36 m/s para sistemas alimentados por polvos.

### Proyección térmica por arco eléctrico.

En el proceso de arco eléctrico convencional, se alimentan dos electrodos consumibles de alambre metálico hasta coincidir en un punto dentro de la corriente de gas atomizante (figura 1.3.4.).

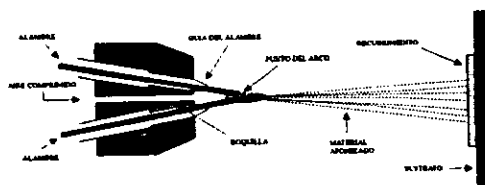


Figura 1.3.4. Sistema de rociado térmico por arco eléctrico alimentado con alambre.

La diferencia de potencial entre los alambres en contacto genera un arco el cual funde la punta de los alambres. Una boquilla dirige el gas atomizante (generalmente aire comprimido) a través de la zona del arco, formando gotas de metal líquido e impulsando éstas hacia el sustrato. La atomización también se puede realizar usando un gas no reactivo (nitrógeno, argón). La atomización con

gas inerte reduce los efectos negativos de la oxidación del material de alimentación que ocurre en las cercanías de la zona del arco. Los aspectos atractivos de este proceso son la alta eficiencia de energía y la velocidad de proyección de partículas (240-330 m/s).

### Proyección térmica por plasma.

En los sistemas de plasma se utiliza un arco eléctrico, formado entre un cátodo (aleación de tungsteno) y un ánodo (boquilla de cobre), para calentar una corriente continua de gas inerte y llevarlo a un estado altamente ionizado formando una flama eléctricamente neutra (por ello el término "plasma" denominado el cuarto estado de la materia), parte de la energía almacenada en el plasma se libera cuando el gas se "des-ioniza" (figura 1.3.5.).

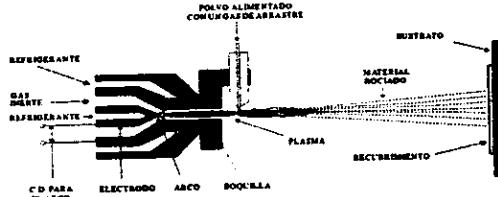


Figura 1.3.5. Sistema de rociado térmico por plasma alimentado con polvo

El gas más comúnmente utilizado es el argón, aunque algunos gases diatómicos como  $N_2$  y  $H_2$  se pueden adicionar para incrementar su entalpía, estos enlaces moleculares son rotos cuando el gas es excitado y la recombinación de los átomos suministra más energía para calentar el material de alimentación<sup>(10, 12)</sup>. El polvo es alimentado usando arrastre con gas inerte y la inyección puede ser perpendicular o inclinada a un ángulo opuesto al flujo del chorro de plasma. El impulso dado por el gas de arrastre debe ser suficiente para que las partículas de

polvo penetren en el plasma y sean llevadas en la trayectoria correcta hacia el sustrato.

La combinación de alta temperatura (15,000-20,000°C), velocidad de proyección de partículas (350-800 m/s), velocidad de calentamiento y atmósfera inerte del plasma, dan recubrimientos con características sobresalientes (porosidad mínima, altas fuerzas de enlace), además de que se puede rociar la mayoría de los materiales disponibles en forma de polvo. Controlando la atmósfera de rociado se puede mejorar considerablemente la calidad del recubrimiento, ya que se previene la oxidación de las partículas metálicas fundidas, aumentando su cohesión y eliminando la fuente de inclusión de óxidos indeseables. Una modificación más radical en el proceso y en el recubrimiento, se logra rociando en cámara de vacío, denominado rociado por plasma a presión reducida. En este proceso la longitud de la flama es más larga y la velocidad de las partículas es mayor que en aire, además, el sustrato puede precalentarse sin sufrir oxidación, reduciendo los esfuerzos residuales en el recubrimiento. En algunos casos, este calentamiento puede promover la formación de enlaces químicos por difusión y la formación de fases intermedias de la interfase recubrimiento-sustrato.

#### **Proyección térmica por el sistema HVOF.**

Se puede considerar que el sistema HVOF se asemeja a un motor de propulsión. El primer desarrollo de un sistema HVOF fue la pistola *Jet Kote*. El sistema *Jet Kote* utiliza un gas combustible (propileno, hidrógeno, propano) inyectado a presión con oxígeno en una cámara de combustión enfriada por agua. La velocidad de los gases de combustión es del orden de cinco veces la velocidad

del sonido, y la velocidad de las partículas es de 550 a 800 m/s. El éxito de la pistola *Jet Kote* promovió el desarrollo de otros sistemas HVOF, como el sistema *Diamond Jet*, *Top Gun* y *J-Gun* <sup>(10)</sup>. En el caso del sistema *Diamond Jet* el gas combustible fluye a través de un sifón donde es mezclado con oxígeno, esta mezcla es eyectada a través de la boquilla donde se produce su ignición (figura 1.3.6.).

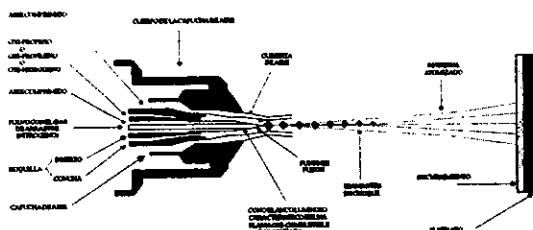


Figura 1.3.6. Sistema de rociado térmico por sistema HVOF.

La flama adquiere una configuración circular donde pueden observarse diamantes de choque que caracterizan a estos sistemas. Este tipo de flama garantiza un calentamiento uniforme de las partículas acelerándolas a velocidades de hasta 1400 m/s<sup>(13)</sup>. La alta velocidad de impacto de las partículas no hace necesario que éstas estén fundidas para obtener un recubrimiento de alta calidad. Debido a que la temperatura de flama es relativamente baja (del orden de 2,760°C), es difícil rociar cerámicos y metales refractarios. La transferencia de calor a partículas grandes puede ser insuficiente debido a que el tiempo de permanencia en la flama es corto, por ello se requiere un tamaño de partícula más fino y una distribución de tamaño de partícula más estrecho que en otros procesos.



El proceso HVOF está emergiendo como un competidor para el rociado por plasma en algunas aplicaciones, debido a la calidad de sus recubrimientos, bajos esfuerzos residuales, mayor eficiencia de deposición, menor control en el ángulo de rociado y menor cantidad de variables críticas del proceso, además la baja temperatura de flama garantiza una mayor estabilidad en la composición del material de alimentación.

### Proyección térmica por pistola de detonación (D-Gun).

Si el sistema HVOF se asemeja a un motor de propulsión, se puede considerar que la pistola de detonación se asemeja a un pequeño cañón. En estos diseños, mezclas de gas oxiacetilénico y polvos son inyectados en la cámara del cañón y se induce la explosión con una bujía (figura 1.3.7.).

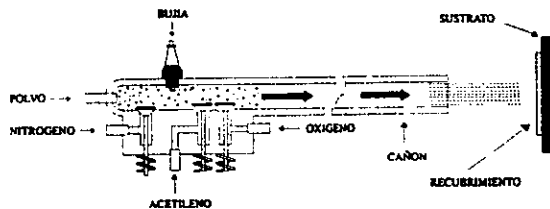


Figura 1.3.7. Sistema de rociado térmico D-GUN.

Entonces, la cámara de combustión se purga con nitrógeno y se inicia un nuevo ciclo, la frecuencia de operación es de cuatro a ocho ciclos por segundo. La clave en la operación de la pistola de detonación es la velocidad de rociado de las partículas, estimada en 750 a 800 m/s. En este caso las partículas proyectadas no necesitan estar completamente fundidas, ya que las ondas de choque y la

conversión de la energía cinética a calor, durante el impacto, generan un recubrimiento bien adherido con porosidad mínima (menor al 2%).

### **1.3.5. Factores que afectan el desempeño de un recubrimiento**

#### **Enlace recubrimiento-sustrato.**

La microrugosidad de la superficie del sustrato, obtenida por chorreado con materiales abrasivos, es crítica para una adhesión adecuada del recubrimiento<sup>(14)</sup>. La superficie irregular ancla la capa inicial de partículas rociadas y redistribuye los esfuerzos en la interfase recubrimiento-sustrato, haciendo que el recubrimiento sea menos propenso al desprendimiento. Este mecanismo de entrelazamiento es el principal modo de adherencia, además de las fuerzas de enlace químicas y físicas, en pocos casos se logran enlaces metalúrgicos semejantes a los encontrados en recubrimientos obtenidos por inmersión en caliente (*"hot dip"*). Ciertos materiales, denominados "capas de enlace" o "autoadherentes", son capaces de adherirse efectivamente a sustratos con un perfil superficial liso. Esto es útil cuando no es posible obtener un perfil superficial rugoso o donde la adherencia es crítica. En otros casos, no es posible aplicar ciertos recubrimientos a menos que se apliquen sobre una capa de enlace.

#### **Defectos.**

La porosidad del recubrimiento es crítica en aplicaciones que involucran el fenómeno de corrosión, ya que si se establece una ruta continua hacia el sustrato, el recubrimiento fallará prematuramente. El sellado del recubrimiento es un medio para mitigar los efectos de la porosidad<sup>(15)</sup>. Muchos selladores son simplemente pinturas con cierta resistencia al ambiente de servicio. Algunos selladores

involucran reacciones químicas inducidas con los poros o tratamientos especiales por fusión láser o presión isostática en caliente. La oxidación de las partículas, durante el rociado, puede promover la formación de redes continuas de óxidos en el recubrimiento, que pueden ser perjudiciales en términos de corrosión, cohesión y otros parámetros de funcionalidad (figura 1.3.8).

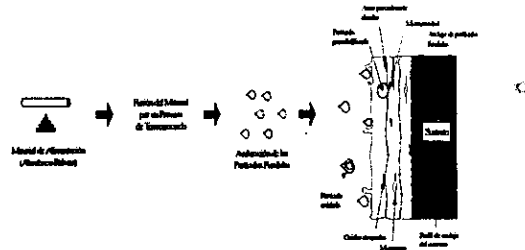


Figura 1.3.8. En esta figura se presenta la manera en que quedan los óxidos atrapados en un recubrimiento.

### Superficie del recubrimiento.

La textura y rugosidad de la superficie del recubrimiento son importantes respecto a sus características de desgaste. Las características superficiales del recubrimiento están influenciadas por el tamaño de partícula de alimentación (para polvos), parámetros de aplicación del recubrimiento y método de aplicación. La rugosidad del sustrato es un factor determinante en el perfil superficial del recubrimiento. Muchas aplicaciones requieren un acabado superficial mediante un maquinado o rectificado del recubrimiento.

### Esfuerzos residuales.

La deposición de partículas sobre un sustrato relativamente frío, tiende a generar esfuerzos residuales tensiles en el recubrimiento<sup>(14)</sup>. Esto puede ocasionar el desprendimiento del mismo si existe un enfriamiento rápido, principalmente en recubrimientos gruesos. El precalentamiento del sustrato reduce en algún grado

los esfuerzos residuales tensiles del recubrimiento. Las diferencias en los coeficientes de expansión térmica del sustrato y recubrimiento son importantes en aplicaciones donde existen ciclos térmicos. Estas diferencias pueden aminorarse parcialmente con el uso de recubrimientos de anclaje. Las consideraciones de esfuerzo son especialmente críticas para recubrimientos cerámicos, los cuales tienden a agrietarse bajo cargas tensiles.

### **Cambios microestructurales.**

Cada partícula depositada se puede considerar como una microfundición que experimenta un enfriamiento rápido. En algunas ocasiones la solidificación puede ser tan rápida que no se tiene la oportunidad de llevarse a cabo la nucleación y crecimiento de los cristales que genera la estructura normal del grano, en su lugar se pueden obtener estructuras amorfas con propiedades completamente diferentes de su contraparte cristalina<sup>(16)</sup>. Estas estructuras metaestables se pueden convertir a formas más estables durante su servicio. Otra posible fuente de heterogeneidades en el recubrimiento son las diferencias en composición química del material de alimentación.

