

00574



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

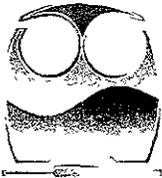
6

FACULTAD DE QUÍMICA

"SEGUIMIENTO POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DE LA PROTECCIÓN CÁTODICA DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO MODIFICADO POR UN AGENTE HUMECTANTE".

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS  
M E T A L U R G I A  
P R E S E N T A :  
JOSE TRINIDAD PEREZ QUIROZ

Asesor Dr. JOAN GENESCA LLONGUERAS



México, D.F.

2001.



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.

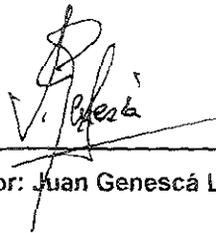
Jurado asignado

Presidente: Dr. Enrique Adolfo Martínez Martínez  
Primer Vocal: Dr. Tezozomoc Pérez López  
Secretario: Dr. Miguel Martínez Madrid  
Primer suplente: Dr. Andrés Torres Acosta  
Segundo suplente: Dr. Jesús Porcayo Calderón

Sitio donde se desarrollo el tema.

Universidad de Barcelona  
Facultad de Química  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión  
Barcelona España.

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



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Genescá', is written over a horizontal line. The signature is stylized and somewhat cursive.

Asesor: Juan Genescá Longueras



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Trinidad Pérez Quiroz', is written over a horizontal line. The signature is stylized and somewhat cursive.

Sustentante: José Trinidad Pérez Quiroz

## *Dedicatorias*

*Este trabajo lo dedico a las personas mas importantes de mi vida*

*A la señora Esperanza Ouzog Estrada por las palabras de aliento que me ha brindado y el ejemplo de perseverancia.*

*A mis hermanas Catalina, David, Rosio, Gloria, José Luis y Luz gracias por su cariño y apoyo.*

*A mis sobrinos Leilani, Patricia, Luis, Fígel, Damaris, Juan, Marcel y Javier*

*A mis Cuñados Juan, Miguel Y Jesús por el apoyo Brindado*

## *Agradecimientos.*

*A la Facultad de Química de la UTMAM por permitirme ser parte de ella*

*Al Dr. Joan Genesio Llenguera por su invaluable apoyo, dirección, entusiasmo y paciencia para la realización de este trabajo*

*Al Dr. Pedro Molero por su amistad y el apoyo brindado para la realización de este trabajo*

*Al Doctor Carlos Maller por el apoyo brindado en la fase experimental de este trabajo*

*Al Doctor Jesús Parayo por su amistad y apoyo.*

*A mis amigos de la Facultad de Química*

*A los amigos del Grupo remedial*

*A mis compañeros de Maestría*

*A los integrantes del jurado por sus valiosas observaciones y sugerencias.*

*Al Grupo de Corrosión de la Facultad de Química de la UTMAM*

*A los amigos, amigas y compañeros de Barcelona.*

*A la dirección general de intercambio académico (DEGIA)*

*A Angélique Molero por su amistad y apoyo incondicional*

*No hay cosa mas peligrosa en la amistad  
que caer en la adulación*

*Las leyes de la naturaleza son solo  
pensamientos matemáticos de Dios  
Kepler*

## INDICE

Resumen .....	I
Introducción .....	III
Objetivos .....	V
Capítulo 1	
1.1 Marco teórico .....	pagina 1
1.1.1. Corrosión del acero en concreto .....	pagina 3
1.1.2. Factores que afectan la corrosión de acero de refuerzo en concreto .....	pagina 8
1.1.3. Factores que dependen del concreto .....	pagina 9
1.1.4. Factores que dependen del acero .....	pagina 12
1.1.5. Factores que dependen del medio de servicio .....	pagina 12
1.1.6. Mecanismo de corrosión de acero en concreto .....	pagina 13
1.1.7. Disponibilidad de oxígeno en el concreto .....	pagina 18
1.1.8. El papel de los iones cloruro libres en electroquímica .....	pagina 21
1.1.9. Efecto del medio ambiente sobre la corrosión de concreto .....	pagina 22
1.2 Protección Catódica .....	pagina 29
1.2.1 Tipos de protección catódica .....	pagina 31
1.2.2 Criterios para protección catódica .....	pagina 34
1.2.3 Material de los ánodos .....	pagina 42
1.2.4 Ánodos de sacrificio .....	pagina 42
1.3 Técnicas de aplicación de recubrimientos por proyección térmica .....	pagina 44

1.3.1. Proceso de desarrollo de un recubrimiento.....	pagina 45
1.3.2. Factores que afectan el desempeño de un recubrimiento .....	pagina 46
1.3.2.1 Enlace recubrimiento-sustrato.....	pagina 46
1.3.3. Variables determinantes del proceso.....	pagina 48
1.3.3.1. Uniformidad del material de alimentación.....	pagina 48
1.3.4. Uso de ánodos de zinc como recubrimientos .....	pagina 53
1.4. Agentes humectantes .....	pagina 60
Capítulo 2.	
2. Técnica experimental.....	pagina 68
2.1. Introducción.....	pagina 68
2.1.2 Concepto de impedancia.....	pagina 68
2.1.3 Concepto de circuito equivalente .....	pagina 71
2.2 Transformada de Kramers - Kronig.....	pagina 74
Capítulo 3	
3. Desarrollo experimental.....	pagina 77
3.1. Materiales .....	pagina 77
3.2 Equipo .....	pagina 78
3.2.1 Equipo de metalizado.....	pagina 78
3.3 Experimentación.....	pagina 79
Capítulo 4	
4. Resultados .....	pagina 84
Capitulo 5.	

## Resumen

---

---

### Resumen.

En el presente trabajo se evaluaron probetas cilíndricas de concreto que estuvieron expuestas al ambiente del laboratorio de corrosión por más de 3 años

Se colocaron probetas recubiertas de zinc dentro de un dispositivo que contenía una solución que proporcionaba una humedad relativa constante. Se emplearon tres humedades relativas 11%, 50% y 80%. También en este trabajo se propone el uso de un agente humectante para ayudar a la protección catódica a mantener una buena eficiencia aún a humedades relativas muy bajas y el uso de la técnica de Impedancia electroquímica (EIS) para darle seguimiento al efecto que proporciona el agente humectante<sup>2\*</sup> sobre la resistividad del concreto, la eficiencia de la protección catódica, potencial y corriente drenada por el zinc.

Los resultados de potencial del sistema Acero/Zn, muestran que el acero se mantuvo protegido durante el tiempo de experimentación, se observa también el efecto que tienen cada una de las humedades empleadas sobre el potencial y el efecto causado por el agente humectante sobre el valor de éste

Los resultados de Impedancia muestran una disminución en la resistencia del electrolito, también en el diagrama del ángulo de fase se observan dos picos uno a altas frecuencias y uno a bajas frecuencias que corresponden al Zn y al acero, durante el seguimiento del proceso, se observaron cambios en el diagrama de EIS que se proponen como procesos de corrosión activa para el Zn y pasivación o protección para el acero

---

\* Entiendase por agente humectante un compuesto químico que sea capaz de absorber agua y retenerla

## Abstract

This paper deals with the evaluation of concrete cylindrical specimens that were exposed to the corrosion laboratory environment for more than 3 years.

The specimens were coated with zinc. They were placed inside a device that contained a solution which provided a constant relative humidity. Three relative humidities were used. 11%, 50% and 80%. Furthermore, this research intends the use of a wetting agent<sup>2</sup> to assist the cathodic protection and maintain a good efficiency, even at very low humidities, and the use of the Electrochemical Impedance Technique (EIS) to follow up the wetting agent effect on the concrete resistivity, the cathodic protection efficiency, the potential and the zinc drained current.

The results of the steel/zinc system potential show that the steel kept protected during all the experiment, the effect of the used humidities on the potential and the effect caused by the wetting agent on it. The Impedance results show a decrease in the electrolyte resistance and two peaks were observed in the phase angle diagram the zinc at high frequencies and the steel at low ones. The diagram shows changes that suggest processes of active corrosion for the Zn and passivity or protection for the steel.

---

<sup>2</sup> Humectants, substances that promote the retention of moisture

## Introducción.

El uso a nivel mundial del concreto en obras civiles como edificios, puentes, pavimentos, presas, etc. lo coloca como el material de construcción más utilizado en la actualidad. El tiempo de vida útil de una estructura es función de su fabricación, de acuerdo al servicio que vaya a prestar y a las condiciones a que estará sometido, es deseable que una obra se mantenga en buen estado estructural, químico y estético por tiempo indefinido sin reparaciones o rehabilitaciones mayores que resulten demasiado costosas. Sin embargo, en la realidad es difícil de conseguir esto, siendo uno de los más graves problemas en la actualidad el deterioro del concreto por la interacción con el medio ambiente

La manera en que se lleva a cabo el deterioro del concreto ha sido estudiada en diferentes países encontrándose que las principales causas son por reacciones químicas con el dióxido de carbono (carbonatación) y por presencia de cloruros al nivel del acero de refuerzo, lo que origina que el acero sufra corrosión

Una vez que reacciona el acero, sus productos de corrosión resultan más voluminosos que la barra inicial, generando esfuerzos de tensión sobre el concreto y consecuentemente agrietamientos internos que, al avanzar, llegan a fragmentar considerablemente a la estructura.

Para extender la vida en servicio de las estructuras de concreto ya existentes se han desarrollado diferentes métodos de protección como

- Inhibidores de corrosión ( $\text{NO}_3^-$ , compuestos de arsénico o antimonio o mezcla de ambos)
- Acero galvanizado
- Acero recubierto de polímero epóxico

## Introducción

---

---

- Ánodo de zinc adhesivo iónico
- Corriente impresa.
- Ánodo de zinc rociado térmicamente.

Siendo la protección catódica (PC) uno de los métodos más efectivos para detener el avance de la corrosión

En los últimos años los ánodos aplicados por proyección térmica han incrementado su uso, especialmente para operar en los sistemas de protección catódica de estructuras tales como puentes, muelles, columnas y superestructuras, como una alternativa de protección catódica del acero de refuerzo en concreto.

En zonas donde la humedad relativa es muy baja y las temperaturas son elevadas, la protección catódica por ánodos galvánicos dejara de funcionar eficazmente. Razón por la cual este trabajo se realizó con probetas de concreto que estuvieron expuestas al ambiente del laboratorio de corrosión por más de 3 años. Estas probetas de concreto se fabricaron con una relación agua/cemento de 0.45 como marca el manual (ACI 211.1). Las probetas eran cilíndricas, con las siguientes dimensiones: 7.1 cm de diámetro, 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.

Antes de rociar térmicamente el zinc sobre las probetas de concreto se midió el potencial de la varilla, para posteriormente realizar una preparación de superficie con chorro de arena para crear una superficie rugosa de anclaje para que el recubrimiento se adhiera sobre esta.

## Objetivos.

- ✓ Determinar la influencia de la Humedad relativa sobre el sistema Acero/Concreto/Zinc y estudiar el efecto de esta sobre el par galvánico Fe/Zn.
- ✓ Evaluar y determinar el efecto del Bromuro de Litio (LiBr) como agente humectante del concreto, para minimizar su resistividad y mejorar la eficiencia de la protección catódica.
- ✓ Determinar si la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), puede ser una herramienta para dar seguimiento al efecto causado por el agente humectante.

# Capítulo 1

### 1.1. Marco teórico.

Bajo condiciones ideales los procesos de construcción y fabricación inician durante la fase de diseño de una estructura<sup>(1)</sup>, cuando se considera el medio en el cual ésta será instalada, este debe ser la principal preocupación. Las medidas de prevención contra la corrosión deben ser incorporadas como parte del diseño. Aunque normalmente se piensa en puentes y carreteras cuando se habla de infraestructura, aquí se mencionan otras estructuras que caen dentro de esta categoría, tales como pilotes y cabezales, tanques de almacenaje enterrados y sobre la tierra, sistemas de tuberías de agua y alcantarillado, muelles y astilleros, mencionando solo unos cuantos.

Para estructuras que se diseñaron tiempo atrás se han dado varias y muy poderosas excusas, por la falta de medidas preventivas contra la corrosión, como las que se mencionan a continuación

1. La corrosión es un concepto reciente y muy pocos diseñadores conocen u opinan acerca de este.
2. Las estructuras fueron diseñadas para una vida específica.
3. El mantenimiento y la inspección no se aplican actualmente.
4. Los diseñadores seleccionan el material en función de cómo se desempeñarán éstos, desde el punto de vista mecánico o estructural, sin analizar las implicaciones del uso de ciertas combinaciones de metales
5. Algunos de los metales o aleaciones resistentes a la corrosión no están totalmente disponibles aún

Los remedios disponibles para luchar contra la corrosión de la infraestructura de concreto armado, son los mismos que están disponibles para otras estructuras, sólo que la aplicación puede variar.

Las medidas básicamente son:

- 1 Selección de metales adecuados para la estructura eliminando o minimizando, lo más posible, las celdas galvánicas debido a metales con diferentes potenciales.
- 2 Separar los componentes metálicos del ambiente, a través del uso de recubrimientos y pinturas.
- 3 Para estructuras embebidas en concreto, tales como las vigas de acero cubiertas de concreto, barras de refuerzo, es bien conocido que el concreto establece una película pasivante sobre la barra de acero, provocando que la corrosión no se presente. Por lo tanto es necesario realizar correctamente las obras de concreto armado.

Desafortunadamente hay varios factores que romperán esta película, como ciertos agentes químicos, como los iones cloruro o fuentes externas de corrientes parásitas<sup>✓</sup>. En el caso de cloruros la literatura indica que el umbral de corrosión se da cuando la concentración es de 710 ppm, por arriba de esta concentración la película pasivada fallará irremediablemente.

Según Recommended Practice RP0290-90 "*Cathodic Protection of Reinforcing Steel in Atmospheric Exposed Concrete Structures*", NACE International, los sistemas de corriente impresa incluyen

---

<sup>✓</sup> La corriente parásita se define como aquella corriente eléctrica que circula en el suelo fuera de circuitos previstos, ya que una corriente siempre busca el camino de menor resistencia.

1. Sobrecapas conductoras: Materiales conductores dispersados y aplicados en la superficie de la estructura.
2. Ánodos embebidos: materiales conductores total o parcialmente embebidos en la superficie de la estructura
3. Recubrimientos conductores aplicados con brocha, rodillos o rociados sobre la superficie de la estructura
4. Ánodos montados en la superficie que están sujetos mecánicamente a la estructura.

En resumen, un gran porcentaje de los problemas puede evitarse por el propio ingeniero de diseño, mediante la implementación y establecimiento de un mantenimiento adecuado

#### 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>(1,2)</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>(3,4)</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 ión cloruro causa el rompimiento de la condición pasiva normal del acero en concreto y da como resultado el desarrollo de la corrosión<sup>(4)</sup>. En los países donde nieva en invierno, se agregan sales de deshielo en áreas donde se acumula la nieve y se forma hielo, como en el pavimento y los puentes. Existe amplia información en la literatura científica a este respecto

**Gundaker<sup>(1)</sup>**. Describe que hay varios factores que pueden romper esta película pasivante, como ciertos químicos tales como cloruros o fuentes externas de corrientes parásitas. En el caso de cloruros la literatura indica que el umbral de corrosión se da cuando la concentración es de 710 ppm, por arriba de esta concentración la película pasivada fallará irremediablemente

**Smith et al<sup>(6)</sup>**. Describen el ataque de cloruro en acero embebido en concreto, como un proceso electroquímico donde el agua está presente, funcionando esta como un electrolito y proporcionando oxígeno que se reducirá en

el cátodo. Los iones cloruro atacan al acero formando  $FeCl_2$ . Y en una reacción secundaria se forma  $Fe(OH)_2$ , dejando al ión  $Cl^-$  libre que atacara nuevamente.

Los iones cloruro, en concentración suficiente, pueden vencer los efectos de inhibición de la corrosión dada por el pH del concreto. Los ensayos de laboratorio muestran que el nivel máximo de iones cloruro necesarios para vencer los efectos de la inhibición de la corrosión del concreto es una relación de

	A pH=11.6	A pH = 12.4	A pH = 13.2
$\frac{Cl^-}{OH^-} = 0.6$	70 ppm de Cl	700 ppm de Cl	8000 ppm de Cl

**González et. al<sup>(6)</sup>**. Determinaron bajo condiciones de corrosión libre, los factores que fomentan la corrosión localizada en el sistema acero/ $(Ca(OH)_2) + Cl^-$ , la influencia de las heterogeneidades sobre la intercara acero/solución, el oxígeno disuelto y la presencia de iones  $Cl^-$ .

De acuerdo con los resultados obtenidos y partiendo de la existencia de un estado pasivo y de iones despasivadores, cloruro en este caso, la corrosión localizada en el sistema acero/ $(Ca(OH)_2)$  requiere también que ocurra simultáneamente la reacción de  $O_2$  en el medio y heterogeneidades presentes sobre la intercara metal/electrolito, para forzar el desarrollo inicial del proceso de corrosión localizada.

Este ión se presenta en gran cantidad en el agua de mar, así que las estructuras expuestas a un ambiente marino están contaminadas con el mismo.

Este ión difunde en el concreto endurecido hasta llegar al acero, provocando la corrosión, 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 ión cloruro en ocasiones se adiciona

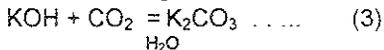
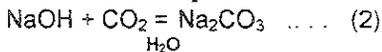
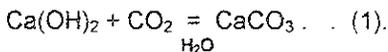
como cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) en algunas mezclas para acelerar el fraguado del concreto. Esa aceleración es deseada en tiempo de frío y empleada en la construcción de edificios durante el invierno<sup>(7)</sup>, en ocasiones el ión cloruro está presente en los agregados del cemento (grava y arena)



Figura 1.1.1. Principios y falla de un puente debida a corrosión<sup>(8)</sup>.