### **1.3.6. Variables determinantes del proceso.**

#### **Uniformidad del material de alimentación.**

Los materiales de alimentación pueden ser polvos prealeados fabricados por atomización en gas o agua, o por trituración de cerámicos, carburos o aleaciones metálicas frágiles. Otra categoría son los polvos aglomerados (adheridos por medio de compuestos orgánicos). Los polvos aglomerados también pueden ser sinterizados para obtener partículas más coherentes aleadas parcial o completamente. Los polvos compuestos se generan por el revestimiento químico

de una partícula o recubriendo la partícula con partículas más finas usando un aglutinante o por sinterización. Algunos polvos son mezclas de diferentes aleaciones en polvo que al momento de formarse el recubrimiento se observará la diferencia en composición entre las laminillas que lo forman (figura 1.3.8.). La heterogeneidad en los materiales de alimentación se refleja en el recubrimiento final debido al corto tiempo que las partículas permanecen a alta temperatura y que no es suficiente para obtener una homogeneización completa. Sin embargo la heterogeneidad en la composición química no necesariamente es un factor indeseable, en algunos casos es el factor clave para la formación del recubrimiento. Los materiales de alimentación en forma de alambre generalmente son aleaciones más homogéneas <sup>(10)</sup>.

#### **Forma de la partícula.**

En los procesos que usan materiales de alimentación en polvo, la forma de la partícula puede tener una influencia importante en variables tales como velocidad de alimentación, transferencia de calor e interacciones con la atmósfera de rociado. Los polvos atomizados en gas tienden a ser de forma esférica o de gota, mientras que los atomizados en agua y los triturados son angulares, los polvos aglomerados tienden a ser más porosos.

#### **Distribución de tamaño de partícula.**

Las interacciones entre partículas, fuente de calor, atmósfera y sustrato, dependen del tamaño de una partícula dada. En los procesos alimentados por polvos se desea tener un intervalo estrecho de tamaño de partícula para que se puedan ajustar los parámetros de rociado y lograr un calentamiento óptimo de las partículas. Sin embargo, por consideraciones económicas el rango de distribución

es más amplio, incrementando con esto la proporción de partículas sin fundir y sobrecalentadas (excesivamente oxidadas). Los procesos HVOF requieren un tamaño de partícula más fino debido a su corto tiempo de residencia en la zona de combustión. En algunos casos, un tamaño de partícula más fino tiende a generar esfuerzos residuales más altos y a bajar el límite de espesor del recubrimiento, posiblemente debido a que la velocidad de enfriamiento es más rápida y el recubrimiento no tiene el tiempo suficiente para liberar los esfuerzos térmicos por deformación plástica. En los procesos alimentados por alambre, el tamaño de partícula es dependiente de los parámetros de atomización como velocidad de flujo de gas atomizante, velocidad de alimentación y tamaño del alambre, energía de entrada y configuración de la pistola.

#### **Calentamiento de la partícula.**

Un paso crítico en los procesos de proyección térmica es la transferencia de energía de la fuente de calor al material de alimentación. Generalmente, una gran fracción de las partículas rociadas están fundidas al momento del impacto. Sin embargo, un calentamiento excesivo, arriba del punto de fusión, puede conducir a una fragmentación indeseable de las partículas cuando golpean la superficie del sustrato, además de incrementar los esfuerzos residuales, oxidación y promover la vaporización selectiva que puede cambiar la composición de la aleación<sup>(16)</sup>. Para la formación de un buen recubrimiento no es necesario que las partículas alcancen su punto de fusión, la energía cinética de las partículas actúa como un plastificante de la partícula al momento del impacto, además de que puede convertirse en calor induciendo microsoldaduras locales en el sustrato o sobre las partículas previamente depositadas. El calentamiento de la partícula, también

puede llevarse a cabo por el calor generado a partir de reacciones exotérmicas de las partículas.

### **Velocidad de la partícula.**

Si se incrementa la velocidad de las partículas se puede obtener un recubrimiento denso más adherente. Esta es la ventaja esencial de los sistemas de detonación y HVOF. Los sistemas de combustión convencional de polvos tienen las velocidades de partícula más bajas y esto se refleja en propiedades más pobres del recubrimiento (bajas fuerzas de enlace, alta porosidad) comparado con otros sistemas alimentados por polvos. La importancia de la velocidad se relaciona con la conversión de la energía cinética de la partícula a otras formas de energía al momento del impacto y a la conformación de las partículas sobre la superficie del sustrato.

### **Atmósfera de rociado.**

La oxidación de las partículas es perjudicial en el caso de recubrimientos metálicos, particularmente si se forma una cubierta de óxido sobre la superficie de las gotas. La fragmentación e inclusión de estos óxidos disminuye la adhesión y cohesión y confiere mayor porosidad al recubrimiento. Estos problemas se pueden minimizar utilizando cámaras de rociado a presión reducida o en gas inerte y usando gas inerte en lugar de aire comprimido para lograr la atomización en los sistemas de rociado por arco eléctrico. En algunos casos son deseables las reacciones con la atmósfera de rociado, por ejemplo cuando se requieren reacciones exotérmicas, oxidación o nitruración de las partículas para mejorar la resistencia al desgaste o la formación de otros compuestos.

### Condiciones del sustrato.

La clave de un buen enlace recubrimiento-sustrato es la preparación de la superficie del sustrato. El objetivo de la preparación superficial es proveer de una máxima adherencia al recubrimiento, la práctica actual tiene un doble propósito. El primero es remover todo material extraño de la superficie del sustrato, así como también eliminar costras con enlace químico, óxidos e imperfecciones. El segundo propósito es incrementar el área superficial por un aumento de la rugosidad y proveer puntos de anclaje que mejoran la adherencia y permiten aumentar el espesor del recubrimiento. Para eliminar grasas, aceites, óxidos, polvo y suciedad en general, se acude a diversos métodos físicos, químicos y mecánicos tales como limpieza por solventes, agentes limpiadores alcalinos, decapado ácido, flameado, cepillado manual o mecánico, granallado, etc. La elección del método adecuado depende del estado inicial de la superficie que se va a acondicionar, pero en general se debe obtener una superficie a metal blanco rugosa y totalmente limpia. El método usual para lograr una preparación apta para la metalización es el chorreado, si éste se realiza con perdigones ("*shot-blasting*") la superficie queda relativamente suave con pequeños perfiles, en cambio si se realiza con arena ("*sand-blasting*") o granalla angular afilada ("*grit-blasting*") el metal quedará rugoso, con altos desniveles pico/valle. Actualmente el método más recomendado es el uso de granalla. En general, la aplicación del recubrimiento se debe realizar máximo una hora después de realizada la preparación superficial, y deberá evitarse un precalentamiento excesivo del sustrato. El precalentamiento es benéfico para reducir los esfuerzos residuales siempre y cuando no degrade las



propiedades del sustrato o lo oxide. Normalmente la temperatura de precalentamiento del sustrato debe ser de 120 a 200°C <sup>(11)</sup>.

**Otras variables.**

Respecto al ángulo de rociado se recomienda un rociado normal a la superficie del sustrato. Las desviaciones a esta consideración incrementarán la porosidad del recubrimiento y disminuirán la eficiencia de deposición. Otra consideración importante es la distancia de rociado, debido a que se puede inducir la oxidación, pérdida de energía cinética y temperatura de la partícula al momento del impacto sobre el sustrato.

# Capitulo 2

## 2. Técnica experimental.

### 2.1. Introducción<sup>(17)</sup>.

La espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS) está ahora catalogada como una técnica poderosa para la investigación de sistemas electroquímicos y de corrosión. La potencialidad del EIS recae en el hecho de que es esencialmente una técnica en estado estable que es capaz de acceder a un fenómeno de relajación, cuyos tiempos de relajación varían de acuerdo al orden de magnitud. El carácter del estado estable permite el uso de los métodos promedio de la señal dentro de un experimento sencillo para obtener un nivel de precisión deseado y una longitud de frecuencia ( $10^6$  Hz –  $10^{-4}$  Hz). Esto es compatible con las funciones analíticas de transferencia, que permiten investigar un rango amplio de procesos que se llevan a cabo en la intercara. Estas características generalmente sobrepasan al equivalente de las otras técnicas experimentales en el dominio del tiempo, es por eso que EIS se ha desarrollado rápidamente convirtiéndose en uno de los principales métodos en la investigación de mecanismos de reacción electroquímicos y de corrosión.

### 2.1. Concepto de impedancia<sup>(18)</sup>.

Las intercargas electroquímicas, como la superficie de un metal corroído, pueden verse como una combinación de los elementos de un circuito eléctrico pasivo, i.e; capacitancia, resistencia e inductancia. Si un voltaje alternante se aplica para estos, la corriente resultante se puede determinar empleando la ley de Ohm:

$$V = IR$$

A condición de que  $R$  (resistencia) se reemplaza por la expresión apropiada para la reactancia,  $X$ , del elemento pasivo en cuestión.

$$V_{peak} = I_{peak} X$$

La reactancia de un capacitor o un inductor puede expresarse de varias formas, la más conveniente probablemente para ser usada es la forma de un número complejo,  $j = \sqrt{-1}$ :

$$X_R = R$$

$$X_C = \frac{1}{j\omega C}$$

$$X_L = j\omega L$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ),  $R$ =resistencia,  $C$ =capacitancia,  $L$ =inductancia. Esta notación hace posible la representación de cualquier reactancia o la impedancia de una combinación de reactancias, como un vector en el plano real - imaginario en la forma del diagrama de Argand.

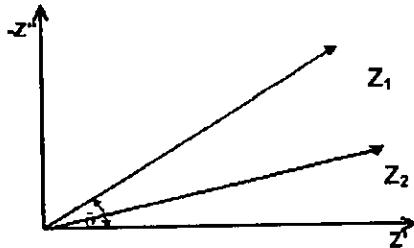


Figura 2.2.1. Diagrama de Argand que muestra los vectores de impedancia  $Z_1$  y  $Z_2$ .

Una impedancia,  $Z$ , puede por consiguiente estar completamente definida por la magnitud,  $|Z|$  y el ángulo  $\phi$ , este vector se construye con el eje real positivo o Alternativamente, con las magnitudes específicas de las componentes  $Z'$  real, y  $Z''$  imaginaria.

Las dos nociones equivalentes son entonces:

$$Z' = Z \cos \phi$$

$$Z'' = Z \sin \phi$$

O en notación de número complejo.

$$Z = Z' + jZ''$$

Entonces las expresiones de reactancias arriba escritas contienen  $\omega$ , la frecuencia angular de la onda aplicada, la magnitud y el ángulo de fase del vector impedancia que representa la respuesta de un circuito que contiene elementos reactivos que varían conforme varía  $\omega$ .

Un medio útil de representación de estas variaciones con la frecuencia es el diagrama de Nyquist. Esto es una extensión del diagrama de Argand empleando a la frecuencia como una variable. El diagrama consiste de un conjunto de puntos tales que representan la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia en particular. En resumen la impedancia puede ser considerada como la resistencia de un circuito para una onda alternante; es lo contrario para resistencia pura, esta no solo tiene magnitud sino también dirección - ángulo de fase. El uso de la técnica de impedancia electroquímica para medir velocidades de corrosión es una ventaja muy importante.

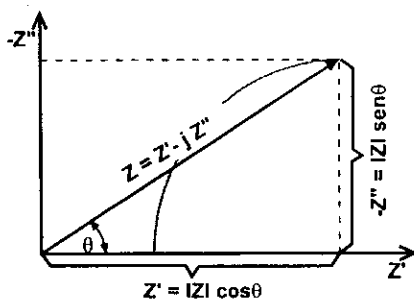


Figura 2.2.2. Diagrama de Nyquist

## 2.2. Concepto de circuito equivalente.

Para apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia resulta conveniente considerar un circuito equivalente, es decir una combinación de elementos característicos de un circuito eléctrico que se comportan de una manera similar a la corrosión de un metal. Este circuito equivalente fue propuesto por Randles<sup>(18)</sup>, y se ha encontrado que tiene aplicación en algunos sistemas electroquímicos, figura 2.2.3.

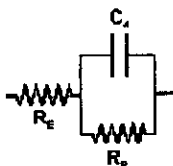


Figura 2.2.3. Circuito equivalente simple tipo Randles

Donde  $R_E$  representa la resistencia del electrolito y la película de productos de corrosión, la combinación en paralelo del resistor  $R_p$  y el capacitor  $C_d$ , representan la corrosión en la intercara,  $C_d$  es la capacitancia de la doble capa electroquímica,

resultado de la capacidad de absorber iones o moléculas de agua, y  $R_p$  es la resistencia a la transferencia de carga.

Esta última cantidad determina la velocidad de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones que atraviesan la superficie.

En un sistema que está controlado por activación se puede determinar mediante la técnica de resistencia a la polarización<sup>(18)</sup>, i.e,  $R_t$  es entonces equivalente a  $R_p$ , la resistencia a la polarización lineal.

Esto puede ser usado en la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$ .

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} * \frac{1}{R_p}$$

En la práctica  $R_p$  y  $C_d$  son elementos no lineales, i.e, sus valores numéricos dependen de la magnitud del voltaje aplicado. Esta limitación puede ser superada considerando la respuesta de una celda a un voltaje senoidal de una frecuencia única  $\omega$ , y de una amplitud bastante pequeña para que la no-linealidad de la respuesta de la celda sea despreciable.

Esto es análogo a la perturbación 10 - 20 mV d.c. empleada en la técnica de polarización lineal.

Para el mismo circuito donde solo está presente el fenómeno de transferencia de carga el diagrama de Bode puede ser representado como en la figura siguiente.

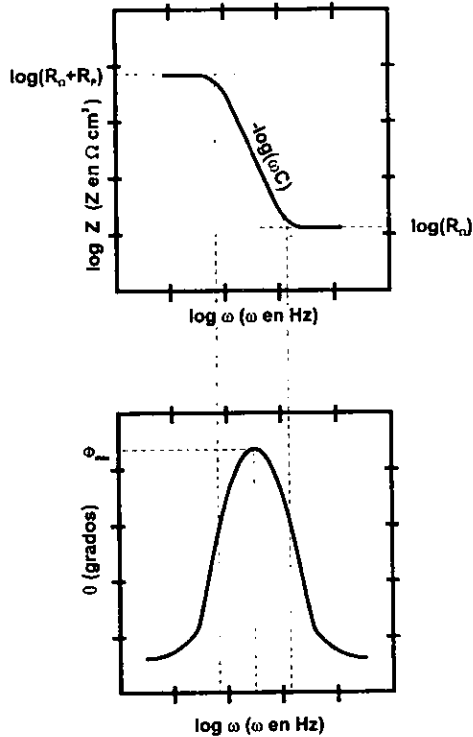


Figura 2.2.4. Diagrama de Bode para el circuito equivalente mostrado en la figura 2.2.3.

Donde para valores de frecuencia muy grandes se obtiene el valor de la resistencia del electrolito y para valores de frecuencia tendientes a cero se obtiene el valor de está mas el valor de la resistencia a la polarización del electrodo.



## TRANSFORMADA DE KRAMERS - KRONING.

En este punto la pregunta es ¿cómo saber si los datos de impedancia son correctos?. Esta pregunta es particularmente pertinente en vista de la rápida expansión del uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica en la década pasada, y debido a los complejos sistemas electroquímicos y de corrosión que existen en la práctica<sup>(17, 19,20)</sup>.

Estos dan un aumento de una variedad de espectros de impedancia en el plano complejo, incluyendo aquellos que presentan pseudo-inductancia, intersecciones con la curva y en algunos casos entra en el lado izquierdo del dominio de Nyquist. A partir solamente de la inspección de los datos experimentales no es posible descubrir que los datos son válidos, o han sido distorsionados por algunos equipos experimentales. Sin embargo, este problema puede resolverse haciendo uso de la transformada de Kramers - Kronig.

La derivación de la transformada de Kramers - Kronig se basa en la satisfacción de cuatro condiciones generales del sistema:

- 1.- **Causalidad.** La respuesta del sistema se debe solamente a la perturbación aplicada y no contiene componentes significativos de fuentes falsas.
- 2.- **Linealidad.** La respuesta de la perturbación del sistema se describe por un conjunto de ecuaciones diferenciales lineales. Prácticamente, estas condiciones requieren que la impedancia sea independiente de la magnitud de perturbación (perturbación baja).
- 3.- **Estabilidad.** El sistema debe de ser estable en el sentido que este regrese a su estado original después de que la perturbación sea retirada.
- 4.- **La impedancia** debe de ser un valor finito situado entre  $0 < \omega < \infty$ .

Si las condiciones anteriores son satisfechas, la transformada K - K será un resultado puramente matemático, y no reflejara cualquier otra propiedad física o condición del sistema. Estas transformadas han sido empleadas en el análisis de circuitos eléctricos<sup>(17)</sup>, pero solo raramente en el caso de sistemas electroquímicos<sup>(17)</sup>.

La transformada de Kramers - Kronig se puede establecer como sigue:

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (1)$$

$$Z'(\omega) - Z'(0) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{\omega}{x} Z''(x) - Z''(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3)$$

$$\phi(\omega) = \left( \frac{2\omega}{\pi} \right) \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4)$$

Donde  $\phi(\omega)$  es el ángulo de fase,  $Z'$  y  $Z''$  son los componentes de la impedancia real e imaginaria respectivamente, y  $\omega$ ,  $x$  son las frecuencias. Por lo tanto, la resistencia a la polarización sencillamente queda:

$$R_p = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z''(x)}{x} dx \approx \frac{2}{\pi} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{Z''(x)}{x} dx \quad (5)$$

Donde  $x_{\max}$  y  $x_{\min}$  son las frecuencias máxima y mínima seleccionadas, tales que el error introducido por la integral evaluada sobre una amplitud de banda finita, mas bien que sobre una banda de amplitud infinita, será despreciable.

Por el empleo total del conjunto de ecuaciones, como es expresado por las ecuaciones 1 - 4, es posible poder transformar la componente real dentro de la componente imaginaria y viceversa<sup>(17)</sup>. Por lo tanto las transformadas representan un poderoso criterio para evaluar la validez de los datos experimentales de impedancia.

La veracidad de la transformación fue evaluada, primero analizando los datos sintéticos de impedancia calculados para un circuito eléctrico equivalente, obteniéndose una media de error menor del 1% entre los datos "experimentales" y "transformados". En estos casos, el error residual puede ser atribuido al algoritmo usado para la evaluación de las integrales en las ecuaciones 1 - 3.

Finalmente, es importante hacer notar que la transformada de Kramers - Kronig será válida solamente si la componente real de la impedancia es positiva, debido a que  $Z' < 0$  implicando que el sistema es inestable y de aquí es capaz de generar ruido, el cual dará una salida que no esta correlacionada con un componente de la entrada. Sin embargo, una resistencia negativa es observada frecuentemente en sistemas electroquímicos, generalmente como resultado de la electroadsorción de un bloque de especies sobre una superficie, como en el caso de una transición de activo - pasivo. La resistencia negativa es pronosticada también por la teoría cuando se cumple con las condiciones para una impedancia vigente, ésta parecerá ser segura. Esto propone que los fenómenos electroquímicos no serán totalmente interpretados en términos de circuitos eléctricos pasivos y que un grupo más general de transformadas puede existir, sin que estas, no estén sujetas a una exclusión restrictiva de resistencias negativas.

### 2.3. Materiales.

Se emplearon dos probetas de concreto con más de 1 año de estar expuestas al ambiente del laboratorio de corrosión. Estas probetas de concreto se fabricaron con una relación de agua/cemento de 0.45 como marca la norma (ACI 211.1), las probetas son cilíndricas con las siguientes dimensiones: 7.1 cm de diámetro por 8.5 cm de altura, las dimensiones de la varilla embebida en concreto son: 1.27 cm de diámetro por 13.5 cm de altura.

Polvo de zinc con número de malla 200 (alta pureza), para el equipo de rociado térmico o proyección térmica.

### 2.4. Equipo.

El equipo que se empleó para realizar el espolvoreo térmico fue:

Caja para realizar el sand-blasting (preparación de superficie), con granalla METCOLITE (arena sílica cubierta con un endurecedor).

Sistema por flama alimentado con polvos (Tanques de oxígeno y acetileno, medidor de flujo, pistola para rociado térmico marca METCO).

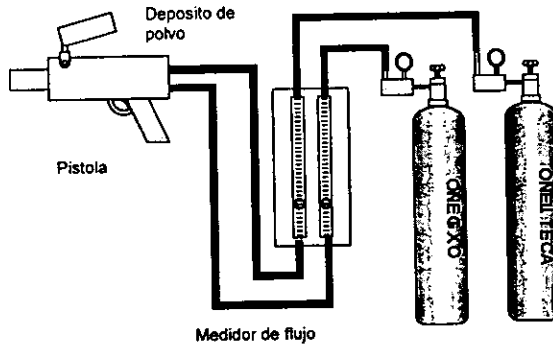


Figura 2.4.1 Sistema de rociado térmico para metales en polvos

El equipo que se utilizó para realizar las medidas de impedancia fue de la Cia. ACM Instruments, modelo AUTO AC DSP, conectado a una computadora con su respectivo software de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS.

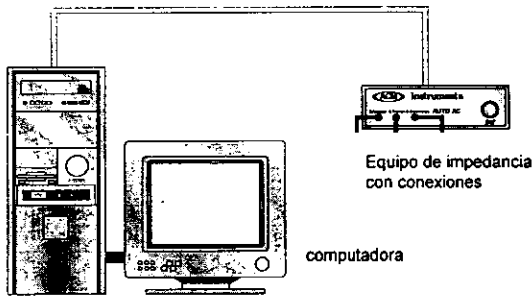


Figura 2.4.2 Representación del equipo de impedancia conectado a la computadora y sus terminales.

## 2.5. Experimentación.

Antes de rociar térmicamente el zinc sobre las probetas de concreto, se les da una preparación de superficie que se realiza por medio del "sand-blasting" que consiste en aplicar granalla a presión sobre una superficie para darle una característica de anclaje a ésta y el recubrimiento a aplicar tenga donde sujetarse. En este caso se le dió una preparación muy cercana a la preparación de superficie de metal blanco de la norma SSPC-SP10 y NACE No. 2. La rugosidad de la superficie se compara visualmente con las fotos de la norma y se puede decir que se alcanzó fácilmente el grado de preparación. Después de que ha sido preparada la superficie se procedió a realizar el espolvoreado, tratando de no tocar la superficie preparada para evitar ensuciarla. Para aplicar el zinc sobre el concreto se procedió a colocar la probeta en un torno para facilitar la aplicación ya que la probeta por su tamaño lo permitía.

La aplicación de zinc fue lenta debido a que se trataba de evitar el calentamiento de la probeta de concreto y así evitar que se dañara la probeta. Los daños que pueden presentarse son agrietamiento ocasionado por el sobre calentamiento del acero y posiblemente alguna transformación de la estructura del acero.

La aplicación del zinc se debe hacer cuidando las siguientes variables:

- La relación oxígeno-acetileno
- La distancia entre la flama y sustrato (3-5pulgadas minimo)
- La inclinación de los jets (conductores de aire para lanzar las partículas y enfriar el sustrato)
- El tiempo de residencia de las partículas en la flama
- Evitar el sobrecalentamiento del sustrato

Tomando en cuenta estas observaciones se puede tener una buena aplicación de metal sobre sustrato en este caso sobre el concreto.

A las probetas que se prepararon para la experimentación solamente se les aplicó zinc hasta la mitad de la altura.