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 éste 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 disminuido y se presenta la corrosión<sup>(10,11,12,13)</sup>



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). La determinación de carbonatación en los concretos se determina usando un indicador (fenolftaleína).

El manual de la red DURAR<sup>(12,11)</sup> recomienda aplicar sobre una muestra de concreto recién fracturada (fresca) o tomada con un extractor de "corazones", retirando con un cepillo el polvo que se encuentre sobre la superficie, se proceda a agregar el indicador, después se observarán dos zonas, una incolora y otra color violeta que indican la zona carbonatada y la zona alcalina respectivamente.

Una vez que se ha carbonatado una zona del concreto, el  $\text{CO}_2$ , penetrará más allá de esta zona, llegando hasta el acero, el pH en la intercara concreto/acero cambiará y se perderá la capa de óxido protector del acero, iniciando así la corrosión de éste.

Cabe mencionar que la velocidad de difusión del  $\text{CO}_{2(g)}$ , es diferente tanto en aire como en agua; en agua es del orden de  $10^4$ , mas lenta que en el aire. Por lo tanto, si los poros del concreto están secos, el  $\text{CO}_{2(g)}$ , difundirá fácilmente dentro del concreto, pero no reaccionará debido a la falta de agua<sup>(13,14,15)</sup>. Cuando los poros del concreto estén saturados de agua, habrá muy poca carbonatación debido a la baja difusividad del  $\text{CO}_{2(g)}$ . Si los poros se encuentran parcialmente llenos de agua la carbonatación ocurrirá y se detendrá hasta donde los poros del concreto se encuentren secos. En la figura 1.1.2 se presenta un esquema de lo descrito anteriormente.

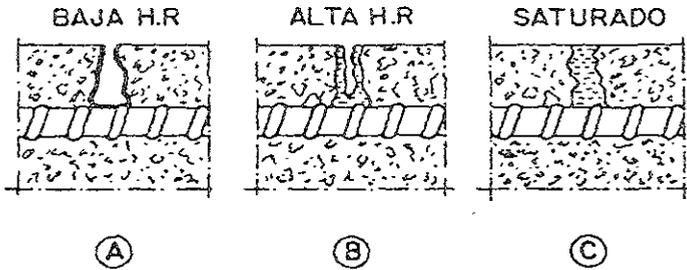


Figura 1.1.2. Representación de los poros de concreto, A) seco, B) parcialmente lleno de agua y C) saturado de agua <sup>(12,15)</sup>.

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 más 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 ión 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 dos de los principales constituyentes del cemento portland son el silicato y el aluminato tricálcico el cual se acostumbra a representar por las

siglas  $AC_3$ . Algunos investigadores han demostrado que el ión cloruro reacciona con el  $AC_3$ , y que esta reacción se da cuando el ión 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 ión cloruro hacia el acero<sup>(12)</sup> Y que cuando se tienen bajas relaciones agua/cemento, y elevados contenidos de cemento, se incrementará la densidad del mismo concreto, volviéndose este más protector. Como se puede ver, hasta lo aquí expuesto, la corrosión del acero embebido en concreto depende de diversos factores entre los que se encuentran los siguientes<sup>(3,4)</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. Finura de cemento
- B. Permeabilidad (relación agua/cemento, compactación, curado).
- C. Porosidad
- D. Espesor de recubrimiento.
- E. Tipo de cemento.
- F. Agregados (grava y arena).
- G. Aditivos
- H. 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 poros, poros de gel (pequeños poros entre la pasta) y poros capilares (poros más grandes entre las partículas de gel). 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 manejable 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>(7,12)</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  $\text{AC}_3$  aumenta de 0 a 12.6%. Concretos que se prepararon con cementos similares mostraron menos grietas cuando los contenidos de  $\text{AC}_3$  fueron altos<sup>(7,12)</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 química)
- ❖ 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 discontinuas 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

Como se mencionó anteriormente, el concreto, normalmente, proporciona al acero de refuerzo una excelente protección a la corrosión. El medio que rodea a éste es altamente alcalino lo cual da como resultado la formación de una película adherente y hermética que pasiva al acero y lo protege contra la corrosión, este a la vez proporciona una baja permeabilidad que minimiza la penetración de sustancias que provoquen corrosión. La baja permeabilidad también incrementa la

resistividad eléctrica la cual impide el flujo de corrientes de corrosión. Debido a estos atributos protectores inherentes, la corrosión del acero no ocurre en la mayoría de los elementos o estructuras. Sin embargo, la corrosión del acero puede ocurrir si la calidad del concreto no es la adecuada o si la estructura no fue diseñada propiamente para el ambiente donde está se encuentra en servicio.

El deterioro de concreto debido a corrosión resulta porque los productos de corrosión (herrumbre) ocupan un mayor volumen que el acero y ejerce esfuerzos substanciales alrededor del concreto. Las manifestaciones exteriores de la herrumbre incluyen manchas (llorado, sangrado), agrietamiento y desprendimiento del concreto y consecuentemente la sección transversal del acero se reduce. Con el tiempo la estructura pelagra y pueden ocurrir cualquiera de estas dos situaciones, pérdida de enlace entre el acero y concreto por el agrietamiento o desprendimiento como resultado de la reducción de área

#### **1.1.6. Mecanismo de corrosión de acero en concreto.**

Para que la corrosión pueda iniciarse y mantenerse existen dos mecanismos que en general son los mas aceptados<sup>(7,12,17)</sup>

1. Reducción de la alcalinidad por la lixiviación de las sustancias alcalinas con agua o neutralización parcial con dióxido de carbono u otro elemento ácido.
2. Por la acción electroquímica que involucra al ión cloruro en presencia de oxígeno.

El mecanismo generalmente aceptado es puramente electroquímico<sup>(7)</sup> La corrosión es un proceso de naturaleza electroquímica. Aunque el hierro puede

corroerse por ataque químico, la mayoría de las formas de corrosión en medio acuoso son de tipo electroquímico.

La corrosión del concreto armado consiste de la oxidación del acero (disolución), por el medio que lo rodea. Así, la corrosión ocurre como resultado de la formación de una celda electroquímica, la cual consiste de cuatro elementos principales<sup>(12)</sup>:

- Un ánodo, donde se lleva a cabo la disolución.
- Un cátodo, donde se lleva a cabo la reducción
- Un conductor metálico, donde la corriente eléctrica es el flujo de electrones
- Un electrolito. Que en este caso es el concreto, donde la corriente eléctrica es generada por el flujo de iones en un medio acuoso

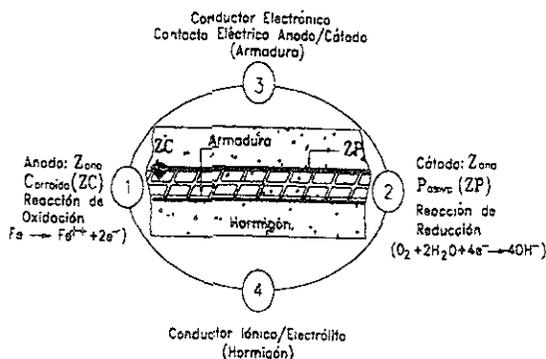
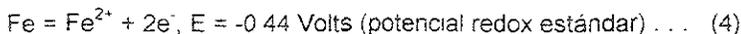


Figura 1.1.3. Elementos que constituyen una celda de corrosión<sup>(12)</sup>.

Las reacciones en los ánodos y cátodos, en general, están referidas a reacciones de media celda. En el ánodo, el cual es el polo negativo, donde se da la oxidación del Fe a Fe<sup>2+</sup>



El  $\text{Fe}^{2+}$  subsecuentemente es transformado a óxidos de hierro por medio de un número complejo de reacciones. El volumen de los productos de reacción es varias veces mas grande que el volumen de hierro.

En el cátodo toma lugar la reacción de reducción. En medio ácido la reacción que tiene lugar es la reducción de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ . Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el concreto es altamente básico y generalmente si se suministra el oxígeno adecuado la reacción de reducción es:

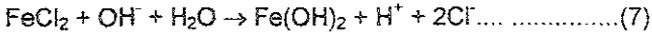


El proceso en forma global es autogenerativo, esto es, que se mantiene por sí mismo gracias a la participación de diversas especies químicas en reacciones simultáneas y balanceadas electroquímicamente<sup>(7,15,16,17)</sup>. En primer lugar, en las zonas desprotegidas el metal se oxida encontrándose la reacción (4). Los iones ferrosos desprendidos reaccionan de forma inmediata con los iones cloruro presentes en la interfase produciendo cloruro ferroso, reacción 6



Las reacciones descritas se dan en la región anódica, mientras que en la zona catódica se presenta la reducción de oxígeno en medio alcalino produciendo a los iones hidroxilo de acuerdo a la reacción 5

El cloruro ferroso formado en la zona anódica reacciona con el agua y con los iones  $\text{OH}^-$  presentes en el medio producidos por la reacción catódica, para producir el hidróxido ferroso y iones cloruro los cuales vuelven a reaccionar con la superficie desprotegida del metal, iniciando nuevamente el ciclo de reacciones descrito, provocando que la corrosión se mantenga y continúe su avance



El hidróxido ferroso reacciona con el oxígeno para formar hidróxido férrico, el cual finalmente se transforma a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la cual es la herrumbre que se observa comúnmente en las varillas corroídas, cuyo volumen es muy grande

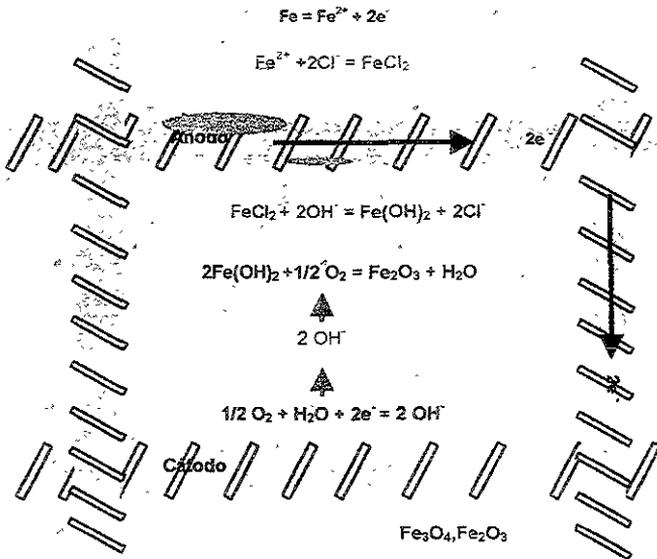
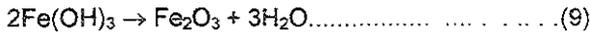
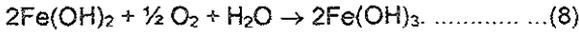


Figura 1.1.4. Representación del mecanismo de corrosión del acero embebido en concreto<sup>(15,16)</sup>.

**Tipos de corrosión en el acero<sup>(12)</sup>.**

En el concreto armado, las formas que puede adoptar la corrosión de la armadura son diversas Fontana<sup>(18)</sup> clasificó los tipos de corrosión, de acuerdo a la apariencia física del ataque, por lo tanto los tipos de corrosión que pueden presentarse en el concreto son.

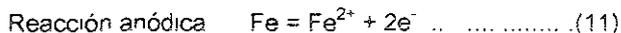
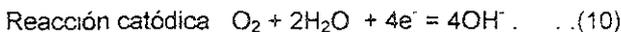
**Corrosión uniforme o generalizada.**

La corrosión uniforme es el resultado de una pérdida generalizada de la película pasiva, resultado de la carbonatación del concreto y la presencia de un exceso de iones cloruro. Puede suceder también por el efecto de "lixiviación" del concreto ocasionada por la percolación o lavado con aguas puras o ligeramente ácidas. Este proceso se puede ver en la figura 1 1 5.

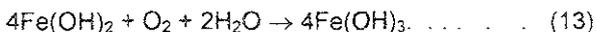
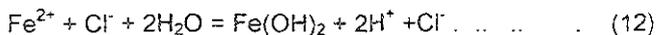
**Corrosión por picadura.**

Las picaduras se forman por la disolución localizada de la capa pasiva, típicamente resultado del ingreso de iones cloruro, ya sea por que provienen del exterior o porque fueron incorporados a la masa del concreto.

De esta forma, se crea una celda de corrosión donde existe un área pasiva intacta, actuando como cátodo, en la cual se reduce el oxígeno y una pequeña área donde se ha perdido la película, actuando como ánodo. en la cual ocurre la disolución del acero. Las picaduras son autocatalíticas, ya que generan las condiciones suficientes para su crecimiento continuo.



Como consecuencia en el ánodo se produce ácido, debido a que los iones cloruro favorecen la hidrólisis de Fe para formar H<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> libres. Esto repercute en el pH alcalino de la zona y los iones cloruro permanecen en el medio para seguir agravando el problema de corrosión figura 1 1 4



### **Corrosión bajo tensión.**

Este tipo de corrosión ocurre cuando en el acero están presentes esfuerzos de tensión y un medio agresivo. Este tipo de corrosión se presenta principalmente en concretos pretensado y postensados, donde se emplean aceros de alta resistencia. El proceso de corrosión se atribuye al hidrógeno, que proviene de la corrosión del acero, de la protección catódica, provocando este fragilidad en el acero y por lo tanto fractura de la armadura de concreto, este tipo de daño se considera catastrófico.

Otros tipos de corrosión como la **corrosión galvánica** y la **corrosión en espacios confinados(huecos)**, pueden presentarse también en el concreto, pero los principales tipos son los mencionados anteriormente y que pueden verse en la figura 1 1 5

Es importante resaltar que sin la presencia de oxígeno y humedad en el concreto no es posible la corrosión desde el punto de vista termodinámico y sin una cantidad mínima crítica de estos elementos, no es posible que se desarrolle con velocidad apreciable.

#### **1.1.7. Disponibilidad de oxígeno en el concreto.**

La disponibilidad de oxígeno en el concreto es uno de los principales factores controlantes para la corrosión del acero. A continuación se presenta una gráfica que proporciona información cuantitativa de ese efecto en el concreto, figura 1 1 6

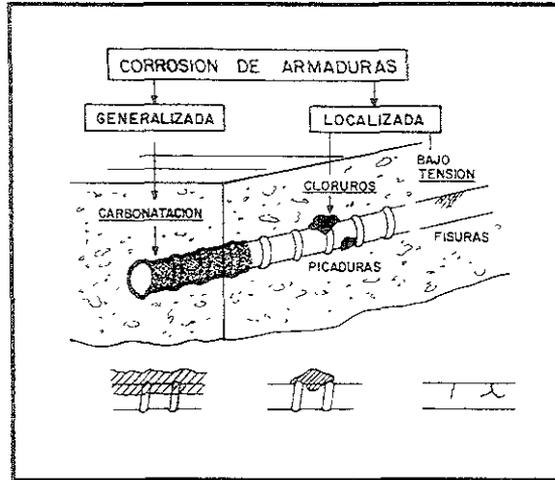


Figura 1.1.5. Tipos de corrosión de armaduras y factores que la provocan<sup>(12,15)</sup>

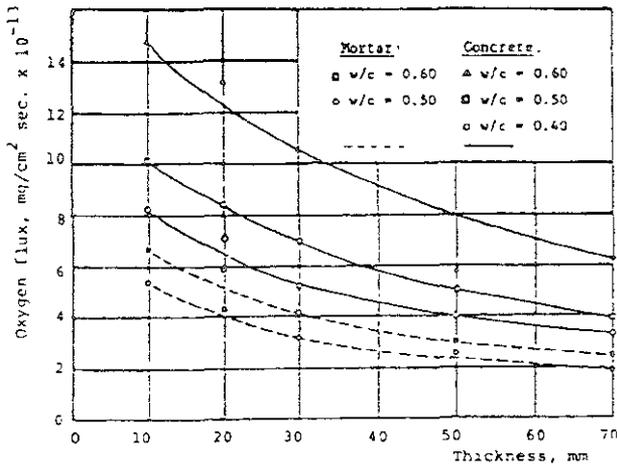


Figura 1.1.6. Efecto de la relación agua/cemento y el espesor sobre la difusión de oxígeno a través de cemento y mortero<sup>(9)</sup>

Como puede comprobarse, la velocidad de difusión del oxígeno a través del concreto saturado de agua varía con la calidad y espesor del mismo

En aquellas partes de la estructura de concreto que están expuestas a periodos de mojado y secado, las investigaciones indican también que aunque los

cloruros están presentes, la velocidad de corrosión del acero será muy lenta si el concreto está continuamente saturado de agua. En un concreto húmedo, el oxígeno disuelto difunde en la solución mientras que en la parte de concreto seco la difusión de oxígeno gaseoso es mucho mas rápida, consumiéndose el oxígeno en la reacción catódica. Sin embargo, el oxígeno tiende a estar disuelto, por lo tanto la concentración de oxígeno disuelto es importante.

El efecto de las sales sobre la velocidad de corrosión fue demostrado por Griffin y Henry<sup>(19)</sup> figura 1.1.7. La corrosión aumenta con el incremento en el contenido de NaCl hasta que se ha alcanzado un máximo, más allá de esto, la corrosión disminuye a pesar del incremento en la concentración de iones cloruro

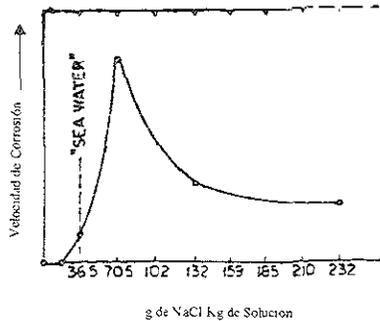


Figura 1.1.7. Efecto de la concentración de NaCl, sobre la velocidad de Corrosión<sup>(9,19)</sup>

Este cambio de relación entre la velocidad de corrosión y la concentración de NaCl, se atribuye a la reducción de la solubilidad y difusividad del oxígeno para sostener el proceso de corrosión. Esto representa la corrosión en solución salina; sin embargo, la disponibilidad de oxígeno en concreto mojado puede ser diferente. Los problemas debidos a la corrosión en acero embebido en concreto rara vez ha

sido observado en estructuras de concreto que están continuamente sumergidas en agua de mar.