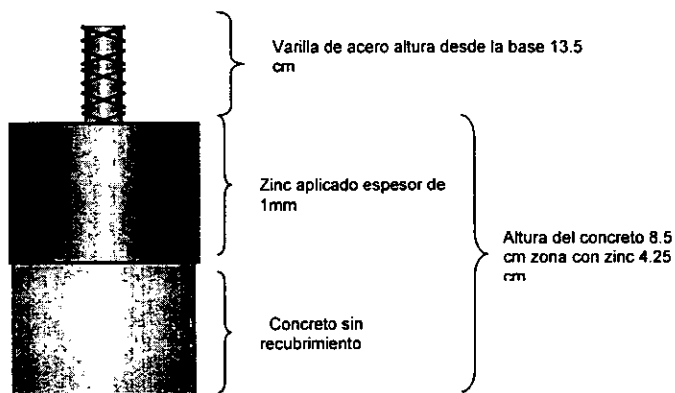


Figura 2.5.2. Representación de la probeta de concreto con zinc aplicado sobre la mitad de esta.

Esto es para simular las condiciones reales de los pilotes que están en contacto directo con agua de mar en los puentes, muelles y en general en las estructuras que estén cerca de la costa (en presencia de cloruros).

Una vez cubierta con zinc la probeta, se procede a realizar las pruebas electroquímicas. Dado que se trata de proteger catódicamente al acero se conecta eléctricamente el acero y el recubrimiento de zinc con una varilla de acero inoxidable 316, como se muestra en la figura 2.5.3.

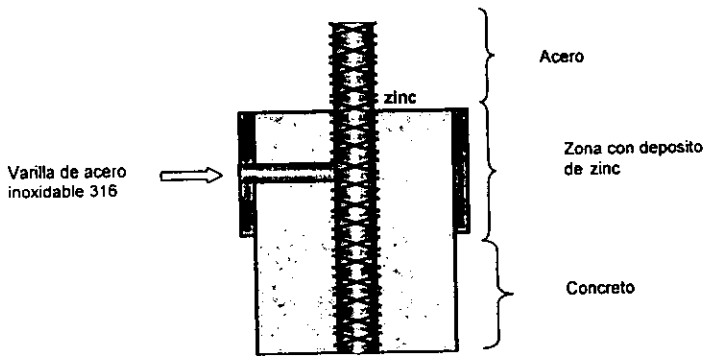


Figura 2.5.3. Corte longitudinal donde se muestra el contacto eléctrico entre el zinc y el acero, el espesor de zinc.

Las probetas se introducen en una celda con una solución de NaCl al 3% en peso (30.92 g de NaCl en 1000ml de H<sub>2</sub>O) para realizar las pruebas electroquímicas. Antes de iniciar las pruebas se mide el potencial que tiene la varilla de acero. Esto se realizó para las dos probetas durante 21 días y los potenciales indican que ambas probetas estuvieron protegidas durante todo el tiempo de experimentación.

Como se mencionó anteriormente se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para realizar las pruebas, los parámetros que se manejaron durante todo el tiempo de experimentación fueron:

- Frecuencia 10000 Hz – 0.01 Hz

- Amplitud de señal 10 mV
- Potencial mV vs ESC (el de la celda primer día -1040)
- Factor de integración alto
- Numero de puntos por ensayo 30 (mínimo 5 puntos por década)
  - Area de la probeta 47.32 cm<sup>2</sup> (área de la varilla + el área de zinc)

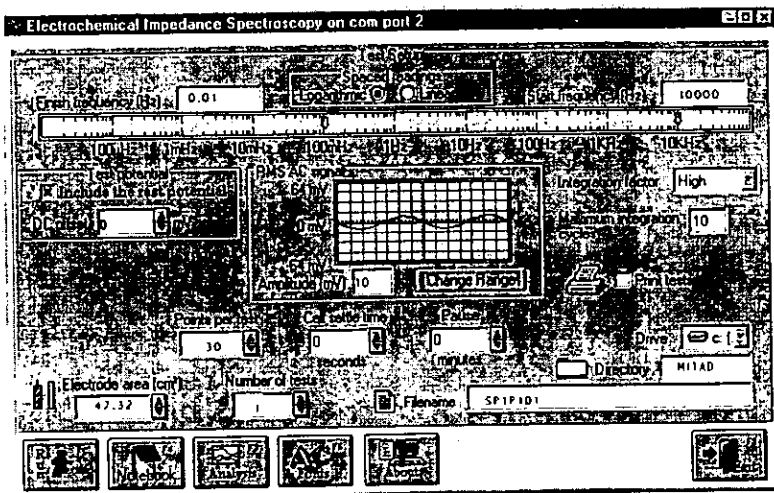


Figura 2.5.4. Pantalla donde se presentan las condiciones de trabajo.

La celda que se empleó fue cilíndrica con tres perforaciones para poder hacer las conexiones con el AUTO AC. La celda contiene como electrolito una solución de NaCl al 3% en peso. La probeta se coloca de tal manera que sólo llegue el electrolito medio centímetro debajo de la parte espreada con zinc. Los elementos que forman la celda son:

- Electrodo de trabajo conectado eléctricamente al zinc (par galvánico acero – zinc)
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo (placa de aluminio)
- Electrodo de referencia (calomel)
- Electrolito (NaCl y concreto)



En la figura siguiente se presenta la celda con sus elementos.

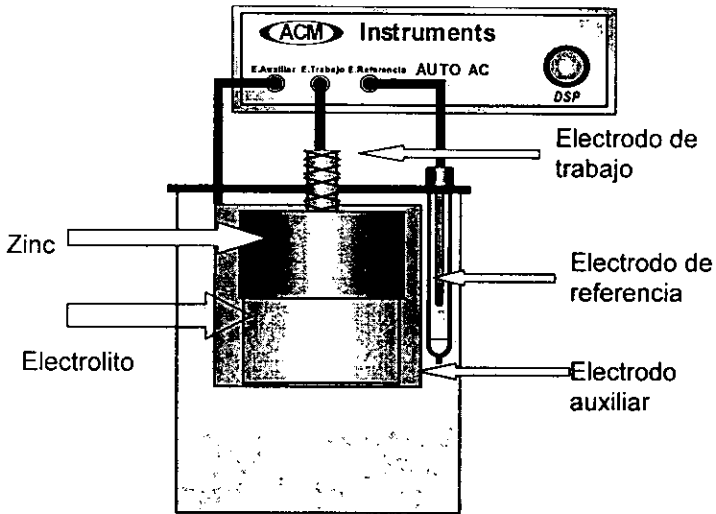


Figura 2.5.5. Celda electroquímica con sus elementos para medidas de impedancia.

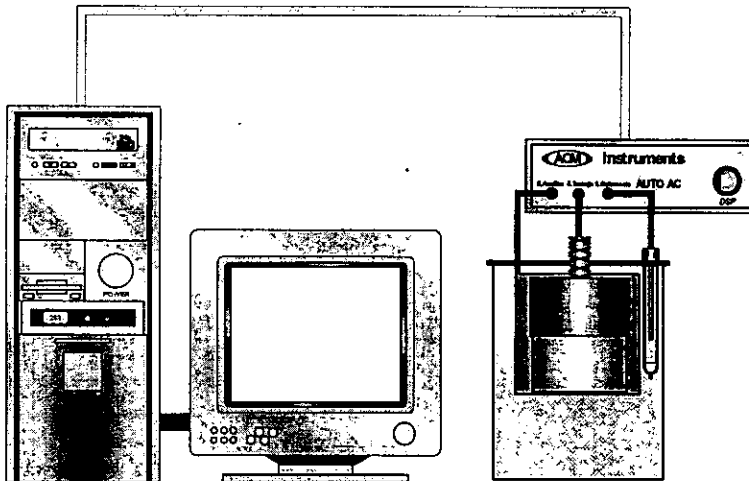


Figura 2.5.6. Presentación del sistema en general para realizar las pruebas de impedancia. Computadora, AUTO AC y celda.

# Capitulo 8

### 3. Resultados experimentales.

Los resultados de las medidas de potencial en función del tiempo se presentan en la tabla 3.1. Como se puede ver, el potencial de la varilla de acero es en promedio de -1040 mV vs SCE y tiende a hacerse mas positivo (estabilizarse) conforme pasa el tiempo. Tabla 3.1.- Nuestra los valores de potencial de la varilla de acero en función del tiempo.

Probeta 1		Probeta 2	
Tiempo (días)	Potencial mV vs SCE	Tiempo (días)	Potencial mV vs SCE
1	-1013	1	-1032
2	-1028	2	-1038
3	-1017	3	-1026
4	-991	4	-1001
5	-974	5	-986
6	-973	6	-980
7	-974	7	-973
8	-983	8	-1000
9	-973	9	-1012
10	-973	10	-999
11	-967	11	-990
12	-972	12	-1005
13	-962	13	-977
14	-972	14	-966
15	-958	15	-937
16	-950	16	-936
17	-948	17	-894
18	-955	18	-916
19	-945	19	-914
20	-932	20	-898
21	-928	21	-896

Figura 3.1. Tabla de valores de potencial en mV vs SCE

Las gráficas de los datos de potenciales se presentan en las figuras siguientes.

3.1.1. y 3.1.2.

Las gráficas de los resultados experimentales de impedancia se describen en las figuras siguientes, donde cada una indica su comportamiento con respecto al tiempo. Seguida de éstas se presentan los datos validados con la transformada de Kramers-Kronig y por último las gráficas de los datos teóricos (simulados con software Zview), de las curvas experimentales, junto con el

circuito eléctrico equivalente.

Figura 3.1.1. Gráfica de potencial de la varilla de acero vs tiempo de la probeta 1 durante 21 días, donde la línea horizontal muestra el potencial mínimo de protección con respecto al electrodo de referencia ESC.

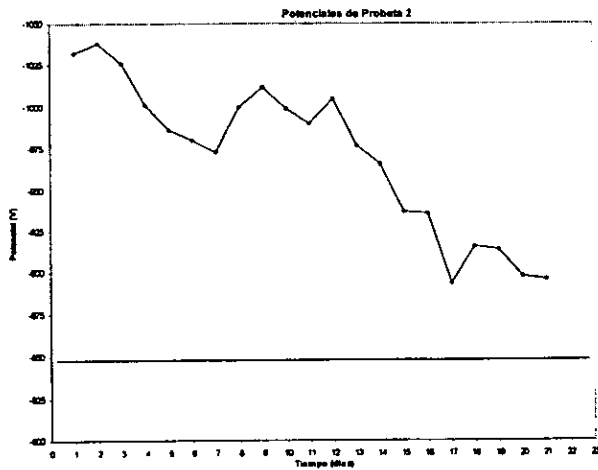
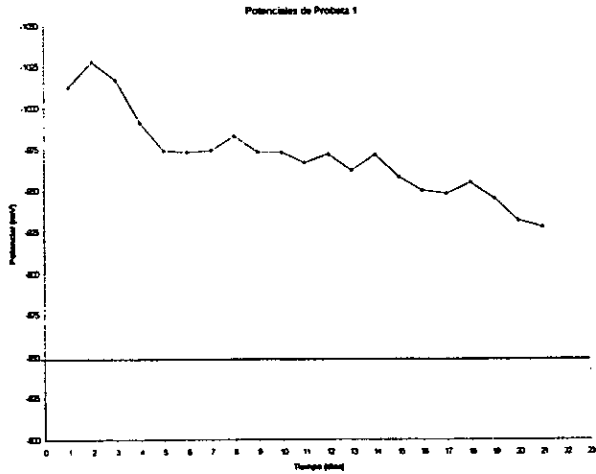


Figura 3.1.2. Gráfica de potencial de la varilla de acero vs tiempo de la probeta 2 durante 21 días, donde la línea horizontal muestra el potencial mínimo de protección con respecto al electrodo de referencia ESC.

### 3.2. Resultados de impedancia (EIS).

Se observa en la figura 3.2.1., que la resistencia del electrolito es en general, hasta el día 7, del orden de  $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , la resistencia a la polarización está alrededor de los  $700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , en los días 1 y 2 como puede verse en las respectivas curvas, esta tiende a disminuir hasta  $600 \Omega \cdot \text{cm}^2$  en el día 4. Tendiendo esta a desplazarse nuevamente hacia la derecha como se observa en la curva del día 6 y día 7, observándose además un "loop" inductivo debido quizá a la adsorción de alguna especie, que tiende a crecer con el paso del tiempo.

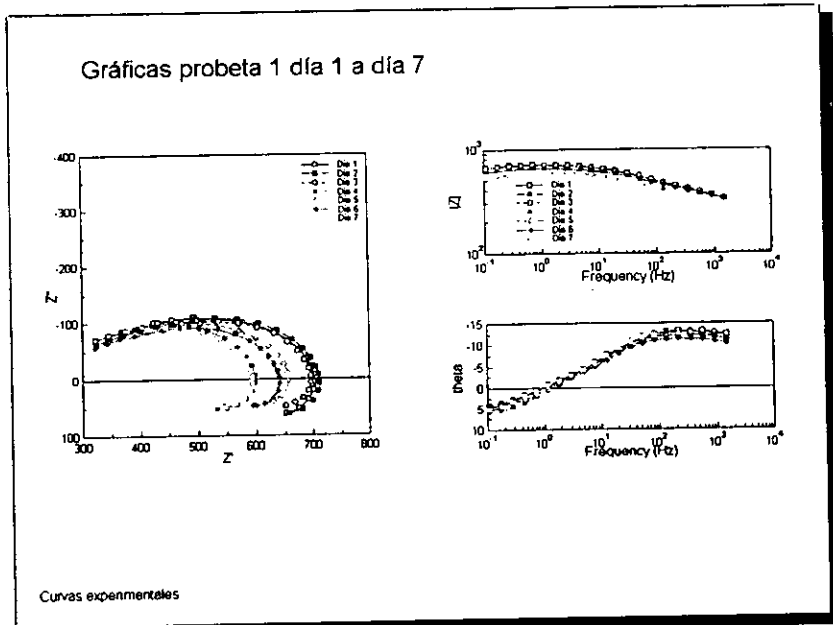


Figura 3.2.1 Curvas de impedancia del día 1 al día 7 de la probeta 1.

En la figura 3.2.2 donde se representan las curvas experimentales de la probeta 1 del día 7 al día 14. La resistencia a la polarización se mantiene en un intervalo de  $550$  y  $650 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , pero el día 9 tiende a desplazarse hacia la derecha aumentando de esta forma la resistencia a la polarización en el intervalo de  $700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , mientras que la resistencia del electrolito se mantiene

en el rango de  $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , en la curva del día 7 se observa un pequeño cambio en el diámetro del "loop" inductivo.

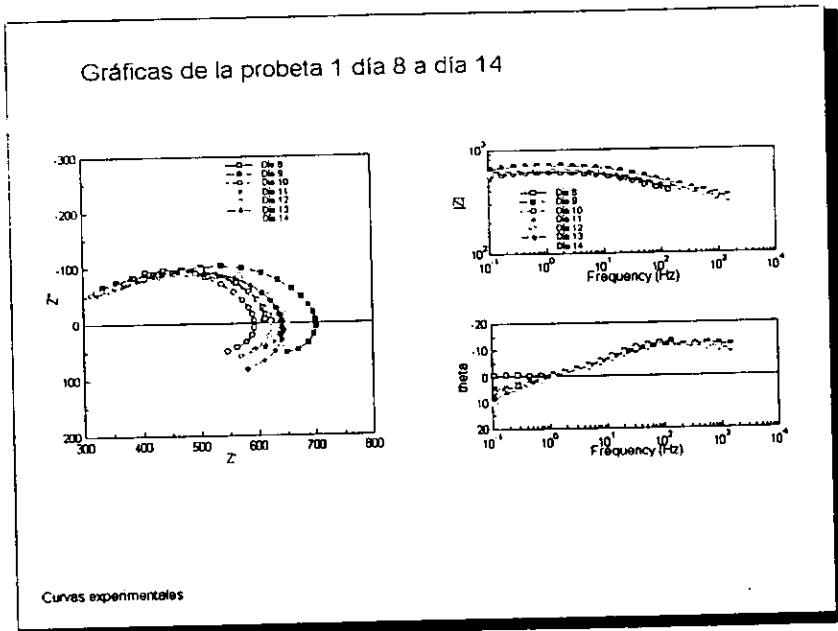


Figura 3.2.2. Curvas de impedancia del día 8 al día 14 de la probeta 1

En la figura 3.2.3, se representan las curvas del día 15 al día 21 se observa que la resistencia a la polarización se mantiene en los días 15, 16, 17 en el rango de las curvas anteriores, pero después del día 18 esta se desplaza hacia la derecha hasta alcanzar un valor cercano a los  $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . La resistencia del electrolito se mantiene casi constante a lo largo de los 21 días de experimentación. Un cambio que se ve muy marcado en las curvas es el crecimiento de diámetro del "loop" inductivo, este empieza de un tamaño pequeño y tiende a incrementar su diámetro y a desplazarse hacia la derecha. La característica de que la resistencia a la polarización se incremente o disminuya quizá se deba a la formación de una película en la superficie del zinc es decir se deposita sobre el zinc un compuesto estable en forma de gel (hidroxicloruro de zinc).

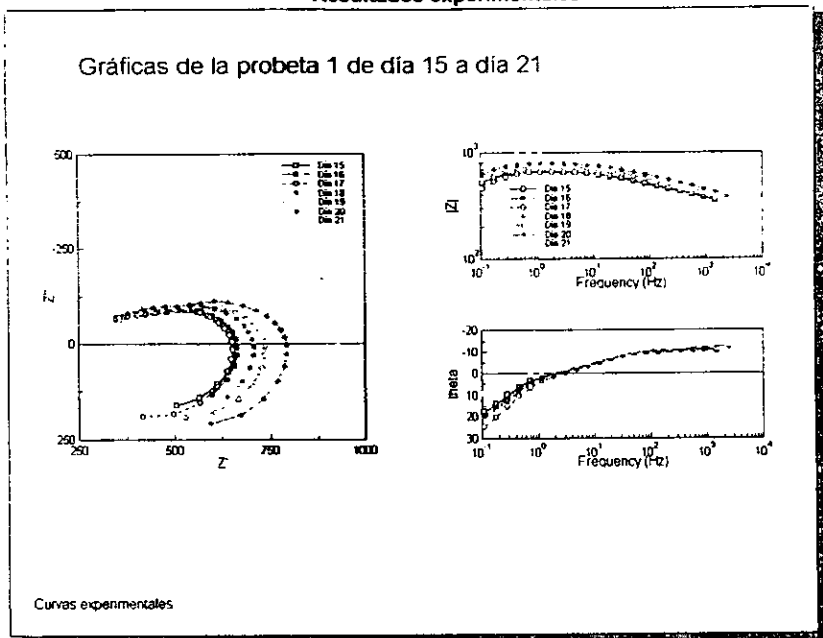


Figura 3.2.3. Curvas de impedancia del día 15 al día 21 de la probeta 1.

Las curvas de impedancia se simularon por medio del software Zview con el circuito equivalente que se presenta en la figura siguiente.

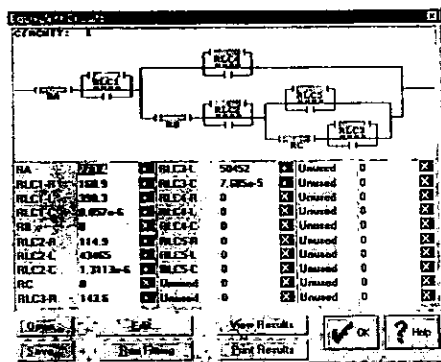


Figura 3.2.4. En esta figura se representa el circuito equivalente con el cual se simuló. Se puede ver que solo participan en el proceso los circuitos RLC1, RLC2, RLC3, que eliminando los demás elementos estos quedan en serie.

Las curvas obtenidas de la probeta 1 por medio de la simulación con el software Zview se presentan a continuación.

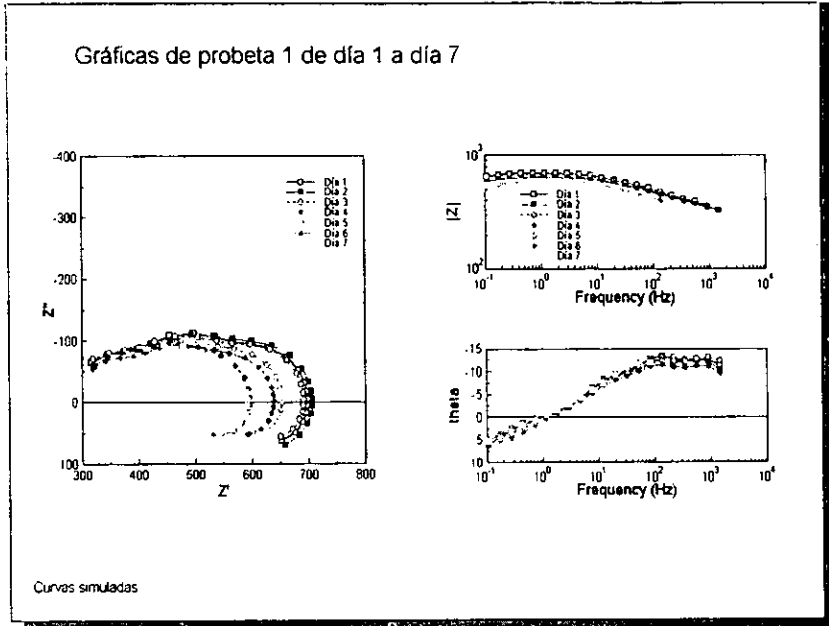


Figura 3.2.5. Curvas de impedancia simuladas con el circuito eléctrico presentado en la figura 3.2.4. para los días 1 -7

Se observa que las curvas simuladas son muy semejantes a las curvas obtenidas experimentalmente con la analogía del circuito equivalente. Las gráficas de los días siguientes se muestran a continuación.



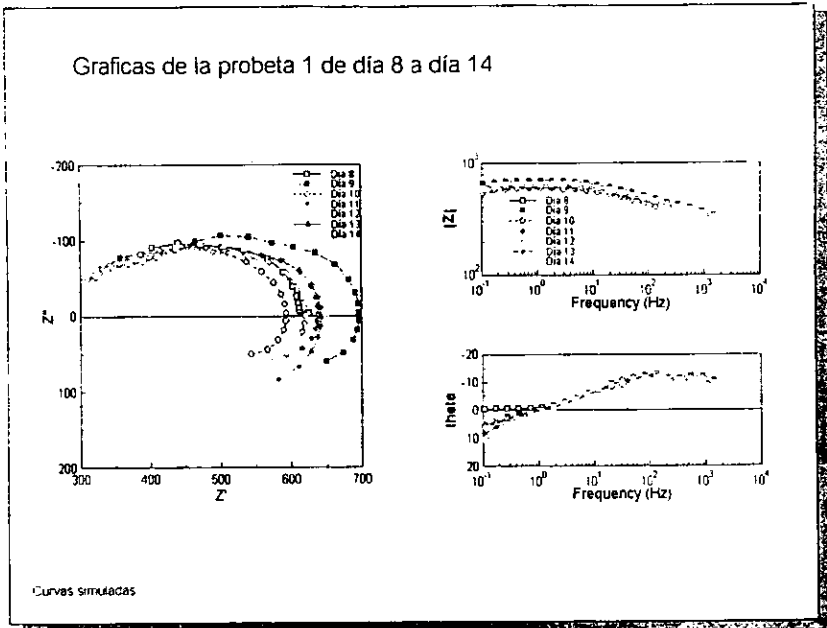


Figura 3.2.6. Curvas de impedancia simuladas con el circuito presentado en la figura 3.2.4.