#### 1.1.8. El papel de los iones cloruro libres en electroquímica<sup>(9)</sup>.

Se conocen tres teorías para explicar los efectos del ión cloruro sobre la corrosión del acero.

##### □ Teoría de la película de óxido.

Algunos investigadores creen que una película de óxido sobre la superficie de un metal es responsable de la pasivación y así lo protege de la corrosión. Esta teoría postula que los iones cloruro penetran la película de óxido del acero a través de los poros o defectos en la película, facilitando que entren otros iones, como  $\text{SO}_4^{2-}$ . Alternativamente, la película de óxido hace de esta manera más fácil su penetración.

##### □ Teoría de la adsorción.

Los iones cloruro se adsorben sobre la superficie del metal compitiendo con los iones hidroxilos y con el  $\text{O}_2$  disuelto; los iones cloruro promueven la hidratación de los iones metálicos y de esta manera facilitan la disolución del metal

##### □ Teoría del complejo transitorio.

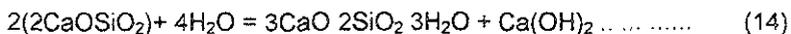
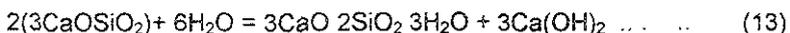
De acuerdo a esta teoría, los iones cloruro compiten con los iones hidroxilo para generar mediante el proceso de corrosión los iones ferrosos formando un complejo soluble de hierro. Este complejo puede difundir desde fuera del ánodo destruyendo la capa protectora de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , permitiendo que continúe la corrosión. A una distancia del electrodo el complejo se rompe y el  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  precipita y el ion  $\text{Cl}^-$  queda libre para transportar más iones ferrosos desde el ánodo.

La evidencia de este fenómeno se puede observar cuando el concreto se fractura en el proceso de corrosión activa. Una ligera reacción produce un semisólido verde que a menudo se encuentra cerca del acero, el cual expuesto al aire se torna negro y subsecuentemente en herrumbre color roja.

Después la corrosión no se detiene, los iones  $Fe^{2+}$  continúan migrando dentro del concreto lejos del sitio de corrosión para reaccionar con el  $O_2$  y formar grandes óxidos que dan como resultado un aumento de volumen y como consecuencia esfuerzos internos que fracturan al concreto.

### 1.1.9. Efecto del medio ambiente sobre la corrosión de concreto

Cuando el cemento portland se hidrata, los silicatos reaccionan con el agua para producir silicatos de calcio hidratados e hidróxido de calcio. Las siguientes reacciones simplificadas dan las principales reacciones del cemento portland con agua



Como se mencionó anteriormente, la elevada alcalinidad del medio químico presente en el concreto protege al acero embebido por la formación de una película protectora de óxido sobre el acero, la calidad y la integridad de esta película protectora depende de la alcalinidad del medio (pH).

Aunque no todos los tipos de cemento tienen la misma habilidad de proporcionar protección al acero embebido, de acuerdo con **Preesler et al**<sup>(20)</sup>.

Un cemento portland bien hidratado puede contener de 15–30 % de  $Ca(OH)_2$ , del cemento original. Esto, es generalmente suficiente para mantener una solución a un pH próximo a 13 en el concreto, independientemente del

contenido de humedad. Rosenqvist<sup>(21)</sup>, describe un ejemplo sumamente importante de corrosión de acero en un muelle tropical de concreto donde fue agregada una puzolana al cemento portland. La corrosión del refuerzo fue observada en breve, casi después de haber terminado la construcción. Las medidas de pH del concreto extraído junto al acero, dio valores de 5.5 – 5.7

Los silicatos son los mayores componentes en la impartición de resistencia a la matriz de cemento portland, aunque no se han detectado reacciones entre iones cloruro y silicatos. El  $\text{CaCl}_2$  acelera la hidratación de los silicatos cuando se agrega el 1% en peso. Se ha visto que el  $\text{CaCl}_2$  actúa como un acelerador en la hidratación del silicato tricálcico promoviendo así la corrosión del acero. También se encuentran presentes en el cemento el  $\text{AC}_3$  y una fase de aluminoferrita que se reporta como  $\text{AFC}_3$ . El  $\text{CaSO}_4$  forma un recubrimiento de Ettringita ( $\text{AC}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) alrededor de los granos de aluminato, para detener así su reactividad, figura 1.1.8.

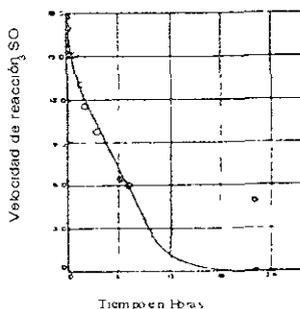


Figura 1.1.8. Velocidad de reacción de gypsum con aluminato tricálcico ( $\text{AC}_3$ ) en cemento Portland<sup>(9)</sup>.

El  $\text{CaCl}_2$  forma también productos de reacción insolubles con los aluminatos que están dentro del concreto, figura 1.1.8. La más comúnmente encontrada es la compleja sal de Friedel's ( $\text{AC}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  tabla 1). La velocidad de formación de este material es más lento que el de la Ettringita (compare fig. 1.1.8 y 1.1.9), el

complejo cloruro aluminato, después de formar la Ettringita y de impedir nuevas reacciones de sulfato con aluminatos remanentes.

Tabla 1. Comparación de productos analizados de 8 diferentes cementos portland con la cantidad total de  $\text{CaCl}_2$ , que reacciona con cada cemento<sup>(9)</sup>.

$1/3 \text{SO}_3$	$\text{AC}_3 + \text{AFC}_4 - 1/3 \text{SO}_3$	Cantidad de $\text{CaCl}_2$ reaccionado
0.20	1.43	1.19
0.05	1.42	1.37
0.30	1.10	1.18
0.07	1.62	1.45
0.72	0.69	0.63
0.25	1.03	1.08
0.26	1.05	1.07
0.23	1.15	1.05
Promedio	1.18	1.13

La combinación química del  $\text{AC}_3$  con los iones cloruro se refleja cuando disminuye la velocidad de penetración de cloruros dentro del concreto. De acuerdo con Metha<sup>(22)</sup>, la penetración de cloruros no es forzada, cuando el contenido de  $\text{AC}_3$  sea más alto que el 8%. Sin embargo, algunas observaciones experimentales muestran que el 8.6% de  $\text{AC}_3$  no es efectivo para reducir la penetración de cloruros cuando el concreto está sumergido en agua de mar. En otros estudios se encontró que existía peligro asociado con altos contenidos de  $\text{AC}_3$ .

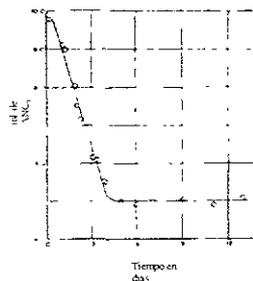


Figura 1.1.9. Velocidad de reacción de  $\text{CaCl}_2$  con cemento Portland<sup>(9)</sup>.

Los agregados generalmente tienen un pequeño efecto sobre la corrosión del acero de refuerzo en concreto. Estas son algunas excepciones, pues el

problema mas serio aparece cuando los agregados contienen sales de cloruro.

Esto ocurre cuando son tomados de la orilla del mar o de un lugar árido. Los agregados porosos pueden absorber cantidades considerables de sal. Se debe ser cuidadoso cuando se agreguen los componentes que contengan cloruro, combinado con los agregados ligeros. Helms y Bowman<sup>(23)</sup>, encontraron que el acero de refuerzo en concreto ligero es particularmente susceptible a corrosión cuando se expone a cambios de *humedad y temperatura*. Los agregados ligeros contienen sulfuros que dañan al acero de alta resistencia que se encuentre bajo esfuerzos.

Un alto contenido de humedad reducirá también substancialmente la velocidad de difusión de CO<sub>2</sub> y por lo tanto, la velocidad de carbonatación del concreto, como se describe en la figura 1 1 10. Un efecto importante del contenido de humedad en el concreto es en la resistividad eléctrica del mismo Un secado *progresivo inicial de concreto saturado de agua, da como resultado el aumento de la resistividad eléctrica de 7e3 Ohm-cm hasta 6000e3 Ohm-cm*

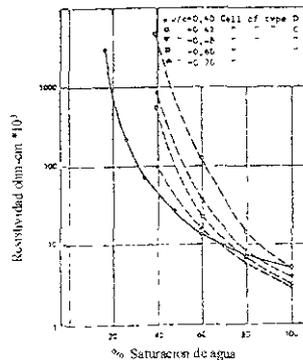


Figura 1.1.10. Efecto de la saturación de agua sobre la resistividad<sup>[9]</sup>

Observaciones<sup>(24)</sup> de campo indican, que cuando la resistividad excede un nivel de 50 -70 Ohm-cm, la corrosión del acero será despreciable. Otros autores citan resistividades del orden de  $10^3$  y  $12^3$  Ohm-cm. Arriba de estos valores resulta improbable inducir daño por corrosión aún en presencia de iones cloruro, oxígeno y humedad.

El modelo más ampliamente usado para predecir la vida en servicio de estructuras en concreto es el que desarrollo Tuutti<sup>(12,24,25)</sup>, figura 1.1.11. Este estableció un nivel máximo de corrosión relacionado con la aparición de grietas y sugiere dividir la vida de las estructuras dentro de dos periodos: Iniciación y propagación.

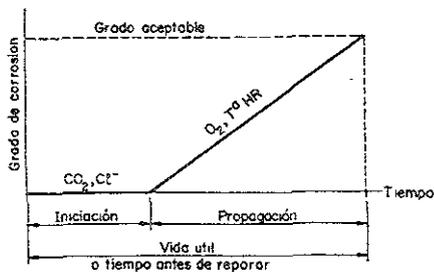


Figura 1.1.11. Modelo de vida útil<sup>(12,24)</sup>.

La longitud del periodo de iniciación puede estimarse a partir del tiempo requerido para que especies agresivas alcancen las superficies reforzadas y desencadenen la corrosión activa. Mientras que el periodo de propagación puede tomarse como el tiempo que transcurre hasta que la reparación llegue a ser obligatoria.

Se ha visto que en ausencia de cloruros, con excepción de aquellas condiciones que involucran temperatura (50°C) e inmersión completa, los valores

de  $i_{\text{corr}}$  siempre permanecen mas bajos que,  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , que indica la condición de estado pasivo, sin tomar en cuenta la temperatura y la HR.

Como resultado del efecto de la temperatura sobre la relación de equilibrio condensación/evaporación en la red de poros de concreto y aumento de temperatura en medios secos se tienen bajas velocidades de corrosión y por lo tanto, vida de estructuras en servicio mas prolongadas<sup>(25)</sup>

Bajo condiciones de corrosión activa y elevado suministro de electrolito, la ocurrencia de grietas en la cubierta de concreto depende de los cambios en el grado de saturación de los poros del concreto.

Para extender la vida en servicio de las estructuras de concreto ya existentes se han desarrollado diferentes métodos de protección, siendo la protección catódica (PC) uno de los más efectivos para detener el avance de la corrosión

A continuación se enlistan algunas de las posibles soluciones para proteger al acero de refuerzo en concreto, se han realizado trabajos con diferentes sistemas de protección como:

- Inhibidores de corrosión ( $\text{NO}_3^-$ , compuestos de arsénico o antimonio o mezcla de ambos)
- Acero galvanizado
- Acero recubierto de polímero epóxico
- Ánodo de zinc adhesivo iónico
- Corriente impresa
- Ánodo de zinc rociado térmicamente

En los últimos años los ánodos aplicados por proyección térmica han incrementado su uso, especialmente para operar en los sistemas de protección catódica de estructuras tales como puentes, muelles, columnas y superestructuras, como una alternativa de protección catódica del acero de refuerzo en concreto.

A continuación se describe la técnica de protección catódica y de proyección térmica empleadas para realizar este trabajo.

## 1.2. Protección Catódica.

El primero en usar la protección catódica (PC) fue Sir Humphry Davy, en 1824<sup>(27,29)</sup>. Casi 100 años después, R. J. Kuhn, con la experiencia ganada al controlar la corrosión de hierro en New Orleans, promovió el uso de la PC para el acero de las tuberías de transporte de gas. Esta tecnología fue adoptada rápidamente en la industria del gas y combustible, para proteger las tuberías de acero. Su efectividad se demostró, al satisfacer éstas el criterio de los  $-850$  mV vs CSE(Cu/CuSO<sub>4</sub>), desarrollado por Kuhn<sup>(28,29)</sup>

Como se mencionó anteriormente, 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>(30,31)</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 las 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.

Quando 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

### 1.2.1. 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>(32)</sup>, figura 1.2.1.

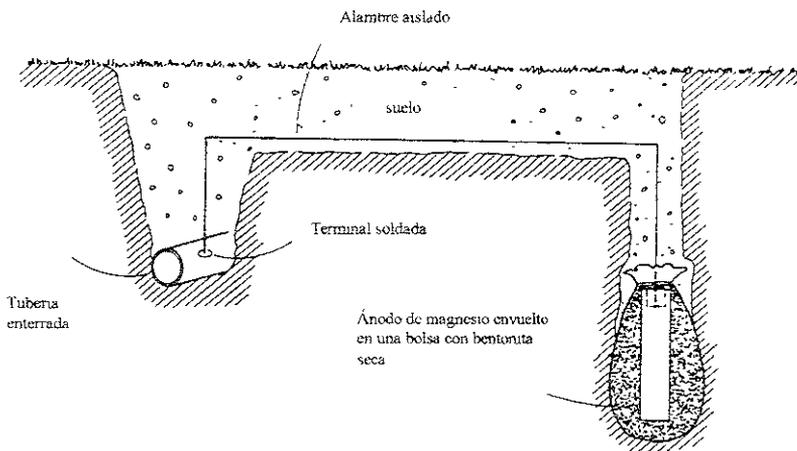


Figura 1.2.1. Sistema de protección catódica con ánodos de sacrificio, en este caso magnesio dentro de una bolsa porosa con bentonita seca como cama<sup>(32)</sup>.

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 a un contraelectrodo para cerrar el circuito, figura 1.2.2.

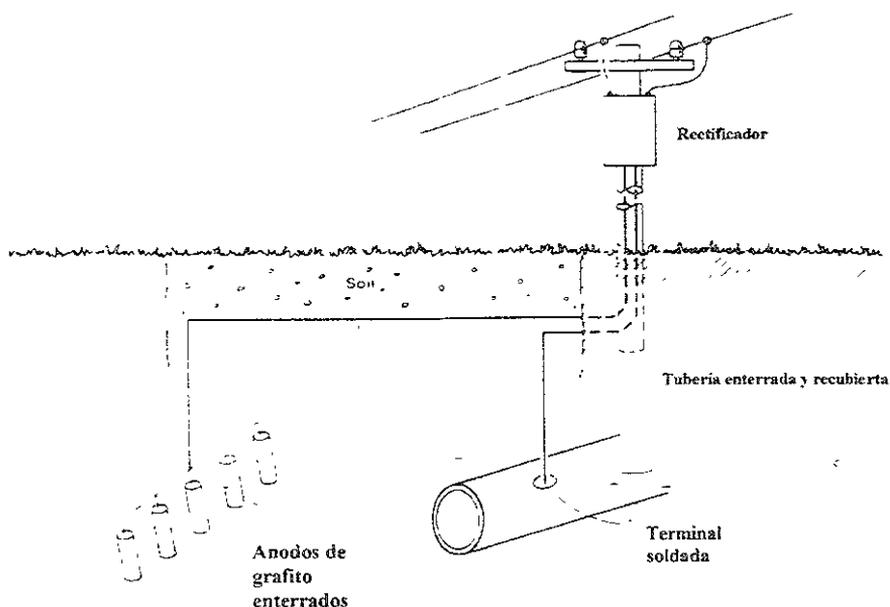


Figura 1.2.2 Sistema de protección catódica con corriente impresa con ánodos de grafito<sup>(32)</sup>

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 elevado en comparación con una simple conexión entre un ánodo y un cátodo.

La diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo está limitada, 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 a lo largo del cátodo. Estos voltajes elevados son útiles también en ambientes de baja conductividad, tales como agua 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, cuya concentración para que esto suceda es  $2 \times 10^{-7} \text{ mol H}^+/\text{cm}^3$  <sup>(33)</sup>

Los métodos de protección catódica mencionados anteriormente se pueden aplicar también al acero de refuerzo en concreto, como se observa en la figura

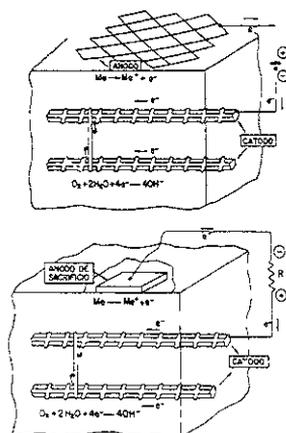


Figura 1.2.3. Representación esquemática de protección catódica en concreto por corriente impresa y ánodos galvánicos<sup>(1,2)</sup>.

### 1.2.2. Criterios para protección catódica<sup>(30,31)</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 V respecto al electrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> saturado
- Un desplazamiento del  $E_{CORR}$  de al menos 300 mV en dirección negativa, causado por la aplicación de la corriente de protección catódica
- Un desplazamiento del  $E_{CORR}$  de 100 mV en dirección negativa, determinado por la interrupción de la corriente y eliminando 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 1.2.4
- Una corriente neta protectora desde el electrolito sobre la superficie.