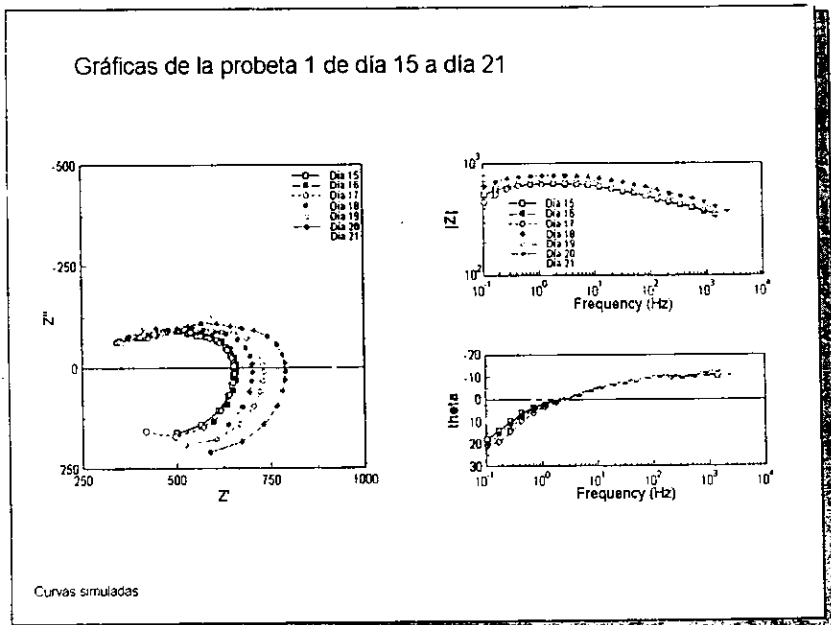


Figura 3.2.7. Curvas de impedancia simuladas con el circuito presentado en la figura 3.2.4.

Los resultados experimentales de impedancia de la probeta 2 también se presentan a continuación.

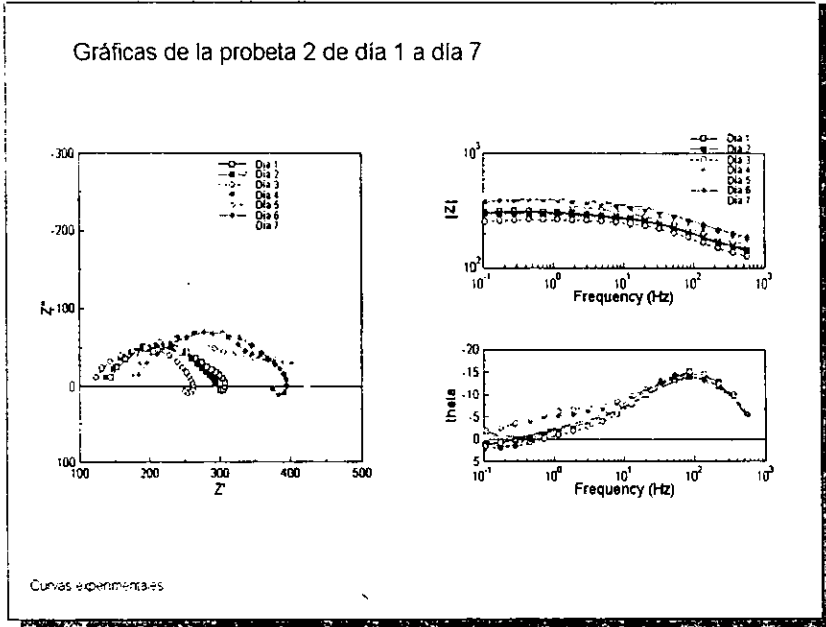


Figura 3.2.8. Curvas de impedancia de día 1 a día 7.

En la figura 3.2.8, se puede apreciar que la resistencia del electrolito va cambiando conforme pasa el tiempo, se puede ver que en el día 1 tiene una resistencia de alrededor de  $150 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , semejante al día 2, sin embargo el día 3 cambia notablemente la resistencia del electrolito hasta un valor aproximado de  $125 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , en cambio para los días 4, 5, 6 y 7 esta resistencia aumenta en un intervalo de  $180$  a  $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y se observa que las curvas tienden a desplazarse hacia la derecha.

En lo que respecta a la resistencia a la polarización esta va cambiando conforme cambia la resistencia del electrolito, debido al desplazamiento de las

curvas, notándose además que estas curvas presentan un "loop" inductivo de menor diámetro, el desplazamiento de las curvas puede deberse a alguna característica que presente el electrolito (concreto) En la figura 3.2.9, de los

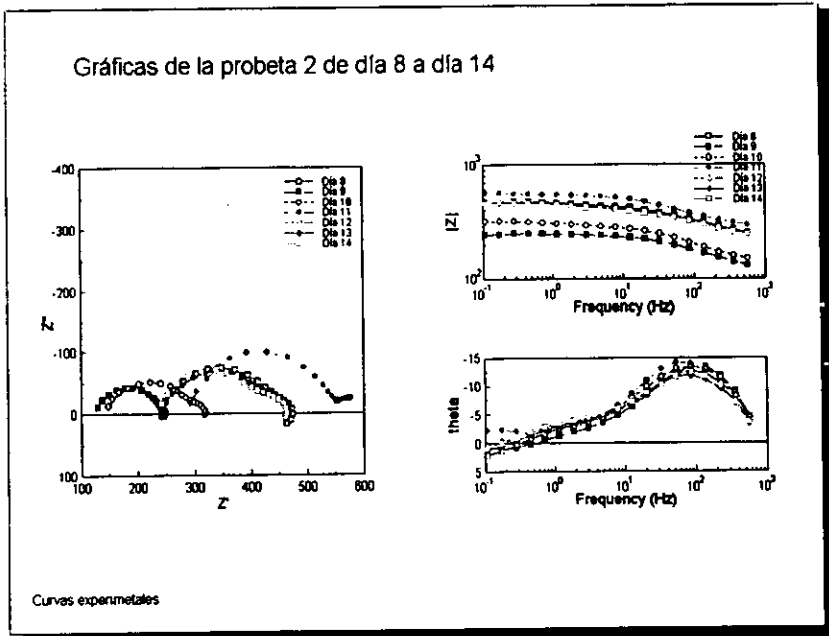


Figura 3.2.9. Curvas de impedancia de día 8 a día 14

siguientes días se observa el desplazamiento de las curvas hacia la derecha esto representa un incremento de la resistencia del electrolito, en la curva del día 11 tiende a ser un semicírculo grande y presenta una tendencia a formar un semicírculo pequeño, y se nota un desplazamiento de la curva y por consiguiente la resistencia del electrolito cae en el intervalo de 250 – 300  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

El "loop" inductivo en las curvas de la gráfica 3.2.9. parece que tiende a desaparecer, pero en las curvas de los días 15 – 21 se observa que el "loop" inductivo continúa presentándose. Esto se puede observar en la figura 3.2.10.

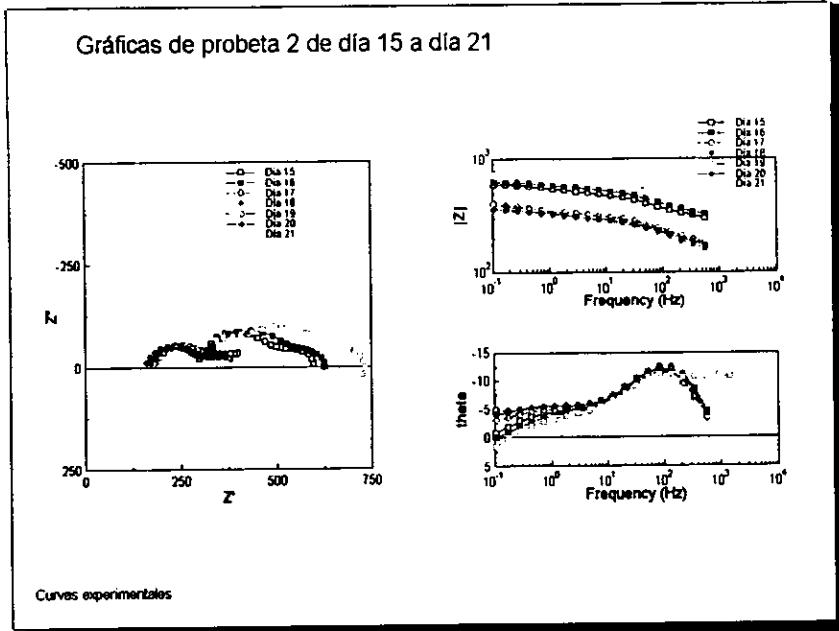


Figura 3.2.10. Curvas de impedancia de día 15 a día 21.

En la curva del día 21 se aprecia un cambio significativo; esta curva se asemeja bastante a las curvas de la probeta 1. Las curvas obtenidas por medio del software Zview (simuladas) se presentan a continuación.

Los datos experimentales fueron validados con la aplicación de Kramers-Kronig, obteniéndose unas gráficas donde se muestra si realmente los datos obtenidos son del sistema o es ruido del equipo. Los resultados se presentan más adelante.

Gráficas de la probeta 2 de día 1 a día 7

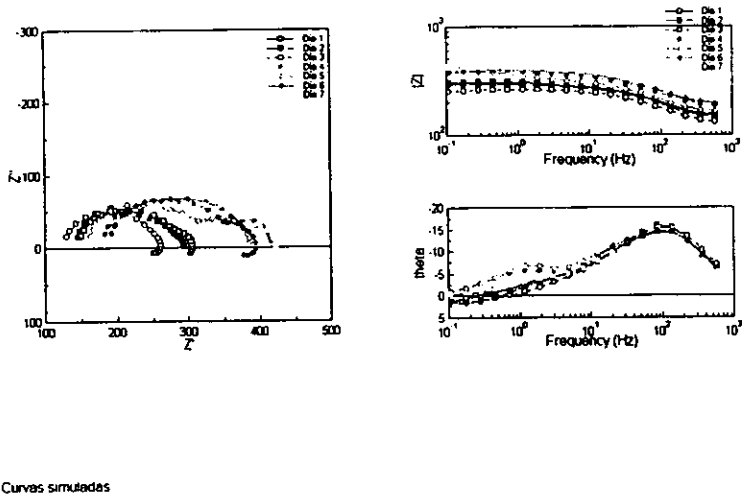


Figura 3.2.11. Curvas de impedancia simuladas con el circuito presentado en la figura 3.2.4.

Gráficas de la probeta 2 de día 8 a día 14

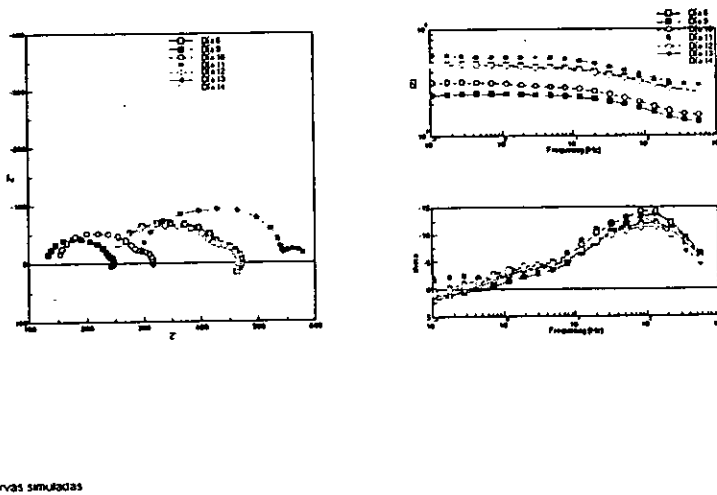


Figura 3.2.12. Curvas de impedancia simuladas con el circuito presentado en la figura 3.2.4.