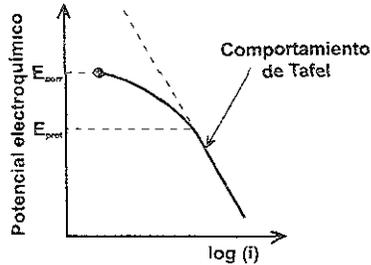


Figura 1.2.4. Muestra el criterio de Tafel en la curva E vs Log i.

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.

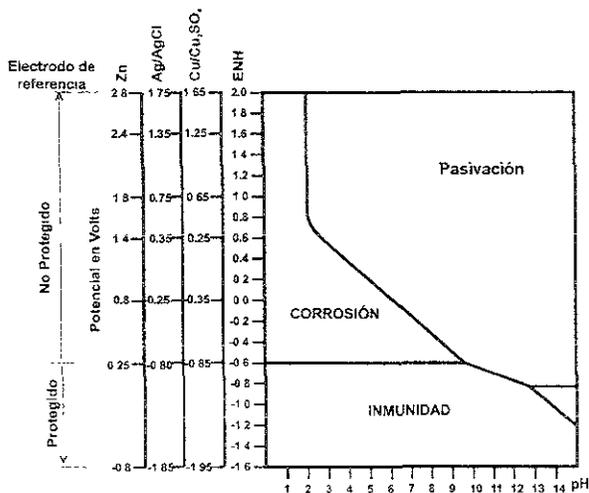


Figura 1.2.5. Diagrama de Pourbaix que representa la zona ideal de protección para el acero con el correspondiente potencial de protección de diferentes electrodos de referencia<sup>(31)</sup>.

De acuerdo con la norma ASTM 876-91, el criterio para determinar si una estructura presenta corrosión es el que se presenta en la tabla 1.2.1.

Tabla 1.2.1. Norma ASTM C 876-91. Probabilidad de corrosión<sup>(34)</sup>.

$E_{\text{corr}}$ vs ECS (mV)	Probabilidad de corrosión
> -120	10% no suceda
-120 a -270	Incierta
< -270	90% que suceda

**Bennett y Broomfield**<sup>(35)</sup> describen y analizan los criterios para realizar la protección catódica (PC). Estos criterios fueron desarrollados en la industria de la protección catódica en los suelos y fueron los primeros en aplicarse a las estructuras de refuerzo en concreto en los años 80. Este es uno de los criterios listados en "NACE RECOMMENDED STANDARD PRACTICE RP0290-90". La PC ha mostrado un control efectivo sobre la corrosión del acero en concreto, aunque existen desacuerdos con respecto a los criterios usados para ensayar y regular los sistemas de protección catódica. Los estudios experimentales tienen examinada la eficacia de criterios de PC. Los resultados son usados para sacar conclusiones con respecto a la validez de varios criterios y las recomendaciones son hechas con respecto a su aplicación.

#### Criterio de depolarización a 100mV.

Este criterio se investigó empíricamente, los autores aplicaron la teoría de interrupción de la corriente y recomiendan procedimientos para la medida del potencial instantáneo en off y para la duración del ensayo, investigando también los efectos de la temperatura, potencial estático, densidad del acero. Ellos recomiendan que el criterio de los 100 mV se incremente a 150mV de

depolarización, pero esta recomendación se basa ampliamente sobre consideraciones teóricas y no en datos experimentales.

### Criterio E-Log I.

Este criterio también se ha revisado críticamente, aunque los equipos de ensayos, procedimiento e interpretación estén bien descritos, solo con los efectos de variables tales como cubierta de concreto, temperatura y contenido de humedad puede tenerse certeza de la efectividad de este criterio.

Se ha observado que la densidad de corriente establecida por el ensayo E-Log I, es generalmente mas alto, que el que se requiere para alcanzar los 100 mV de polarización. Otro criterio sugiere alcanzar y mantener la polarización con potenciales específicos, tales como  $-700$  mV o  $-850$  mV vs electrodo Cu/CuSO<sub>4</sub>. La aplicación de tales criterios ha encontrado como resultado que hay un alto e innecesario requerimiento de corriente. Esto puede causar cierto daño prematuro del ánodo y de los alrededores del concreto.

Recomendaciones de Bennett y Broomfield.

- ♦ Para proteger catódicamente el refuerzo de concreto, una disminución en la polarización o el desplazamiento de 150 mV o más son necesarios en zonas anódicas donde se presenten las peores condiciones. El potencial instantáneo-off debe medirse entre 0.1 s y 1 s, después de interrumpir la corriente.
- ♦ El periodo de tiempo para la polarización que decae o el ensayo desarrollado, no debe ser mayor a 24 horas, pero grandes periodos de tiempo son aceptables y puede demostrarse que los cambios ambientales no provocan cambios significativos del potencial.

- ♦ Los criterios deben revisarse, particularmente aquellos que no requieren electrodos de referencia embebidos.

Martin<sup>(35,37)</sup> describe el desempeño de la malla de titanio como ánodo, en sistemas de ánodos inertes con mallas usado en “Jones Falls Expressway”. Se basa propiamente en tecnología que emplea la catálisis del óxido de un metal precioso, que previene el daño en los alrededores del concreto. El material de este ánodo permanece sin cambio en este periodo, con respecto a la forma, geometría y dimensiones

Como conclusión se puede decir que la malla tiene un sistema de fácil instalación. La ligereza y flexibilidad de la malla hace que se corte fácilmente con herramientas de mano, colocando justamente el material alrededor de sumideros, también puede doblarse o enrollarse sobre columnas u otros sitios irregulares

Tettamanti<sup>(38)</sup> describe como parte de la rehabilitación del Sydney Opera House, se describe la instalación de un ánodo de malla LIDA<sup>\*</sup>, en elementos precolados y para elementos ya existentes, una vez colocados estos ánodos, se recubrieron con concreto

Zhang y Hwang<sup>(39)</sup> encontraron un método “novedoso” para la protección catódica de la barra de acero en concreto, donde se protege galvánicamente sujetando un alambre de Zinc a lo largo de la barra, donde la autocorrosión y corrosión galvánica del alambre de zinc dependen de la relación agua/cemento, el tamaño de cátodo y el espesor de cubierta de concreto.

\* Lida Grid is a Tradename of Oronzio de Nora S.p.A. Lugano-Switzerland.

El potencial de todas las muestras alambradas durante el periodo total de ensayo fue al menos de  $-850$  mV. Esto indica que el acero de la barra alambrada fue suficientemente catódica para que el potencial permanezca en un rango en el cual el acero es termodinámicamente estable.

Los resultados demuestran que un alambre de zinc puede usarse para proteger galvánicamente la barra de acero de la corrosión. El área de protección esta limitada, por ciertos tamaños de barras, dependiendo de las condiciones del concreto.

**Hartman y Hiller<sup>(40)</sup>** describen un sistema de protección catódica del acero de refuerzo utilizando un ánodo de zinc y un adhesivo iónico conductor. Así como la instalación en el sur de Florida de ánodos en balcones y el monitoreo de estos, incluyendo la depolarización y el potencial instantáneo en off por 18 meses.

La protección catódica ha demostrado ser el método para detener (opuesto a retardar) la corrosión, cuando se aplica de forma adecuada. En el caso de condominios o balcones un sistema tan poderoso llega a ser impráctico, debido al control de numerosas de unidades, el cual debe ser constantemente monitoreado y ajustado. Los sistemas consisten de un ánodo de sacrificio de zinc unido a un conductor iónico adhesivo y aplicado sobre la superficie de una estructura de concreto que *han demostrado ser capaces de proporcionar protección a la barra embebida en concreto por mas de 18 meses*.

Las ecuaciones termodinámicas indican la reacción de oxidación del zinc, con una velocidad calculable, de 1 milésima de zinc por año a densidades de corriente de  $1.5 \text{ mA/ft}^2$ , típicas de la protección catódica galvánica.

**Kessler et al**<sup>(41)</sup>, describen un sistema de protección catódica experimentando con un ánodo en forma de placa con un gel iónico conductor. Se instaló para proteger un acero de refuerzo aislado eléctricamente, en un puente localizado en un ambiente extremadamente corrosivo. El sistema proporcionó corriente catódica para aproximadamente  $0.8 \text{ m}^2$

El promedio inicial de corriente fue de 8.9 mA en un rango de 6.9-10 mA, el promedio de la densidad de corriente fue de  $10.8 \text{ mA/m}^2$ , calculado con la superficie total a proteger de las barras, asumiendo, que la existencia de caminos conductores dentro del recubrimiento facilitan el flujo de corriente.

En este trabajo concluyen que los sistemas de protección catódica de Zinc-hidrogeel se han desempeñado satisfactoriamente durante el periodo evaluado, las mediciones de potencial instantáneo en off y los ensayos de depolarización muestran que el sistema depolarizado excede 100 mV, criterio conocido que establece la protección catódica.

**Kessler et al**<sup>(42)</sup>, reportan un sistema de protección catódica con ánodos de magnesio. El sistema se instaló para abatir el desarrollo de la corrosión de las barras expuestas al suelo y agua. Los sistemas han estado en servicio por un periodo de 5 meses y presentan un excelente desempeño.

En el caso de corrosión de constituyentes estructurales tales como tanques enterrados y sobre tierra, puentes, tuberías enterradas y otros componentes de infraestructura de seguridad pública, son de significativa justificación establecer programas eficientes de control de corrosión. Durante décadas recientes la PC ha sido empleada satisfactoriamente para mitigar la corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto<sup>(43)</sup>.

Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones de estructuras de concreto han sido aplicadas sobre cubiertas de puentes y subestructuras, tales como balcones y estacionamientos. Las aplicaciones a tubos de concreto enterrado y tanques también han sido reportados antes y después de 1955<sup>(44)</sup>.

**Hart<sup>(45)</sup>**. comenta que la PC, actualmente se conoce como la metodología con la cual se extiende la vida en servicio y se controla continuamente la corrosión del acero de refuerzo en concreto contaminado con cloruro.

La mayor parte de estudios previos y experiencias relacionadas a esta técnica de mitigación esta enfocada a la ICCP, debido a la alta resistividad del electrolito (agua de los poros) y elevada conducción de voltajes.

**Whiting et al<sup>(46)</sup>**. realizaron investigaciones en experimentos donde simulaban concreto, con arena salada y resistividades controladas, 23, 100, 260 Ohm-m. Para evaluar diferentes materiales como posibles candidatos a ánodos de protección del acero en concreto. Los materiales seleccionados son

- ◆ Chatarra de zinc.
- ◆ Zinc de alto grado especial .
- ◆ Magnesio AZ31B
- ◆ Galvalum I
- ◆ Galvalum III
- ◆ Malla Al-5005

**Sagues y Powers**<sup>(47)</sup>. tienen resultados de una serie de experimentos realizados sobre bloques de concreto, contaminados con cloruro, que fueron polarizados catódicamente usando un ánodo de zinc aplicado por arco eléctrico y expuesto a H R constante de 25,60, 85%

### 1.2.3. Material de los ánodos<sup>(31)</sup>

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.

### 1.2.4. Ánodos de sacrificio<sup>(31)</sup>.

Los ánodos de sacrificio comerciales incluyen aleaciones de magnesio, zinc y aluminio. Ánodos de magnesio son ánodos de sacrificio que se especifican rutinariamente 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.

**Whiting et al**<sup>(48)</sup>. evaluaron una serie de materiales que han sido usados como ánodos de sacrificio, estos incluían Aluminio, Magnesio, Zinc y aleaciones de estos. Los ánodos de Al y Zn mostraron ser los mas adecuados para aplicarlos en los sistemas de PC de acero de refuerzo en concreto (puentes y cubiertas de puentes)

**Funahashi**<sup>(49)</sup>. argumenta que el potencial del acero embebido en concreto proporciona información acerca de la termodinámica de corrosión. Sin embargo,

los potenciales medidos con un electrodo de referencia colocado en la superficie del concreto, puede dar información errónea de la condición superficial del acero. Estos errores pueden estar incluidos en las medidas, asociados a la caída óhmica y a la polarización de sitios catódicos, resultado del flujo de corriente de corrosión.

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

Los recubrimientos aplicados por proyección térmica tienen un número importante de aplicaciones en diferentes industrias (Química, Petrolera, Eléctrica, Nuclear, etc.). El propósito principal de la protección por medio de recubrimientos es alterar las características de la superficie de un componente de manera que resistan ambientes corrosivos, abrasión, erosión, entre otros. Los recubrimientos pueden aplicarse por diferentes métodos, debido a que las propiedades de éstos difieren apreciablemente de las del metal base, el conocimiento de sus propiedades es muy importante cuando se selecciona un recubrimiento para un uso específico. En esta parte se describen las características de los recubrimientos aplicados por proyección térmica, los factores que afectan su desempeño y las principales técnicas de aplicación.

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.

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 semi-fundido 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.

### 1.3.1. Proceso de desarrollo de un recubrimiento

Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica pueden ser aplicados por varios sistemas <sup>(50,51)</sup>.

- Combustión convencional (rociado por flama de polvos y alambre)
- 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 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.

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

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

La microrugosidad de la superficie del sustrato, obtenida por chorreado (granallado) con materiales abrasivos, es crítica para una adhesión adecuada del recubrimiento<sup>(52)</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>(53)</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.

### **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>(52)</sup>. Esto puede ocasionar

el desprendimiento del recubrimiento 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. 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 y en su lugar se pueden obtener estructuras amorfas con propiedades completamente diferentes de su contraparte cristalina<sup>(54)</sup>. Estas estructuras metaestables se pueden convertir a formas más estables durante el servicio. Otra posible fuente de heterogeneidades en el recubrimiento son las diferencias en composición química del material de alimentación.

### **1.3.3. Variables determinantes del proceso.**

#### **1.3.3.1. 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 1.2.1.

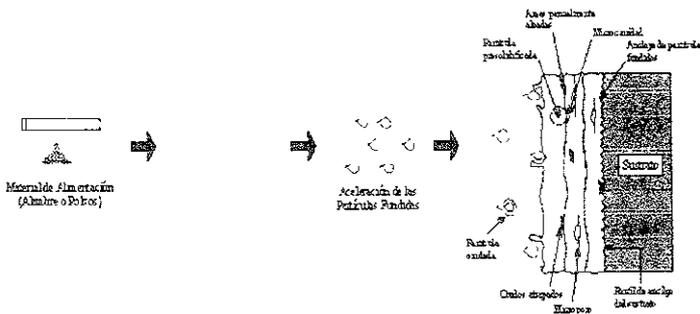


Figura 1.2.1. Proceso de proyección térmica y formación de un recubrimiento<sup>(51)</sup>

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>(50,65)</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>(54)</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<sup>(64)</sup>. 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>(51)</sup>.

#### **Otras variables.**

##### **Angulo 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.

#### **1.3.4. Uso de ánodos de zinc como recubrimientos.**

La aplicación de zinc por rociado térmico sobre el concreto se encuentra descrita en la literatura especializada.

**Hoicomb y Boyer<sup>(55)</sup>** comentan respecto a los métodos para frenar la corrosión, el estado de Oregon ha empleado recubrimientos de zinc aplicados por arco eléctrico (proyección térmica), que funcionan como ánodos en los sistemas de protección catódica por corriente impresa, sobre las partes dañadas por corrosión en puentes costeros.

En los sistemas de ICCP, los recubrimientos de zinc sobre la superficie del concreto funcionan como ánodos que protegen al acero embebido. Los estudios acelerados obtenidos en laboratorio en el centro de investigación Oregon-Albany, predicen la vida de un ánodo en servicio de 27 años, basándose solo en resistencias de enlace concreto/Zn de larga duración.

En California se tiene experiencia documentada de la vida en servicio de ánodos de zinc de más de 11 años. Ambos estudios indican un sustancial ahorro en los costos del proyecto, comparado con el reemplazamiento de la sección de un puente. Si se realizara el reemplazamiento de las zonas rociadas térmicamente por arco eléctrico de 3 puentes de Oregon, se estima que el costo sería de \$57 MM, mientras que para los 4 proyectos de ICCP, el costo de aquellos puentes es de \$20 MM.

Los ánodos son una capa eléctricamente conductora aplicada sobre concreto por rociado térmico en zonas donde el acero debe estar protegido, se aplicaron aproximadamente 20 mil (0.51 mm) de zinc sobre estos tres puentes de Oregon.

**Brousseau y Baldock**<sup>(56)</sup> describen la salida de corriente de dos recubrimientos metálicos monitoreados bajo condiciones bien definidas. Los experimentos se realizaron con dos humedades relativas. El desempeño de una aleación Zn-Al 78/20 fue igual o ligeramente superior que los recubrimientos de Zn puro, una aleación muy parecida<sup>(63)</sup> 85% Zn -15% Al, se ha aplicado en varios estados de U.S.A. Los recubrimientos de Zinc se han implementado satisfactoriamente como ánodos de corriente impresa, en Oregon, California y Ontario. El Departamento de Transporte de Florida ha comenzado a usar zinc

metalizado como ánodo de sacrificio en estructuras marinas. Recientemente se ha realizado un metalizado mas reactivo hecho con Al-Zn-In,

La parte superior de la probeta fue "sandblasteada" con arena sílica, No. 40 y aire seco, pocos días después de que fue curado por 28 días a HR 100%. el área metalizada de cada muestra fue de 236 cm<sup>2</sup> (36.59 in<sup>2</sup>). De estos estudios se puede concluir que:

- La PC galvánica por ánodos metalizados, proporciona la corriente suficiente, para prevenir la corrosión del acero de refuerzo, por un mínimo de 2 años en ambientes húmedos o donde ocasionalmente este húmedo el recubrimiento.
- Comparando con un metalizado hecho de zinc puro, la aleación de Zn-Al (78:22) tiene una resistencia de enlace similar, una FEM alta, una corriente y nivel de polarización catódicos para el acero de refuerzo.

**Brousseau et al<sup>(57)</sup>**. describen factores que afectan la adhesión del zinc en el metalizado de concreto y métodos para mejorar esta adhesión

Para que el zinc se desempeñe adecuadamente como ánodo. este debe quedar adherido a la superficie estructural del concreto. Se necesita inicialmente una alta adhesión, porque la resistencia de enlace de cualquier ánodo normalmente disminuirá con el tiempo debido a la reacción anódica que se presenta en la intercara recubrimiento/concreto durante la aplicación de la PC.

El metalizado se hizo usando un sistema de proyección automatizado con arco eléctrico, se empleo aire a presión 90Psi (620Kpa), una corriente de 300 A y 26 V y una distancia de aplicación de 6" (15cm). La proyección con flama, se realizó usando acetileno a 15 Psi (103 Kpa) y aire a 65 Psi(448 Kpa)

La superficie de concreto, fue "sandblastada" con arena sílica del # 40 y sopleteada con aire, para remover cualquier polvo previo al metalizado.

Como resultado del experimento encontraron que la adhesión del zinc aplicado con arco eléctrico se incrementa cuando la temperatura de la superficie del concreto aumenta, antes de aplicar el zinc. Así, la aplicación de zinc por arco deberá realizarse en verano o calentando previamente.

La diferencia en resistencia de enlace se puede contabilizar solo por los beneficios térmicos, que ocurren cuando la superficie se calienta, previamente al metalizado. Se piensa que la superficie caliente permite al zinc penetrar hacia el interior del concreto antes de que este solidifique, creando así un enlace mecánico superior. Aunque la calidad del concreto aparentemente será un factor limitante en la adhesión

Las resistencias de enlaces mas altas se obtuvieron con proyección térmica por flama que con arco eléctrico. Una posible explicación para este resultado es que el proceso de proyección con flama produce relativamente mas calor para la cantidad de metal proyectado y por lo tanto, mantiene caliente la superficie durante el proceso de metalizado.

**Brousseau et al**<sup>(57)</sup>. concluyen que para maximizar la resistencia de enlace de recubrimientos de zinc empleados para metalizar el concreto, el concreto deberá estar seco, caliente y "sandblastear" sin exponer demasiado al agregado

El espesor de zinc debe ser minimizado y el espesor total del recubrimiento de zinc no debe ser excesivo

**Covino et al<sup>(58)</sup>**. determinaron el efecto de envejecimiento electroquímico sobre un gran zona rociada con zinc por arco eléctrico. El estudio se enfocó sobre la influencia de la carga total y la preparación de superficie sobre el enlace o adhesión Zinc/concreto. La mitad de las muestras precalentadas tienen una resistencia de enlace inicial de 80% más elevado que las muestras sin calentar.

La resistencia de enlace concreto/zinc, se incremento más de 0.91 por el precalentamiento previo al rociado con arco. Esta ventaja de calentamiento es consistente con los resultados obtenidos por **Brousseau<sup>(57)</sup> et al.**

La disolución de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  de recubrimiento proporciona suficientes iones de Zn, que cuando actúan en periodos de mojado y secado se asocian a la mineralización secundaria, que forma una capa adherente entre el zinc y el concreto.

**Covino et al<sup>(58)</sup>**. concluyeron que la resistencia de enlace del Zn aplicado por arco eléctrico para bloques de concreto precalentado fue 80% más alta que para los bloques sin calentar. Aquí no fue significativa la diferencia entre la resistencia de enlace sin calentar y precalentado para largos tiempos de envejecimiento electroquímico

La falla del recubrimiento de zinc fue principalmente cohesivo (delaminación) junto a la capa delgada de pasta de cemento en la intercara Zn/Concreto

**Covino et al<sup>(59)</sup>**. describen como los ánodos proyectados térmicamente son empleados en sistemas de protección catódica ya sea galvánica o corriente impresa y aplicada a estructuras de refuerzo en concreto. El centro de investigación de Albany, en colaboración con el Departamento de Transporte de Oregon han

estudiado el efecto del envejecimiento electroquímico sobre la resistencia de enlace entre el ánodo de zinc y el concreto para sistemas de PC en puentes.

Los cambios en la resistencia de enlace y otras propiedades del ánodo pueden explicarse por la química de la intercara Zn/Concreto. La química de la intercara Zn/concreto en estudios de envejecimiento electroquímico, se compara con la de otros puentes protegidos con ánodos de zinc proyectados térmicamente, los cuales han estado en servicio de 5-10 años usando ambos sistemas de protección catódica: galvánica y de corriente impresa.

Los ánodos de zinc se proyectaron térmicamente sobre muestras de concreto de laboratorio, las muestras fueron de corazones de puentes y corazones de puente con barras de acero galvanizadas, para el estudio de la química interfacial.

Los ánodos de zinc sobre concreto calentado y sin calentar se les estima un tiempo de vida de 27 años aproximadamente, a densidades de corriente de 0.0022 A/m<sup>2</sup>.

Los estudios de laboratorio demostraron que como resultado del envejecimiento electroquímico, el precalentado previo al metalizado con zinc no tiene efecto sobre la composición de la intercara concreto/zinc.

**Brousseau et al.<sup>(60)</sup>** mencionan que la remoción de sales contaminantes del concreto, parches y la aplicación de membranas impermeables son algunos de los tratamientos que solos o en combinación se han usado tradicionalmente para rehabilitar infraestructura dañada por corrosión

La protección catódica usando recubrimientos como ánodos de zinc metalizados está considerada como una posible alternativa de rehabilitación Para

investigar esto, siete columnas de concreto reforzado de un puente de Montreal se metalizaron con zinc. Los ánodos de zinc han liberado niveles adecuados de protección catódica por más de 24 meses. Aunque inicialmente la corriente proporcionada por el metalizado de zinc disminuye y esta aparentemente se estabiliza a un nivel aceptable.

**Whiting y Stark**<sup>(61)</sup> evaluaron el desempeño de dos tipos de sistema de ánodos de sacrificio sobre el refuerzo de una cubierta de un puente de concreto. El primero consiste de una barra comercial de zinc colocada en los surcos cortados dentro de la cubierta del puente a intervalos regulares, usando como "backfill" un material de cemento portland poroso. El segundo sistema consiste de placas de ánodos de zinc perforado sobre una cama de mortero poroso similar.

La PC también convierte el oxígeno disuelto a iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), esto favorece la repasivación del acero y por lo tanto mitiga la corrosión.

**Funahashi et al**<sup>(62)</sup> indican que para mejorar los sistemas de protección catódica con ánodos de zinc aplicados por proyección térmica, la Federal Highway Administration<sup>(63)</sup>, ha promovido un programa, para desarrollar una nueva aleación de aluminio para emplear como ánodo de sacrificio y proteger catódicamente estructuras de concreto preesforzadas.

Datos de campo indican que la protección catódica proporcionada por el ánodo de zinc disminuye con el tiempo, esta tendencia es más notable en concreto seco.

---

---

#### 1.4. Agentes humectantes

Si se encontrara una técnica que aumentara el flujo de corriente de la PC, particularmente en ambientes secos, el número de lugares donde son usados sistemas simples de PC galvánica para el control de la corrosión, estos aumentarían grandemente. El resultado en la reducción de costos de instalación, monitoreo y mantenimiento aumentarían la aceptación y utilización de la PC de estructuras de concreto reforzado.

**Brousseau y Baldock**<sup>(56)</sup>. describen que la PC galvánica por ánodos metalizados proporciona la corriente suficiente para prevenir la corrosión del acero de refuerzo, por un mínimo de 2 años en ambientes húmedos o donde ocasionalmente este húmedo el recubrimiento.

**Sagues y Powers**<sup>(66)</sup>. aplicaron por un tiempo breve una toalla de papel húmeda a los recubrimientos y se observó un incremento en la corriente, a esta le tomó 48 horas para que la corriente galvánica generada por el metalizado de zinc disminuyera.

El concreto seco explica la disminución en el flujo de corriente galvánica. La baja pero consistente disminución se asocia a la formación de productos de oxidación del Zinc en la intercara ánodo/concreto, estos productos impiden además el flujo de corriente electrolítica a través de los poros del concreto. normalmente llenos de solución.

**Bennett**<sup>(67)</sup>. describe el estudio de 13 reactivos químicos por su habilidad de mejorar o aumentar la corriente galvánica. La corriente galvánica liberada por el ánodo de zinc metalizado sobre concreto disminuye rápidamente a bajas humedades relativas, a valores que probablemente no se acepten dentro del

.....  
.....  
criterio de PC, pero esto puede ser restaurado fácilmente, mojando directamente el ánodo.

Tales químicos, cuando se agregan a la superficie exterior del ánodo, se transportan fácilmente por capilaridad hacia la intercara ánodo/concreto, donde ayudan a mantener conductora la intercara y la actividad electroquímica del zinc.

La baja resistividad del zinc (alrededor de  $10^6$  veces más conductor que los recubrimientos base carbón), permite una distribución de corriente uniforme para la PC y simplifica los requerimientos de distribución de corriente. También el potencial negativo del zinc permite que funcione sin la necesidad de corriente impresa.

La experiencia muestra que el metalizado de zinc libera una corriente protectora relativamente grande cuando se conecta por primera vez al acero, pero la corriente disminuye significativamente con el tiempo. La cantidad de corriente depende de factores como

1. Resistividad de concreto.
2. Calidad y composición del concreto.
3. Contaminación de cloruros
4. Temperatura
5. Profundidad de cubierta.
6. Frecuencia de mojado.

Algunos estudios muestran que el desempeño del ánodo probablemente no sea el adecuado a menos que esté sometido a periodos de mojado.

**Bennett<sup>(67)</sup>**, reporta experimentos con bloques de 30.5\*22.9\*5.1 cm, que se colocaron en una cámara donde la humedad se mantuvo entre 55 y 60 %, la

temperatura se mantuvo en  $20 \pm 2$  °C, la conexión eléctrica entre zinc y acero se hizo con una resistencia de  $10 \Omega$ , cada bloque se "pinto", con una solución de 300 g/l de un reactivo químico, para aumentar el desempeño del recubrimiento

Después de 60 días los especímenes se colocaron en una cámara cuya humedad relativa fue de 80%, donde se observó un aumento de la corriente de 2.7 y  $10 \text{ mA/m}^2$ .

Los reactivos químicos fueron seleccionados por su eficiencia como humectantes (químicos que son deliquescentes o higroscópicos o ambos), los químicos base litio y potasio fueron investigados y resultó que generalmente son deliquescentes. Además, los químicos base litio se seleccionaron por su habilidad de inhibir la reacción álcali-sílice (ASR).

Tabla reactivos químicos que se emplean como agentes humectantes<sup>(67)</sup>.

Reactivo químico	Desempeño	Corriente
LiBr	Excepcional	10- 20
$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Bueno	5-10
$\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Bueno	5-10
NaCl	Bueno	5-10
$\text{CaCl}_2$	Bueno	5-10
$\text{LiNO}_3$	Bueno	1-2
Glicerol	Bajo	1-2
Etilenglicol	Bajo	1-2
$\text{K}_3\text{PO}_4$	Bajo	1-2
$\text{K}_2\text{CO}_3^*$	Bajo	1-2
$\text{KNO}_3^*$	Bajo	1-2
$\text{LiOH}^*$	Bajo	1-2
$\text{K}_2\text{BO}_3^*$	Bajo	1-2

\* Datos de estudios previos realizados en 1997.

La eficiencia del tiempo de vida de este tratamiento ha demostrado que estos experimentos son acelerados, esta es la razón por la cual se cree que el tratamiento será duradero. Sin embargo, los aniones son atraídos hacia la superficie del ánodo (por migración electroquímica), impidiendo así la difusión lejos de la intercara ánodo/ concreto

El uso de reactivos químicos como  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ , pueden destruir la película pasiva protectora que se forma sobre el acero en concreto. Nuevamente puede suponerse que la electromigración mantendrá a estos aniones en la vecindad de la intercara ánodo/concreto y lejos del acero del refuerzo, pero esta suposición se tiene que demostrar.

### Mitigación de la reacción álcali-silice (ASR).

Esta reacción se refiere a un fenómeno complejo que puede causar agrietamiento y deterioro del concreto. ASR, se refiere a la reacción química que toma lugar entre los álcalis presentes en las soluciones de los poros de la pasta de cemento y ciertos tipos de agregados usados en el concreto.

Se ha reportado que la presencia de iones litio en el concreto inhibirán la expansión debida a ASR, esto sugiere que el producto, silicato de litio, de la reacción no tiene capacidad de expandirse, como los silicatos de sodio y potasio.

Se ha demostrado que los compuestos de litio mezclados en concreto fresco, como un aditivo, pueden prevenir el daño que ocurrirá por ASR. También se ha mostrado que los iones litio pueden ser inyectados al concreto durante la extracción de cloruros, y que estos previenen o inhiben el daño por ASR<sup>(69)</sup>. La efectividad de los químicos base litio en este estudio incrementan la posibilidad de que esta técnica sea usada para mitigar problemas existentes de ASR, esto es posible una vez que se han inyectado iones litio cerca del cátodo y dentro del concreto.

Se ha concluido que

- Los reactivos químicos mas efectivos fueron  $\text{LiBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , estos químicos aumentan la corriente por

factores de 2 a 10, dependiendo de la humedad relativa y de la contaminación de cloruros.

- El uso de químicos base litio junto con ánodos de zinc metalizados, son propuestos para mitigar problemas debidos a la reacción álcali – sílice (ASR)
- Esta técnica probablemente sirva para ampliar el número de estructuras que pueden ser protegidas con un sistema simple de PC por ánodos galvánicos metalizados

**Covino et al<sup>(69)</sup>** estudiaron algunos agentes humectantes (los agentes humectantes son sustancias que promueven la retención de humedad) para determinar su desempeño y extender la vida en servicio de ánodos envejecidos en sistemas de ICCP y GPC, PC con corriente impresa y ánodos galvánicos respectivamente, para estructuras de concreto.

Aplicaron acetato de litio, nitrato de litio y bromuro de litio a bloques de concreto cubiertos con zinc proyectado térmicamente, antes de conectar la PC para ambos sistemas. Todos los humectantes alteraron el comportamiento de los ánodos de zinc, el nitrato de litio fue el reactivo más efectivo para los ánodos de ICCP y el bromuro de litio, el que benefició más los ánodos galvánicos. Algunos estudios en laboratorio<sup>(70)</sup> y en campo muestran que la humedad en la intercara zn/concreto disminuye el voltaje en sistemas ICCP y en ánodos galvánicos se incrementa la corriente, además la humedad ayuda a la redistribución de los productos de disolución del ánodo dentro del concreto. La formación de productos en la intercara, como óxidos de zinc, hidróxidos y cloruros, eventualmente causan delaminación y la falla del ánodo de zinc

Una premisa del estudio aquí reportado, es que un incremento en la humedad de la intercara Zn/concreto, no solo puede ayudar al ánodo a que funcione más eficientemente, sino también a extender provechosamente la vida en servicio de ánodos nuevos y de ánodos ya existentes.

El método seleccionado para incrementar la cantidad de humedad en la intercara Zn/concreto fue aplicar reactivos químicos, conocidos como humectantes del ánodo de zinc. Como se mencionó anteriormente, un humectante es una sustancia que *promueve la retención de humedad*.

**Covino et al<sup>(69)</sup>** trabajaron sobre bloques de concreto de dimensiones 23\*33\*5 cm, una relación agua cemento de  $W/C = 0.48$ , agregando  $3\text{Kg/m}^3$  de NaCl, el espesor del zinc fue de 0.38 mm.

El humectante empleado se seleccionó con base en un estudio previo<sup>(2)</sup>. Las soluciones de estos químicos se prepararon con 300 g/l. las tres soluciones se aplicaron con brocha a los bloques nuevos y a los envejecidos, con dos aplicaciones, en dos diferentes días, la cantidad de humectante aproximadamente fue de  $86\text{g/m}^2$ . Algunos humectantes tienden a hacer mejor trabajo, minimizando el aumento de resistencia. Las sales de litio fueron muy efectivas, con el nitrato de litio se mantuvo la resistencia de los bloques tan baja como fue posible. Los bloques tratados con el acetato de potasio, tuvieron una resistencia más alta, que lo bloques tratados con sales de litio.

### **Estudios en sistemas galvánicos.**

En los sistemas de ánodos proyectados térmicamente, están conectados típicamente el zinc y el acero. La cantidad de corriente en este sistema está determinada por factores como

- Tipo de ánodo, tipo de cátodo
- Relación de área ánodo-cátodo.
- Química interfacial.

Generalmente estos no son controlables ya que los sistemas de PC galvánica comienzan a fallar cuando el ánodo deja de producir corriente suficiente (pasivación del ánodo), para proteger la varilla o cuando éste se delamina. La densidad de corriente para el bloque tratado con agente humectante, estuvo por arriba de  $15 \text{ mA/m}^2$ . El desempeño del ánodo después de 120 días de operación con agentes humectantes en PC galvánica es  $\text{LiBr} > \text{control} > \text{LiNO}_3 > \text{acetato de potasio}$ . Resultados previos<sup>(67)</sup>, muestran mucha similitud.  $\text{LiBr} > \text{LiNO}_3 > \text{acetato de potasio} > \text{control}$ , en humedades de 55 y 80 %. Los resultados obtenidos en este estudio permitieron concluir que

- Los humectantes mejoran el desempeño de ánodos de Zinc nuevos y envejecidos, empleados en sistemas de ICCP y GCP.
- El LiBr fue el humectante que mejor desempeño tuvo en sistemas GCP y el  $\text{LiNO}_3$ , en sistemas de ICCP. El acetato de potasio tuvo un desempeño pobre.
- Los bloques tratados con agentes humectantes y control tuvieron en ambos sistemas ICCP y GCP, un mejor desempeño a altas HR que a bajas HR

Covino et al<sup>(71)</sup>, describen a los humectantes como sustancias que promueven la retención de humedad. Aplicaron estos a nuevos y a viejos ánodos de zinc, con el fin de mejorar el desempeño de sistemas de PC. Ánodos para

.....  
.....  
acero de refuerzo en concreto fueron tratados con soluciones de reactivos humectantes como el LiBr y el LiNO<sub>3</sub>

Los ánodos esparcidos térmicamente, como el zinc, tienen la ventaja de proporcionar una distribución de corriente uniforme y así proteger la varilla. Los ensayos de laboratorio y de campo muestran que la humedad aplicada a los ánodos disminuye el voltaje en sistemas ICCP y en sistemas GCP aumentan la corriente y ayudan a la redistribución de los productos de disolución del ánodo dentro del concreto.