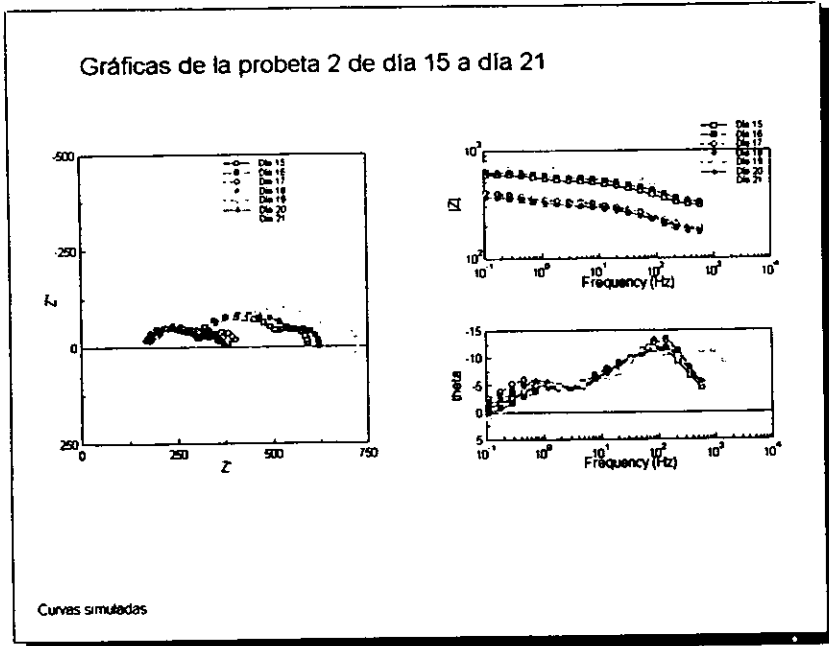


Figura 3.2.13. Curvas de impedancia simuladas con el circuito presentado en la figura 3.2.4.

Como puede verse las curvas simuladas y las experimentales son muy semejantes debido al buen ajuste del circuito.

Las gráficas siguientes representan la validación de los datos de impedancia. Esto se realiza para saber si los resultados son realmente del sistema o el equipo es una fuente de ruido.

Capítulo 3  
Resultados experimentales

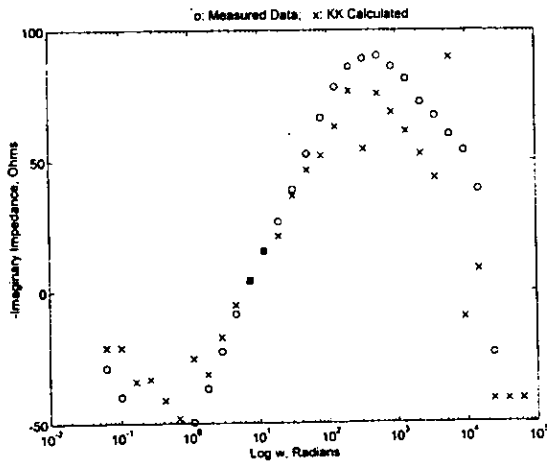
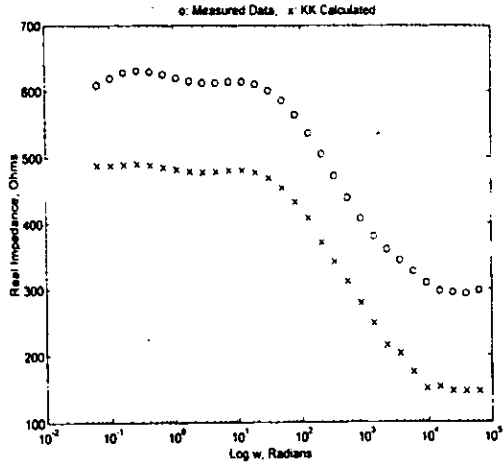


Figura 3.2.14. Se presentan los datos validados de una prueba de impedancia de  $Z'$  y  $Z''$ .

# Capitule 4



#### 4.1 Análisis de resultados.

Se discuten en primer lugar los resultados de potencial, los cuales muestran que el acero está protegido, de acuerdo al criterio termodinámico. En el diagrama de Pourbaix, figura 4.1 se puede ver el valor del potencial ( $-0.62 \text{ mV vs ENH}$ ) para considerar protegido catódicamente al acero.

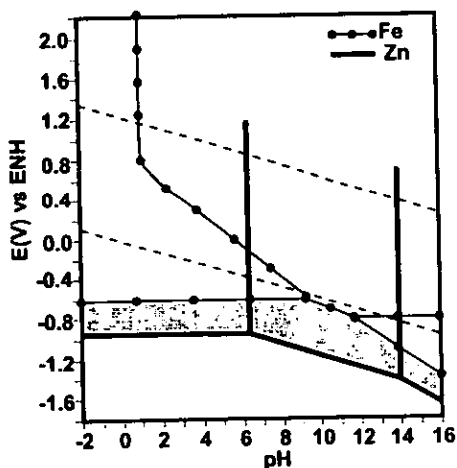


Figura 4.1. Diagrama de Pourbaix donde se presenta el potencial y pH donde esta protegido el acero.

En lo que respecta a los valores de potencial (ver tabla 3.1) y de acuerdo al diagrama de Pourbaix se puede observar que la varilla de acero estaría sobreprotegida, ya que el valor mínimo para considerar protegido al acero es de  $-860 \text{ mV vs ESC}$ .

El hecho de que la varilla de acero esté protegida indica sin lugar a dudas que el zinc (recubrimiento) está oxidándose para proteger al acero de la corrosión. Esto indica que al menos termodinámicamente, el acero está protegido, aunque no se conoce el proceso por el cual se está llevando a cabo la corrosión del zinc.

Capítulo 4.  
Análisis de resultados

La técnica de impedancia electroquímica proporciona información acerca del o de los procesos por los cuales se lleva a cabo la corrosión del acero. En los

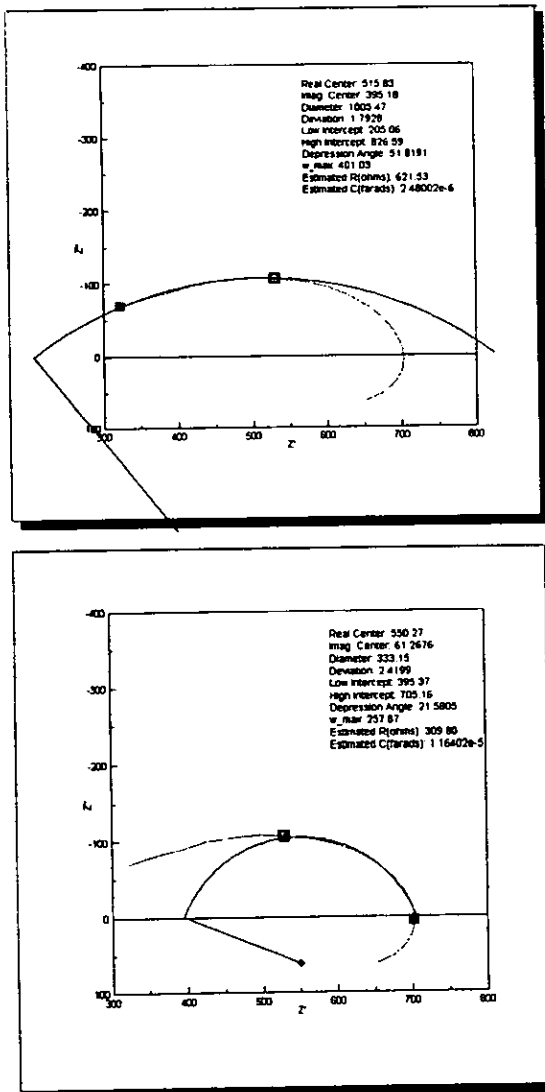


Figura 4.1.1. Estas gráficas muestran los dos semicírculos que se encuentran en las curvas de impedancia, también se puede ver el loop inductivo en la probeta 1.

Diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente se pueden observar dos semicírculos capacitivos y un "loop" inductivo figura 4.1.1. y 4.1.2. Los dos

semicírculos capacitivos pueden indicar que se están llevando a cabo dos procesos posiblemente debidos a transferencia de carga, como puede verse en la figura 4.1.1. Puede observarse que los dos semicírculos están deprimidos, pudiendo asociarse esta depresión con cambios que se están llevando a cabo en la superficie del electrodo debidos a un aumento de la rugosidad, dispersión de la constante de tiempo causada por la reacción que tiene más de un paso, porosidad, etc.

También se puede ajustar un semicírculo en la zona donde se presenta el "loop" inductivo, como se presenta a continuación, figura 4.1.2.

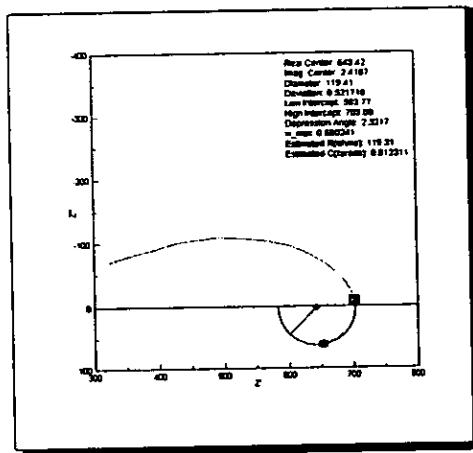


Figura 4.1.2. Esta gráfica muestra el semicírculo que se encuentra en las curvas de impedancia, se puede ver el "loop" inductivo que se ajusta muy bien a un círculo en la probeta 1.

El loop inductivo se puede asociar con fenómenos de superficie como la adsorción y la desorción de especies iónicas ( $Cl^-$ ,  $H^+$ ), así como también con los cambios

anteriormente mencionados en la superficie del electrodo<sup>(23)</sup>. Al loop inductivo se le puede considerar como un pseudo-inductor<sup>v</sup>.

Entonces lo que se pretende mostrar con la figura 4.1.1. es que hay dos semicírculos capacitivos presentes en el plano complejo. El primero se puede asociar al acero y el segundo al zinc<sup>(25)</sup>. En cuanto al semicírculo inductivo de la figura 4.1.2. puede ser debido a fenómenos de superficie. Por lo general a cada semicírculo se le asocia un proceso, ya sea transferencia de carga, transferencia de masa, adsorción o desorción de especies.

Para analizar este desplazamiento que presentan las curvas de la probeta 1, figura 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, puede suponerse que el diámetro del segundo semicírculo, asociado previamente al zinc crece debido a que se forma una capa de hidroxidocloruro de zinc y cuando las curvas se desplazan nuevamente hacia la izquierda se debe a que la capa de hidroxidocloruro de zinc se pierde (ésta se desprende de la superficie y cae por gravedad al fondo de la celda). En estas gráficas se observa que la resistencia del electrolito se mantiene constante alrededor de  $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , y la que varía es la resistencia a la polarización, que se aprecia notablemente en los diagramas (figura 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3) de los días 2, 9, y 21 debido a que la capa de hidroxidocloruro de zinc aumenta de espesor sobre el zinc depositado por rociado térmico.

En los diagramas de impedancia simulados se ve una mejor definición de los dos semicírculos que aparecen en el plano complejo y que se asocian al acero y al zinc respectivamente, y el loop inductivo es muy semejante al obtenido en los

<sup>v</sup> Se entiende como pseudo-inductor a un elemento que trabaja en sentido contrario a un capacitor, desde el punto de vista eléctrico. El proceso de carga se observaría como un semicírculo capacitivo y el proceso de descarga como un semicírculo negativo característico de un pseudo-inductor<sup>(17)</sup>.

datos experimentales que, como se mencionó anteriormente se relaciona con cambios en la superficie del electrodo. Otra posible interpretación sería considerar al "loop" inductivo como un pseudoinductor. Físicamente representaría la adsorción de especies adsorbidas previamente, dado que el segundo semicírculo capacitivo representa la formación de una película de hidroxocloruro de zinc de naturaleza gelatinosa y por lo tanto no adherente, podría suponerse que el semicírculo inductivo corresponde a la desorción de los iones constituyentes de esta película.