Los resultados de un primer estudio indican que los agentes humectantes pueden causar efectos negativos o positivos sobre el desempeño de ánodos de zinc proyectados térmicamente.

# Capítulo 2

## 2. Técnica experimental.

### 2.1. Introducción<sup>(74)</sup>.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) está catalogada como una técnica poderosa para la investigación de sistemas electroquímicos y de corrosión. La potencialidad de la técnica EIS se debe al hecho, que es esencialmente una técnica en estado estable, 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 amplio intervalo 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.

#### 2.1.2 Concepto de impedancia<sup>(75,76,77,78,79)</sup>.

Las intercaras 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.

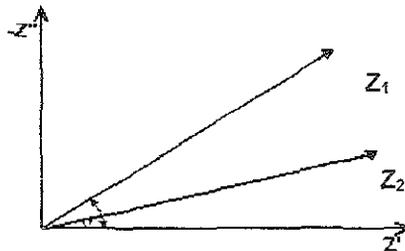


Figura 2.2.1. Diagrama de Argand que muestra los vectores de impedancia  $Z_1$  y  $Z_2$ .

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 una resistencia pura. Esta no sólo tiene magnitud sino también dirección - ángulo de fase. El uso de la técnica de impedancia electroquímica para determinar la resistencia a la transferencia de carga de un metal en un sistema determinado es una ventaja muy importante, ya que la  $R_{ct}$ , puede ser tomada como la  $R_p$ , para determinar velocidades de corrosión.

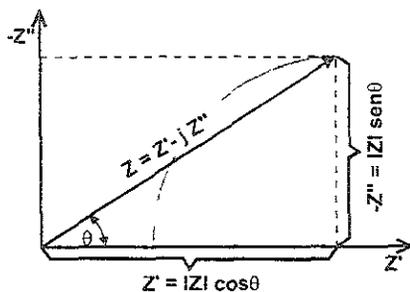


Figura 2.2.2. Diagrama de Nyquist

### 2.1.3. 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>(75,79)</sup>, y se ha encontrado que tiene aplicación en algunos sistemas electroquímicos, figura 2.2.3.

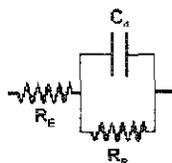


Figura 2.2.3 Circuito equivalente simple tipo Randles

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>(75)</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.

---

Donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes anódica y catódica (V/dec) respectivamente,  $R_p$  (Ohms) es la resistencia a la polarización e  $i_{corr}$  (A) es la corriente de corrosión.

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

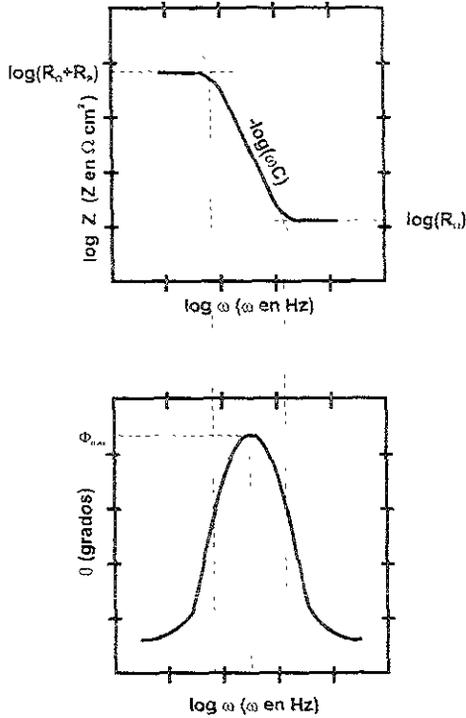


Figura 2.2.4. Diagrama de Bode para el circuito equivalente mostrado en la figura 2.2.3.

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 más el valor de la resistencia a la polarización del electrodo

## 2.2. TRANSFORMADA DE KRAMERS - KRONIG.

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>(74, 80, 82)</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 reflejará cualquier otra propiedad física o condición del sistema. Estas transformadas han sido empleadas en el análisis de circuitos eléctricos<sup>(74)</sup>, pero sólo raramente en el caso de sistemas electroquímicos<sup>(74)</sup>.

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

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

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

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

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

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, más 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>(74)</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 está 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.

### 3.Desarrollo experimental

#### 3.1. Materiales.

Se emplearon seis probetas de concreto con más de 3 años de estar expuestas al ambiente del laboratorio de corrosión. Estas probetas de concreto se fabricaron con una relación agua/cemento de 0.45 como marca el manual (ACI 211.1). Las probetas eran 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.

Tabla 3.1. Dimensiones de las probetas de concreto

No. Probeta	$\Phi$ concreto	H concreto	$\Phi$ varilla	H varilla	W/C
1	7.1	8.5	1.27	13.5	0.45
2	7.1	8.5	1.27	13.5	0.45
3	7.1	8.5	1.27	13.5	0.45
4	7.1	8.5	1.27	13.5	0.45
5	7.1	8.5	1.27	13.5	0.45
6	7.1	8.5	1.27	13.5	0.45

$\Phi$  = diámetro y H altura

Se empleó polvo de zinc alta pureza con número de malla 200 - 325 (74 micrones), para el equipo de rociado térmico o proyección térmica.

Resistencias de 100  $\Omega$ , y sales de LiCl, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KCl para crear las soluciones de HR constante<sup>(84)</sup>, solución de LiBr, como agente humectante

3 Higrómetros marca ACME

Tabla 3.2. Tabla de materiales empleados.

Material	Propiedades
Polvo de Zinc 100 % Puro	No. Malla 200- 325. (74- $\mu$ m)
3 Resistencias	100 $\Omega$
3 Reactivos para HR	LiCl, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , KCl
1 Agente humectante	LiBr
3 Higrómetros	0 -100 HR, 0 - 50 °C
3 Recipientes de plástico	20 cm de $\Phi$ * 25 cm de H
3 Barras de Acero inoxidable	316 L

### 3.2. Equipo.

#### 3.2.1. Equipo de metalizado.

El equipo que se empleó para realizar el rociado térmico fue: Cámara para realizar el “sand-blasting” (preparación de superficie), con granalla METCOLITE (arena sílica cubierta con un endurecedor).

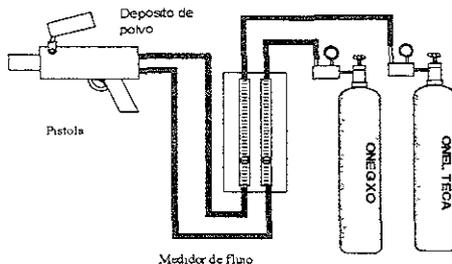


Figura 3.1. Sistema de rociado térmico para metales en polvos.

Sistema por flama alimentado con polvos (Tanques de oxígeno y acetileno, medidor de flujo, pistola para rociado térmico marca METCO). Modelo 5P-II.

El equipo que se utilizó para realizar las medidas de impedancia fue de la marca **Solartron Analytical 1287 Electrochemical Interface/1285 Potentiostat**, conectado a una computadora y con su respectivo software de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

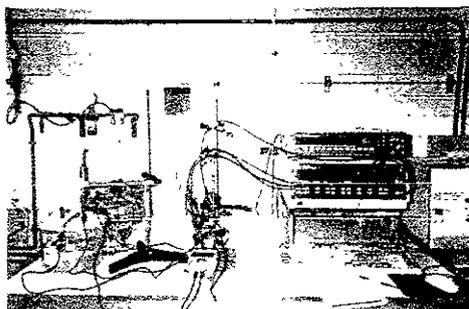


Figura 3.2. Representación del equipo de impedancia conectado a la computadora y sus terminales.

Tabla 3.3. Equipo empleado en la experimentación

Equipo	Propiedades
Cámara de "sand-blasting"	Madera 2*1*1 m
Arena o granalla METCOLITE	Recubierta con endurecedor
Pistola METCO	Modelo 5P-II (Alimentada con polvo)
Tanques	Oxígeno y Acetileno
Medidor de flujo	METCO p/ Pistola 5P-II
Solartron	1287 EI/1285 P
Multímetro	Marca HP Alta impedancia
Electrodo de referencia	Calomel (Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (KCl))
Conexiones	Alambre de cobre punta caimán

### 3.3. Experimentación.

Antes de rociar térmicamente el zinc sobre las probetas de concreto se midió el potencial de la varilla, para posteriormente realizar una preparación de superficie mediante el "sand-blasting" que consiste en proyectar granalla o arena a presión sobre la probeta para crear una superficie rugosa de anclaje para que el recubrimiento se adhiera sobre esta. En este caso se le dio una preparación de superficie como la 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 rociado, 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 equipo giratorio, para facilitar la aplicación, ya que la probeta, por su tamaño, así lo permitía.

La aplicación de zinc se controló adecuadamente (velocidad de giro, distancia de rociado, paso de aplicación) para evitar el calentamiento de la probeta de concreto y así evitar que se dañara el recubrimiento y la probeta. Los daños

que pueden presentarse son agrietamiento, ocasionado por el sobrecalentamiento 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
- 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 su altura.

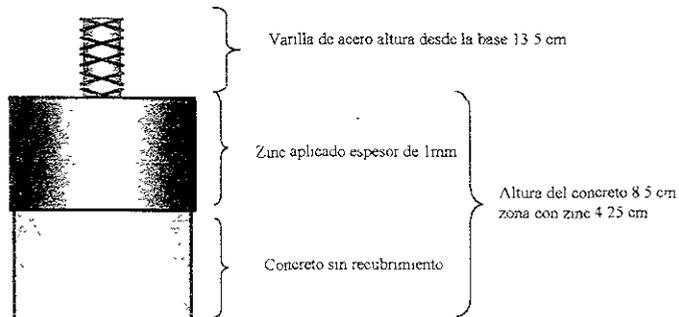


Figura 3.3 Representación de la probeta de concreto con zinc aplicado sobre la mitad de esta

Esto fue 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), pero principalmente para dejar una superficie de concreto descubierta y así se pudiera humectar más rápidamente la probeta de concreto, ya que esta se introduce

dentro de una celda de humedad relativa constante (HR) como se verá más adelante.

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 éste y el recubrimiento de zinc con una varilla de acero inoxidable 316, como se muestra en la figura 3.4.

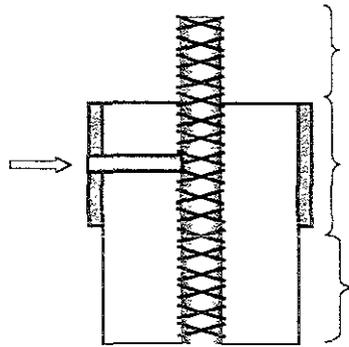


Figura 3.4. Corte longitudinal donde se muestra el contacto eléctrico entre el zinc y el acero, el espesor de zinc.

Las probetas 1 y 4, 2 y 5, 3 y 6, se introdujeron en cámaras que contenían una solución de sales que crean diferentes HR 11%, 50%, 80% respectivamente, figura 3 5, para realizar las pruebas electroquímicas. Antes de iniciar las pruebas se midió el potencial que tenía la varilla de acero. Esto se realizó para las tres probetas durante 70 días y los potenciales indican que ambas probetas (1 y 3) estuvieron protegidas durante todo el tiempo de experimentación.

Tabla 3.4. Condiciones experimentales

No. Probeta	Tipo conexión	% H.R.	Medida hecha	mg LiBr/cm <sup>2</sup>
1	Acero Inoxidable	11 %	Impedancia (EIS)	6.78
2	Acero Inoxidable	50 %	Impedancia (EIS)	6.78
3	Acero Inoxidable	80 %	Impedancia (EIS)	6.78
4	Resistencia 100 $\Omega$	11 %	$\Delta E$	6.78
5	Resistencia 100 $\Omega$	50 %	$\Delta E$	6.78
6	Resistencia 100 $\Omega$	80 %	$\Delta E$	6.78

Como se mencionó anteriormente se empleó la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), 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 (Calomel)
- Número de puntos por ensayo 48 (mínimo 5 puntos por década)
- Área de la probeta 122.38 cm<sup>2</sup> (área de la varilla + el área de zinc)
- Electrodo de trabajo conectado eléctricamente al zinc (par galvánico acero – zinc)
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo (placa de Acero Inoxidable)
- Electrodo de referencia (calomel)
- Electrolito (concreto)
- Base perforada
- Resistencia de 100  $\Omega$

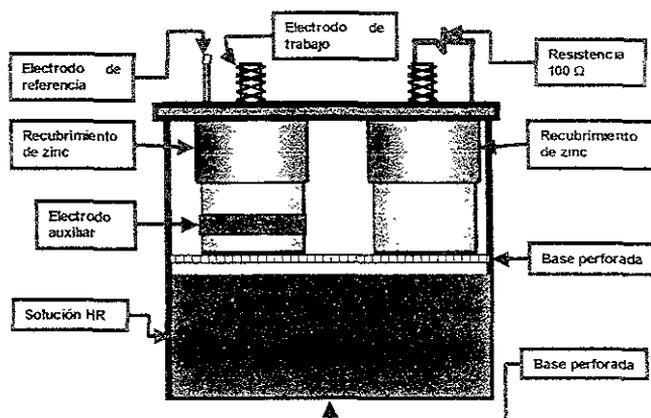


Figura 3.5. Diseño de celda electroquímica para realizar las pruebas de impedancia y para realizar medición de diferencia de potencial entre el zinc y el acero.

La celda que se empleó fue cilíndrica con tres perforaciones para poder hacer las conexiones con el equipo Solartron(1287+1285) La celda contiene una solución, como se mencionó anteriormente, que proporcionó una determinada HR. Colocando la probeta de tal manera que esta no toque la solución, como se observa en la figura 3.5

Se agregó a las probetas una solución de LiBr (300g/l), después del día 31 de experimentación, aproximadamente se agregaron 0.00678 g de LiBr/cm<sup>2</sup> de Zinc o 6.78 mg de LiBr/cm<sup>2</sup> de Zinc.

# Capítulo 4

4. Resultados

En todas las probetas se midió el potencial antes de aplicar el Zinc y antes de conectar con la resistencia. En la tabla siguiente se presentan los potenciales de las seis probetas ensayadas. Estos potenciales fueron medidos antes de unir eléctricamente el Zinc con el acero.

Tabla 4.1. Valores de potencial antes de aplicar el Zinc y conectar con la resistencia

No. Probeta	Potencial vs ECS (Volts)
1	-0.056
2	-0.080
3	-0.043
4	-0.017
5	-0.068
6	-0.080

A continuación se muestran los valores de potencial y corriente de la probeta 1 y 4 respectivamente. Cabe recordar que las probetas 1 y 4 se colocaron dentro de un contenedor, el cual contenía una solución de LiCl que proporcionaba una humedad relativa de 11% según la norma ASTM E 104-85 y que al día 31 se agregó LiBr ver figura 4.1

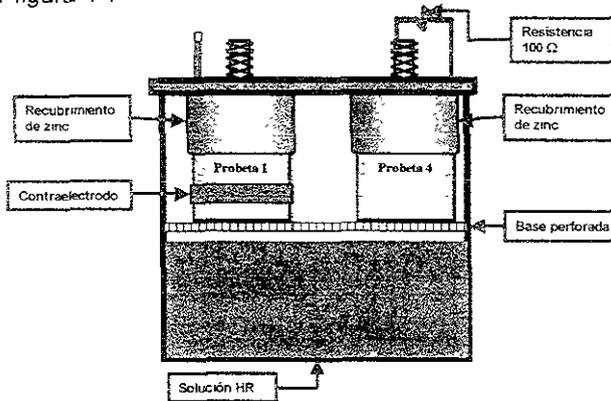


Figura 4.1. Esquema de la celda 1 empleada en la parte experimental, donde se muestran las probetas 1 y 4.

A continuación se muestra la tabla y gráfica de valores del potencial medido con un multímetro de la probeta 1

Tabla 4.2. Resultados de potencial de la celda 1 (azul) a HR = 11%

Tiempo (Días)	Potencial (mV)	Tiempo (Días)	Potencial (mV)	Tiempo (Días)	Potencial (mV)
0	-699	25	-928	53	-923
0 013	-668	26	-915	54	-937
0 062	-720	27	-911	55	-941
0 083	-677	28	-913	56	-916
1	-858	29	-896	57	-941
2	-913	30	-897	58	-941
3	-868	31	-866	59	-943
4	-894	32	-853	60	-943
5	-906	33	-929	61	-944
6	-937	34	-940	62	-947
7	-957	35	-942	63	-949
8	-870	36	-950	64	-954
9	-863	37	-950	65	-954
10	-898	38	-950	66	-953
11	-890	39	-960	67	-952
12	-930	40	-954	68	-950
13	-902	41	-955	69	-950
14	-888	42	-959	70	-817
15	-890	43	-945		
16	-850	44	-942		
17	-850	45	-937		
18	-871	46	-939		
19	-871	47	-938		
20	-869	48	-936		
21	-863	49	-928		
22	-898	50	-928		
23	-913	51	-927		
24	-946	52	-925		

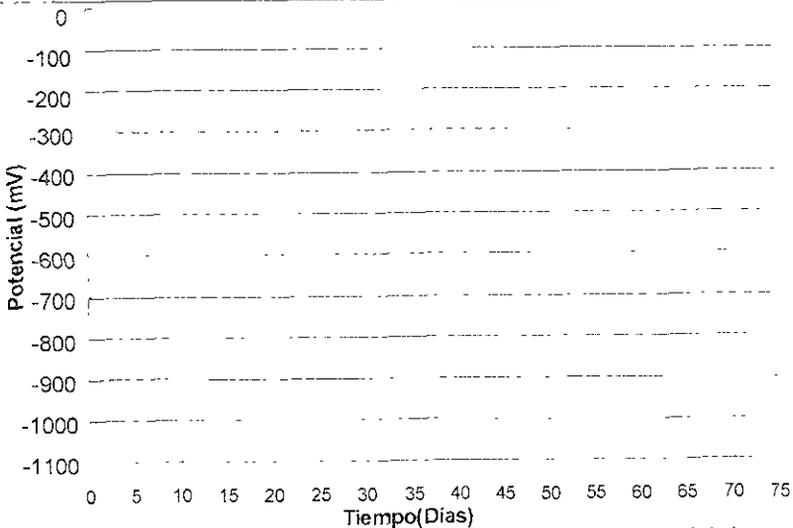


Figura 4.2. Potencial del par galvánico acero/Zn en función del tiempo de la probeta 1

También, como se comentó en el capítulo 3 (Desarrollo experimental) una de las probetas, se conectó externamente con una resistencia y se midió la diferencia de potencial entre los bordes de la resistencia (la resistencia se conectó entre el Fe y el Zn) y después mediante la ley de Ohm se calcula la corriente que drena el zinc a la varilla de acero, en la tabla 4.3. se presentan una serie de datos representativos de la densidad de corriente, drenada por el ánodo de zinc para la probeta 4

Tabla 4.3. Valores representativos de corriente de la probeta 4

Celda 1 probeta 4			
Tiempo (Días)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (Días)	i (mA/cm <sup>2</sup> )
0	2.2738E-05	22	2.2738E-05
0 013	2 2738E-05	23	2 2738E-05
0 062	2 2738E-05	24	2 2738E-05
0 083	2 2738E-05	25	2 2738E-05
1	2 2738E-05	26	2 2738E-05
2	2.2738E-05	27	2.2738E-05
3	2.2738E-05	28	2.2738E-05
4	2 2738E-05	29	2 2738E-05
5	2 2738E-05	30	2 2738E-05
6	2 2738E-05	31	2 2738E-05
7	2 2738E-05	32	2 2738E-05
8	2 2738E-05	33	4 5475E-05
9	2.2738E-05	34	0.00013643
10	2 2738E-05	35	6 8213E-05
11	2 2738E-05	36	6 8213E-05
12	2 2738E-05	37	0 00011369
13	2 2738E-05	38	6.8213E-05
14	2 2738E-05	39	0 00011369
15	2.2738E-05	40	0 00013643
16	2 2738E-05	41	0 00013643
17	2 2738E-05	42	0 00029559
18	2 2738E-05	43	0 00029559
19	2 2738E-05	44	0 00029559
20	2 2738E-05	45	0 00050023
21	2 2738E-05		

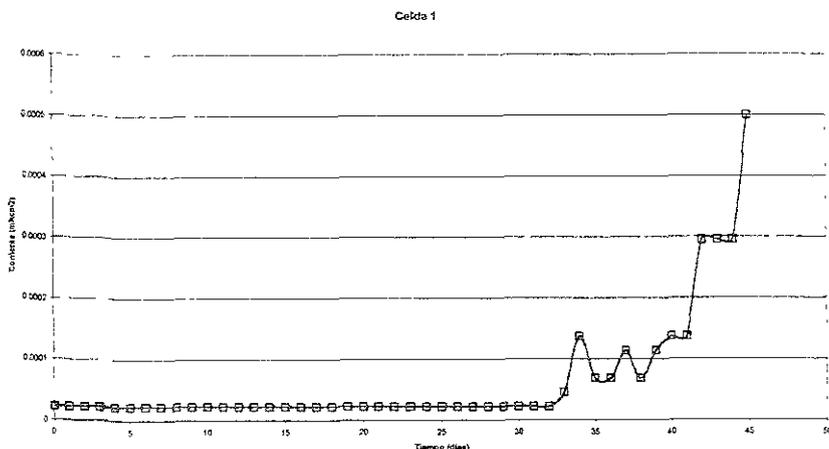


Figura 4.3. Gráfica de corriente vs Tiempo para la probeta 4.

De manera similar se presentan a continuación los valores de potencial y corriente de la probeta 2 y 5 respectivamente. Recordando, que las probetas 2 y 5 se colocaron dentro de un contenedor, el cual contenía una solución de  $Mg(NO_3)_2$  que proporcionaba una humedad relativa de 50% según la norma ASTM E 104–85 ver figura 4.4

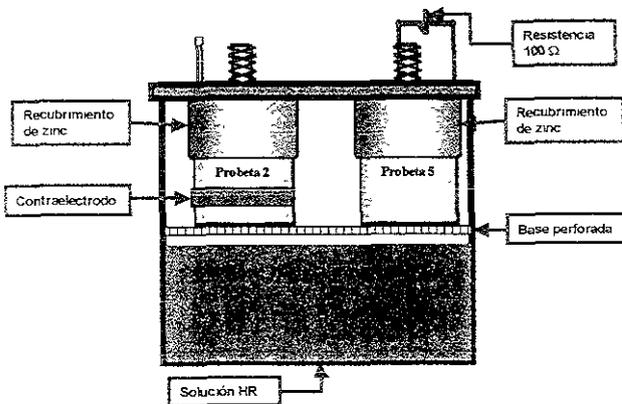


Figura 4.4. Esquema de la celda 2 empleada en la parte experimental, donde se muestran las probetas 2 y 5.

A continuación se muestra la tabla y gráfica de valores del potencial medido con un multímetro de la probeta 2.

Tabla 4.4. Resultados de potencial de la celda 2 (verde) a HR = 50%

Tiempo (Días)	Potencial (mV)	Tiempo (Días)	Potencial (mV)	Tiempo (Días)	Potencial (mV)
0	-579	25	-530	53	-588
0 01	-612	26	-554	54	-610
0 02	-606	27	-541	55	-640
0 04	-570	28	-596	56	-622
1	-785	29	-591	57	-641
2	-776	30	-594	58	-630
3	-573	31	-661	59	-625
4	-699	32	-888	60	-608
5	-650	33	-929	61	-543
6	-712	34	-907	62	-568
7	-678	35	-915	63	-574
8	-670	36	-901	64	-578
9	-688	37	-920	65	-573
10	-691	38	-900	66	-574
11	-654	39	-911	67	-572
12	-712	40	-917	68	-573
13	-720	41	-872	69	-574
14	-686	42	-565	70	-402
15	-695	43	-572		
16	-737	44	-665		
17	-510	45	-563		
18	-761	46	-573		
19	-430	47	-580		
20	-761	48	-577		
21	-430	49	-584		
22	-608	50	-585		
23	-530	51	-589		
24	-520	52	-595		

Celda 2

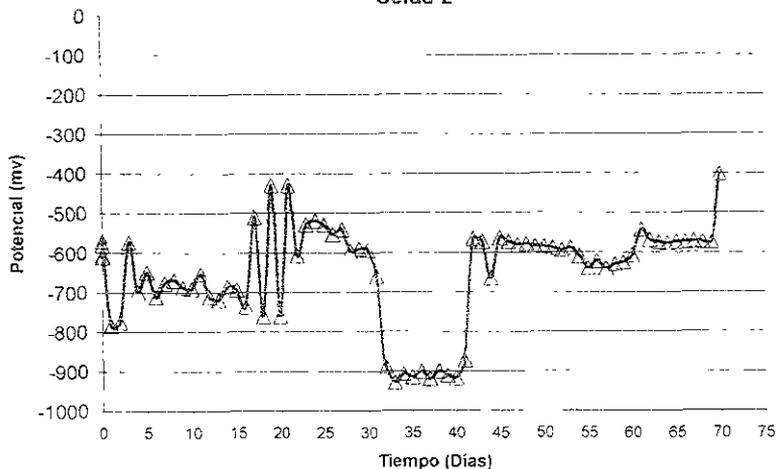


Figura 4.5. Potencial del par galvánico acero/Zn en función del tiempo.

También, como se mencionó en el capítulo 3 (Desarrollo experimental) una de las probetas, se conectó externamente con una resistencia y se midió la diferencia de potencial entre los bordes de la resistencia (la resistencia se conectó entre el Fe y el Zn) y después mediante la ley de Ohm se calcula la corriente que drena el zinc a la varilla de acero, en la tabla 4.5. se presentan una serie de datos representativos de la densidad de corriente, drenada por los ánodos de zinc para la probeta 5.

Tabla 4.5. Valores representativos de corriente de la probeta 5.

Celda 2 probeta 5			
Tiempo (Días)	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (Días)	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )
0	2.2738E-05	22	2.2738E-05
0.01	2.2738E-05	23	2.2738E-05
0.02	2.2738E-05	24	2.2738E-05
0.04	2.2738E-05	25	2.2738E-05
1	2.2738E-05	26	2.2738E-05
2	2.2738E-05	27	2.2738E-05
3	2.2738E-05	28	2.2738E-05
4	2.2738E-05	29	2.2738E-05
5	2.2738E-05	30	2.2738E-05
6	2.2738E-05	31	2.2738E-05
7	2.2738E-05	32	2.2738E-05
8	2.2738E-05	33	6.8213E-05
9	2.2738E-05	34	0.00013643
10	2.2738E-05	35	2.2738E-05
11	2.2738E-05	36	2.2738E-05
12	2.2738E-05	37	2.2738E-05
13	2.2738E-05	38	0.00011369
14	2.2738E-05	39	0.00013643
15	2.2738E-05	40	0.00015916
16	2.2738E-05	41	0.0001819
17	2.2738E-05	42	0.00022738
18	2.2738E-05	43	0.00038654
19	2.2738E-05	44	0.0003838
20	2.2738E-05	45	0.00061392
21	2.2738E-05		

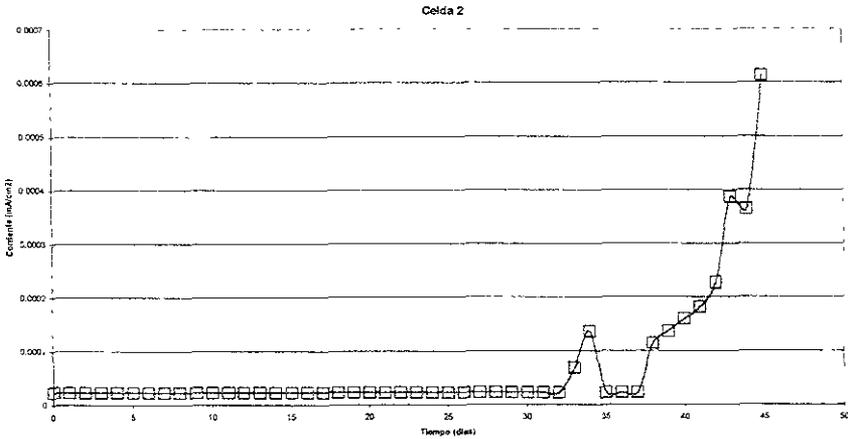


Figura 4.6. Grafica de corriente vs Tiempo para la probeta 5

De igual manera que las celdas 1 y 2 se presentan a continuación los valores de potencial y corriente de la probeta 3 y 6 respectivamente Cabe recordar que las probetas 3 y 6 se colocaron dentro de un contenedor, el cual contenía una solución de KCl que proporcionaba una humedad relativa de 80% según la norma ASTM E 104–85 ver figura 4 7

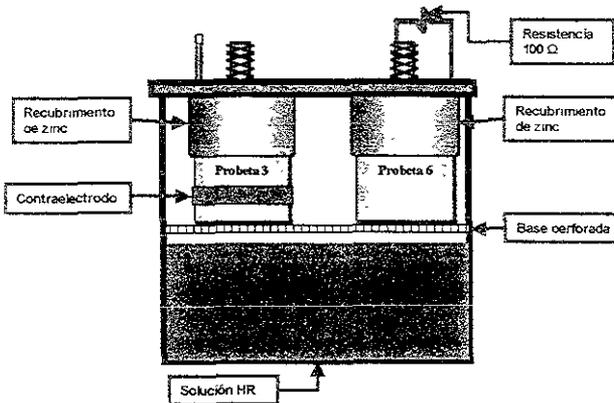


Figura 4.7 Esquema de la celda 3 empleada en la parte experimental, donde se muestran las probetas 3 y 6.

A continuación se muestra la tabla y gráfica de valores del potencial medido con un multímetro de la probeta 3

Tabla 4.6. Resultados de potencial de la celda 3 (Crema) a HR = 80 %

Tiempo (Días)	Potencial (mV)	Tiempo (Días)	Potencial (mV)	Tiempo (Días)	Potencial (mV)
0	-620	25	-859	53	-941
0 013	-658	26	-853	54	-936
0 062	-695	27	-856	55	-941
0 083	-653	28	-871	56	-932
1	-750	29	-836	57	-941
2	-784	30	-852	58	-951
3	-680	31	-853	59	-944
4	-888	32	-893	60	-947
5	-850	33	-980	61	-946
6	-900	34	-933	62	-943
7	-650	35	-947	63	-943
8	-642	36	-948	64	-943
9	-643	37	-948	65	-940
10	-744	38	-947	66	-943
11	-665	39	-947	67	-943
12	-741	40	-969	68	-943
13	-711	41	-979	69	-943
14	-720	42	-973	70	-852
15	-750	43	-966		
16	-737	44	-963		
17	-785	45	-958		
18	-792	46	-956		
19	-796	47	-955		
20	-772	48	-950		
21	-791	49	-948		
22	-788	50	-945		
23	-863	51	-941		
24	-870	52	-941		

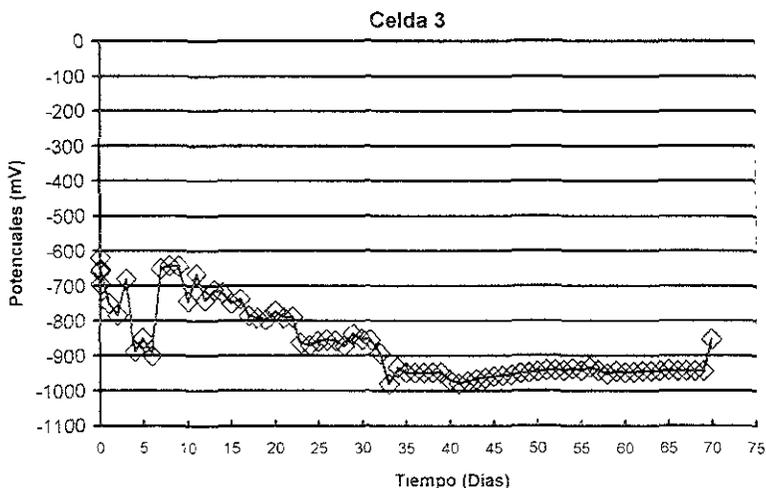


Figura 4.8. Potencial del par galvanico acero/Zn en función del tiempo.

También, como se comentó en el capítulo 3 (Desarrollo experimental) una de las probetas, se conectó externamente con una resistencia y se midió la diferencia de potencial entre los bordes de la resistencia (la resistencia se conectó entre el Fe y el Zn) y después mediante la ley de Ohm se calcula la corriente que drena el zinc a la varilla de acero, en la tabla 4.7. se presentan una serie de datos representativos de la densidad de corriente, drenada por los ánodos de zinc para la probeta 6.

Tabla 4.7. Valores representativos de corriente de la probeta 6

Celda 3 probeta 6			
Tiempo (Días)	$I$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (Días)	$I$ (mA/cm <sup>2</sup> )
0	2.2738E-05	22	2.2738E-05
0.013	2.2738E-05	23	2.2738E-05
0.062	2.2738E-05	24	2.2738E-05
0.083	2.2738E-05	25	2.2738E-05
1	2.2738E-05	26	2.2738E-05
2	2.2738E-05	27	2.2738E-05
3	2.2738E-05	28	2.2738E-05
4	2.2738E-05	29	2.2738E-05
5	2.2738E-05	30	2.2738E-05
6	2.2738E-05	31	2.2738E-05
7	2.2738E-05	32	2.2738E-05
8	2.2738E-05	33	2.2738E-05
9	2.2738E-05	34	2.2738E-05
10	2.2738E-05	35	2.2738E-05
11	2.2738E-05	36	2.2738E-05
12	2.2738E-05	37	2.2738E-05
13	2.2738E-05	38	2.2738E-05
14	2.2738E-05	39	2.2738E-05
15	2.2738E-05	40	2.2738E-05
16	2.2738E-05	41	2.2738E-05
17	2.2738E-05	42	2.2738E-05
18	2.2738E-05	43	2.2738E-05
19	2.2738E-05	44	2.2738E-05
20	2.2738E-05	45	2.2738E-05
21	2.2738E-05		

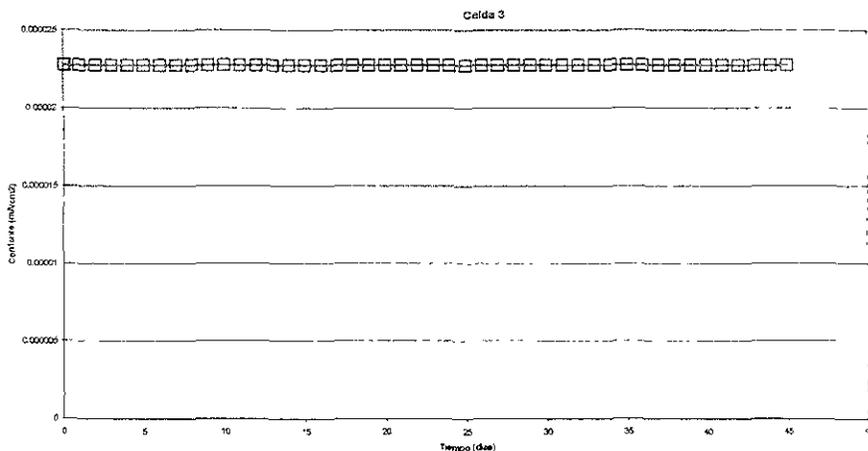


Figura 4. 9. Grafica de corrente vs Tempo para la probeta 6

En la figura 4.10 se presentan las graficas de potencial vs. tiempo para las probetas 1,2 y 3, donde se observa el efecto de agregar el Libr a las probetas.