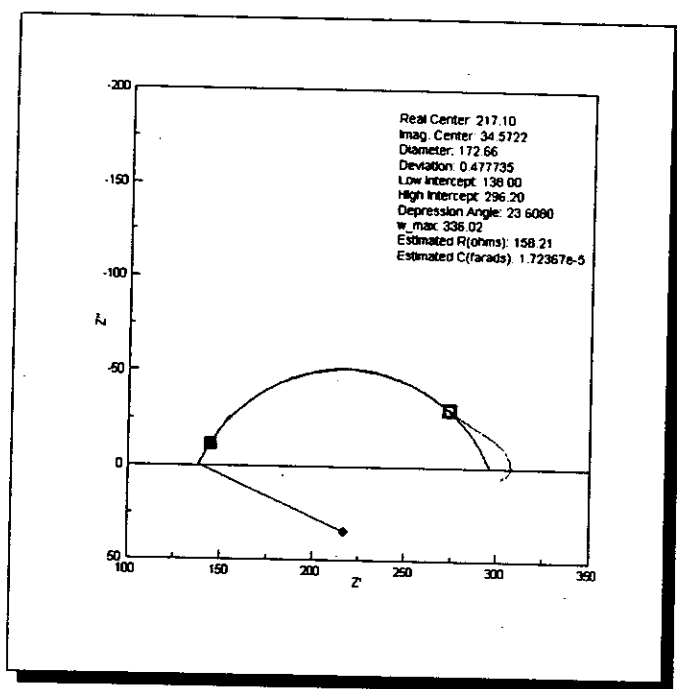


Figura 4.1.3. Esta gráfica muestra el semicírculo que se encuentra en las curvas de impedancia en altas frecuencias en la probeta 2.

Los resultados obtenidos de la probeta 2 difieren de los obtenidos de la probeta 1 porque estos presentan un solo semicírculo en el plano complejo. Esto puede

deberse quizá a que están acoplados los dos semicírculos a altas frecuencias y por esto se ve solamente un semicírculo, además de presentarse también el "loop" inductivo o pseudo-inductancia a bajas frecuencias como se muestra en la figura 4.1.3.

La figura 4.1.4 parece representar que realmente existen dos semicírculos en el plano complejo y que además está presente el "loop" inductivo. En el diagrama de impedancia día 5 figura 3.2.8 se observa que la curva tiende a presentar dos semicírculos, siendo el primero de mayor diámetro que el segundo. En esta curva parece que el loop inductivo tiende a desaparecer, pero no es así, pues las curvas se ven nuevamente con un solo semicírculo los días 9 y 11 figura 3.2.9, aunque los días 10, 12, 13 y 14 figura 3.2.9, tienden a presentar dos semicírculos teniendo aun el loop inductivo que se presenta a bajas frecuencias. En la figura 3.2.10. se observa un cambio muy significativo ya que la curva del día 21 se comporta como las de la probeta 1.

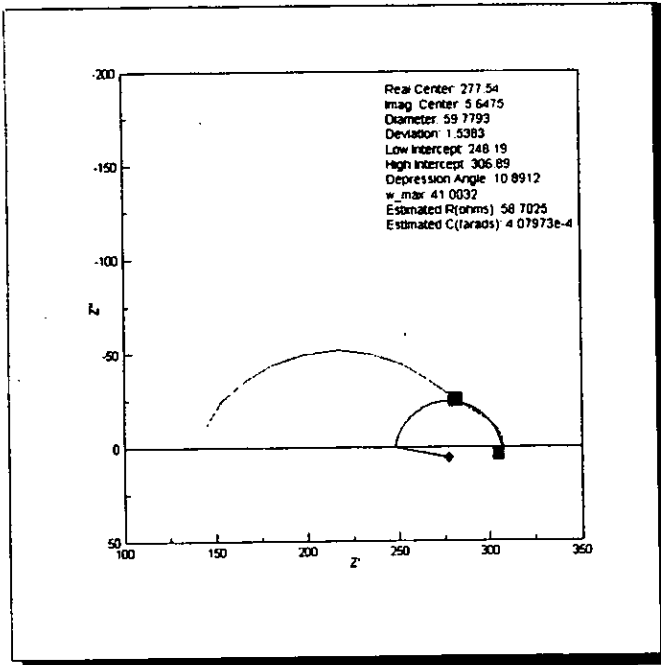


Figura 4.1.4. Esta gráfica muestra el semicírculo que se encuentran en las curvas de impedancia a bajas frecuencias

Nuevamente las curvas simuladas se ven muy semejantes a las obtenidas experimentalmente. El "loop" inductivo, aunque pequeño, alcanza a definirse bastante bien y se ajusta también a un semicírculo, este puede verse en la siguiente figura 4.1.5.

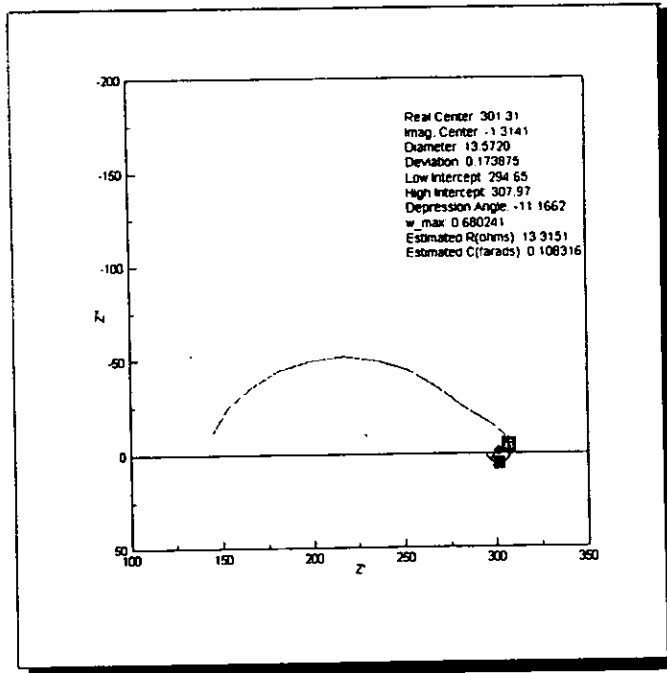


Figura 4.1.5. Esta gráfica muestra el semicírculo que se encuentran en las curvas de impedancia a bajas frecuencias se observa el loop inductivo en la probeta 2.

Lo que se puede analizar de las curvas de la probeta 2 es que se puede asociar el primer semicírculo al acero, el segundo al zinc y el loop inductivo a un fenómeno de adsorción o de desorción, si se considera que este semicírculo se comporta como un pseudoinductor. En las figuras 3.2.8, 3.2.9 y 3.2.10, lo que se observa es que conforme pasa el tiempo el comportamiento de las curvas tiende a ser similar al de las curvas experimentales de la probeta 1, el comportamiento de las curvas de la probeta 2 se observa muy diferente pues a altas frecuencias se observa un semicírculo de diámetro mayor que el semicírculo que aparece a bajas frecuencias junto con el loop inductivo.



# Capitulo 3

# Capitulo 8

### Conclusiones.

- La varilla de acero permanece protegida durante todo el tiempo que duro la experimentación.
- La aplicación de ánodos de zinc por proyección térmica es un proceso muy versátil ya que no se necesitan grandes cantidades de ánodos para realizar la protección catódica.
- La validación de los datos obtenidos por EIS con la aplicación de la Transformada de Kramers-Kronig proporciona datos confiables del sistema en experimentación.
- El software Zview es una herramienta muy importante para poder determinar el circuito equivalente con el cual se simularon los datos de impedancia.
- El circuito equivalente con el que mejor se ajustaron los datos de impedancia fue el mostrado en la figura 3.2.4. circuito RLC.

## Bibliografía.

### Corrosión en concreto

- 1) ACI Comite 201, "DURABILITY OF CONCRETE IN SERVICE": ACI Journal, Proceedings V. 59, No. 12 (DEC. 1962) pp 40-59
- 2) Steven H. Kosmatka y William C. Panarese "DISEÑO Y CONTROL DE MEZCLAS DE CONCRETO", INSTITUTO MEXICANO DEL CEMENTO Y EL CONCRETO IMCYC, México D.F. 1992.
- 3) Kilareski, W.P. "CORROSION INDUCED DETERIORATION OF REINFORCED CONCRETE AND OVERVIEW" Materials Performance, 27(3)(1980)
- 4) Higginson, E.C. "Manual de control de concreto". U.N.A.M. México D.F. 1962.
- 5) Scientific American
- 6) "Manual de Inspección, Evaluación, y Diagnostico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado". CYTED, Programa Iberoamericano de Ciencia, Tecnología y Desarrollo, "Durabilidad de la Armadura", 1997.

### Protección catódica.

- 7) Morgan. J. "CATHODIC PROTECTION (second edition)", NACE, Houston 1993.
- 8) J. Avila, J. Genescá:"MAS ALLA DE LA HERRUMBRE II (la lucha contra la corrosión)" La ciencia desde México, No. 2 Fondo de Cultura Económica, México D.F.1989
- 9) "METALS HANDBOOK", Ninth edition ; ASTM International, 1987. Vol. 9.

### Rociado térmico.

- 10)Krepiski, R.P. "Thermal Spray Coatings applications in the chemical process industries, The Materials Technology Institute. Georgetown, PA1993.
- 11)Wood, W.G. "Metals Handbook (surface cleaning, finishing, and coating)", vol. 5, 9<sup>th</sup>. Edition, 1982.
- 12)Garcia-Forjas, J y J. García-Zayas. "Recubrimientos por proyección por plasma", Metalurgia y Electricidad, 642, 134-140, (1992).
- 13) "Diamond Jet System and Gun Manual 1989", Metco Perkin Elmer, 1989.

- 14) Bernt, C.C. Y R.McPherson, "The adhesion of flame and plasma sprayed coatings. A literature review". AWRA, Report P11-1-78", Australian Welding Research enero 1979, pp. 75-85.
- 15) Porcayo-Calderón, J; J.G. Gonzales-Rodriguez y L. Martinez, " Performance of Heat-Resistant silicon based coatings on plain carbon steel components in corrosive environments, Second International Conference on Heat Resistant Materials, Cuernavaca, MOR. 1995.
- 16) McPherson, R. " The relations ship between the mechanisc of formation microstructure and propierties of plasma -sprayed coatings", Thin Solid Films, 83, 297-310, 1981.

#### **Espectroscopia de impedancia electroquímica.**

- 17) Varna, " Thechniques for characterization of electrodes an electrochemical process", John Wiley and Sons.
- 18) K. Hladky, L. M. Calow and J.L. Dawson. "Corrosion Rates From Impedance Measurements an Introduction". 15,(1), 20-25, (1980).
- 19) C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, " Kramers-Kronig Transformations relation to the Inteface Regulating Device", Electrochemical Impedance: Analisis and Interpretation, ASTM, 1993.
- 20) B.J. Dougherty y S.I. Smedley, " Validation Experimental Data From High Impedance System Using The Kramers-Kronig Transforms", Electrochemical Impedance Analisis and Interpretation, ASTM, 1993.
- 21) M. Urquidí Macdonald, Comunicación personal, Software de la Transformada de Kramers-Kronig, Penn State University, 1997.
- 22) Zview For Windows, Versión 1.5b, Scribner Associates, Inc. Y Solartron Instruments, Inc. 1996, <http://www.scribner.com>.
- 23) ASTM. G -106, " Standard practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements ", 1994.  
Journal Corrosion. Corrosion and Protection Centre, UMIST, Manchester M601QD "Corrosion Rates from Impedance Measurements",
- 24) Rothwell, A.N., Dawson, J. L., Eden, D. A., and Palme, J. W., "Interpreting Electrochemical Impedance Spectra from Segmented Electrode Arrangements," ASTM STP Philadelphia, 1993, pp.237-251