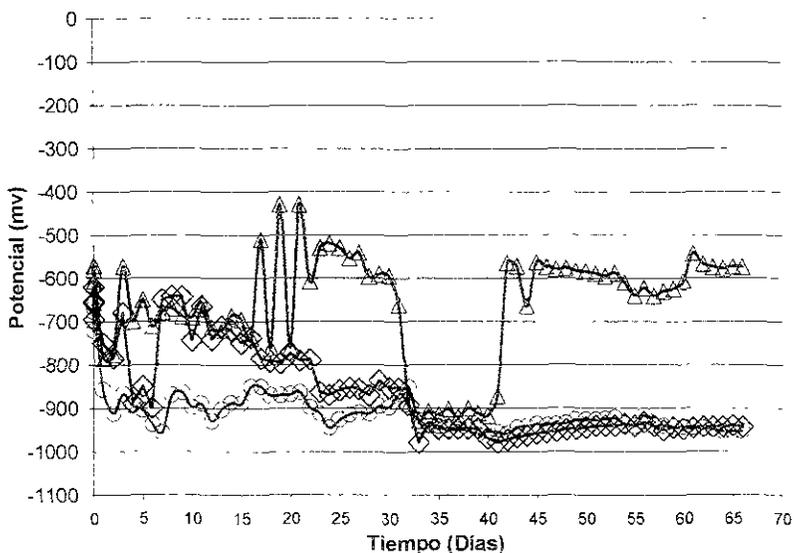


Figura 4.10. Potenciales del par galvánico acero–zinc, probeta 1,2 y 3

Como se mencionó en el capítulo anterior a las probetas 1,2 y 3 se les realizo una prueba de Impedancia Electroquímica (EIS) diariamente, durante el tiempo que duro la parte experimental.

A continuación se presentan los resultados de la técnica mencionada anteriormente correspondientes a la probeta 1, cabe mencionar que estos resultados son muy interesantes pues a partir del día 31 se observa un cambio en las curvas mostradas, este cambio se asocia con la adición de LiBr y se puede observar en las siguientes figuras.

### Diagramas de día 1al día 7

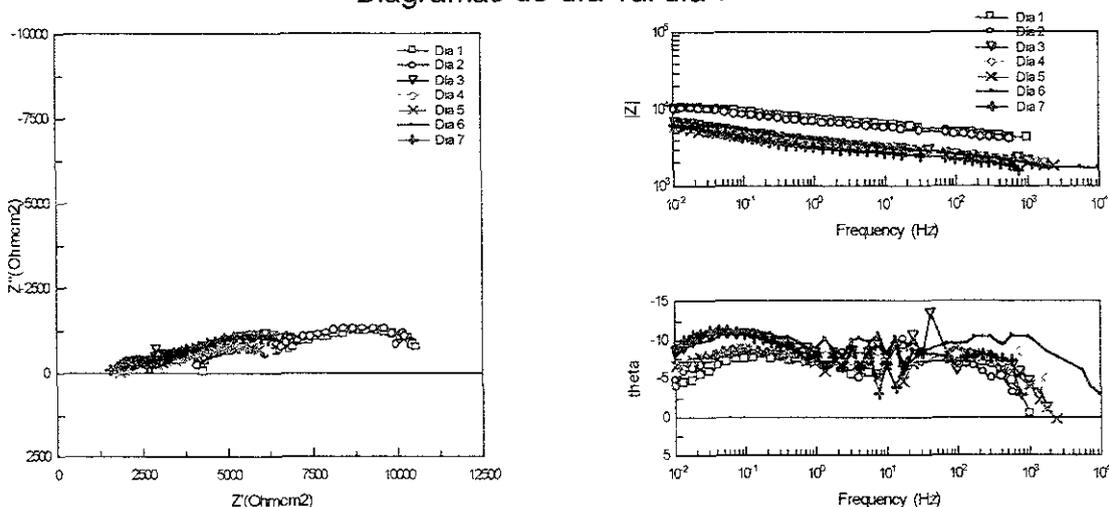


Figura 4.11. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 1 al día 7, para la probeta 1 a HR de 11%.

Diagramas de día 8 al día 14

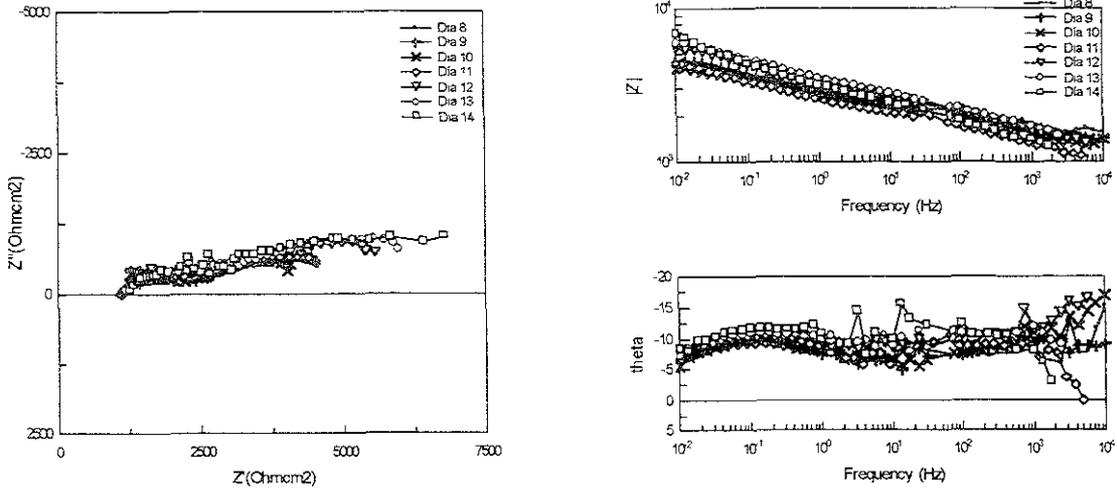


Figura 4.12. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 8 al día 14, para la probeta 1 a HR de 11%.

Diagramas de día 15 al día 21

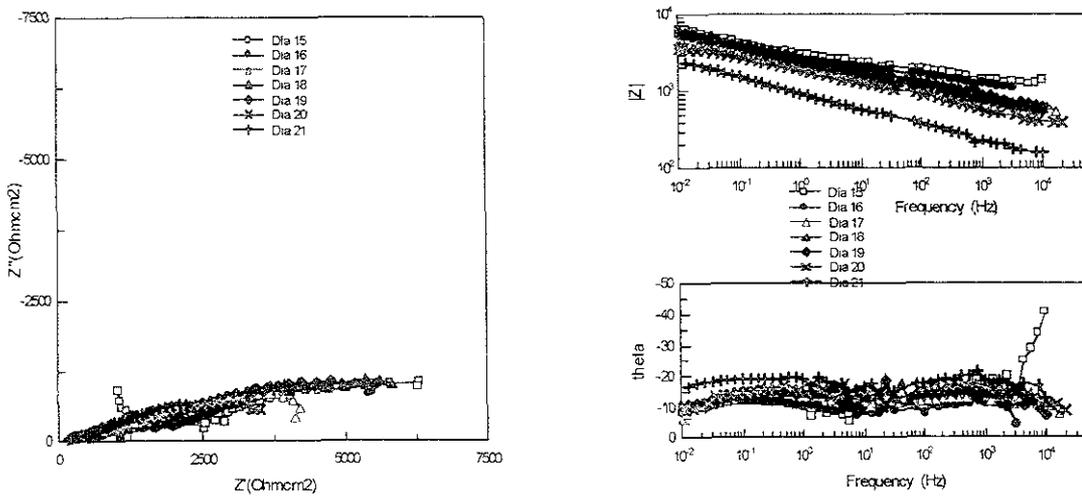


Figura 4.13. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 15 al día 21, para la probeta 1 a HR de 11%.

Diagramas de día 22 al día 28

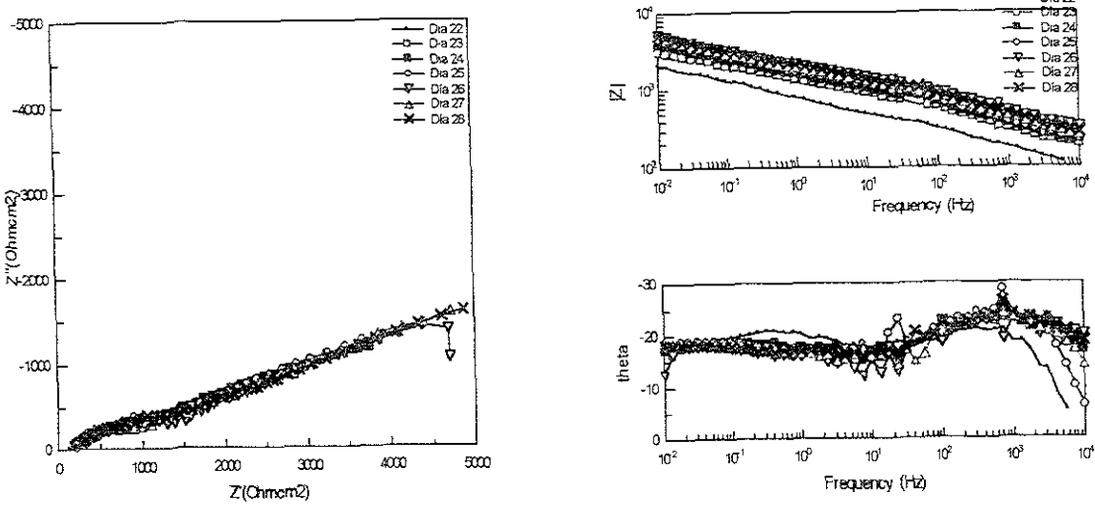


Figura 4.14. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 22 al día 28, para la probeta 1 a HR de 11%.

Diagramas de día 29 al día 35

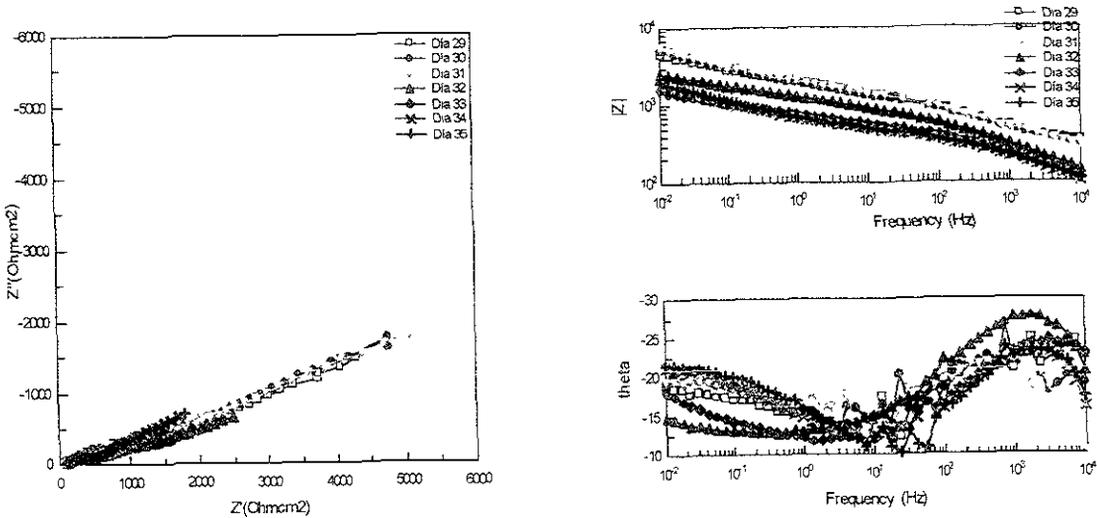


Figura 4.15. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 29 al día 35, para la probeta 1 a HR de 11%.

Diagramas de día 36 al día 42

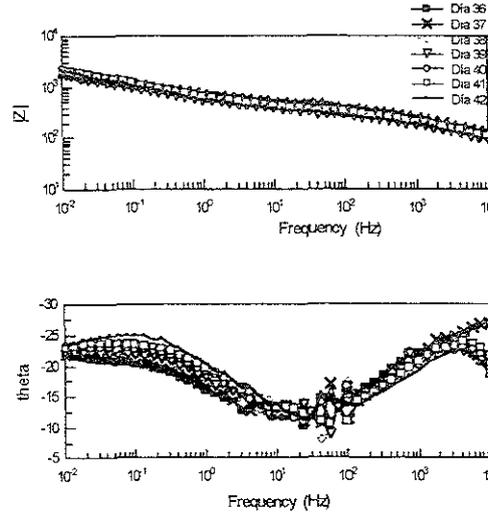
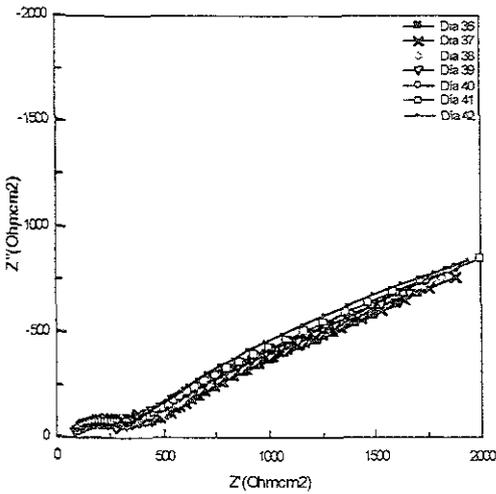


Figura 4.16. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 36 al día 42, para la probeta 1 a HR de 11%.

Diagramas de día 43 al día 49

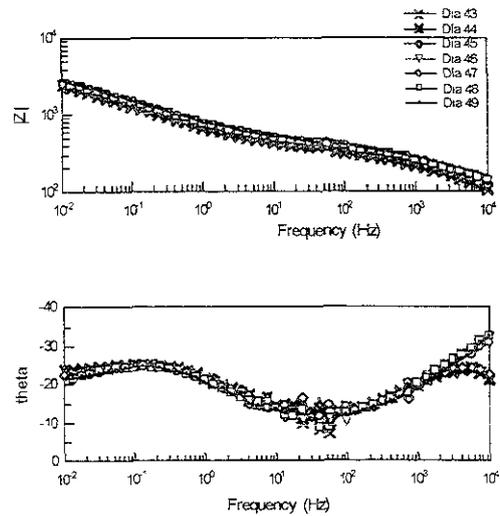
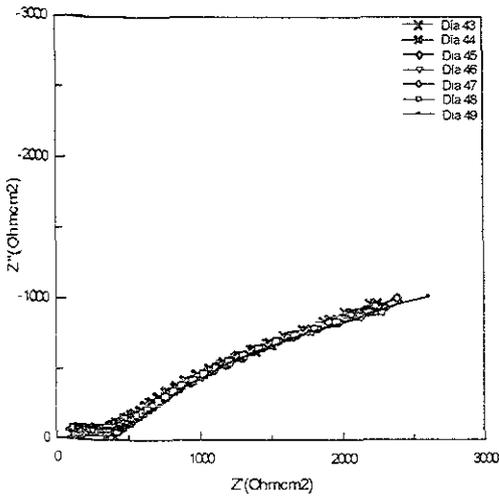


Figura 3.17. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 43 al día 49, para la probeta 1 a HR de 11%.

Diagramas de día 50 al día 56

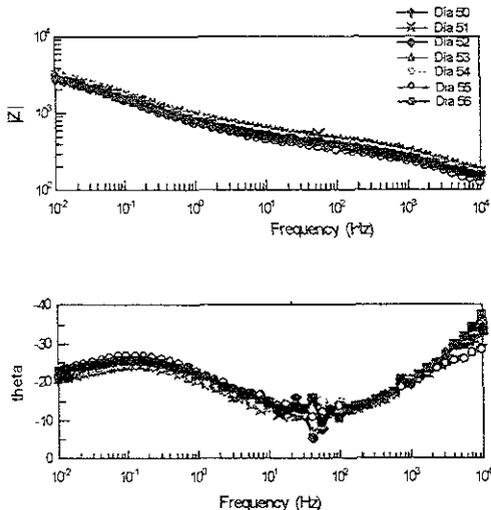
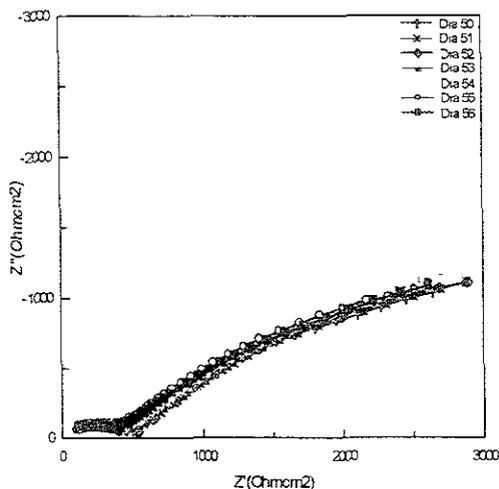


Figura 4.18. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 50 al día 56, para la probeta 1 a HR de 11%.

Diagramas de día 57 al día 63

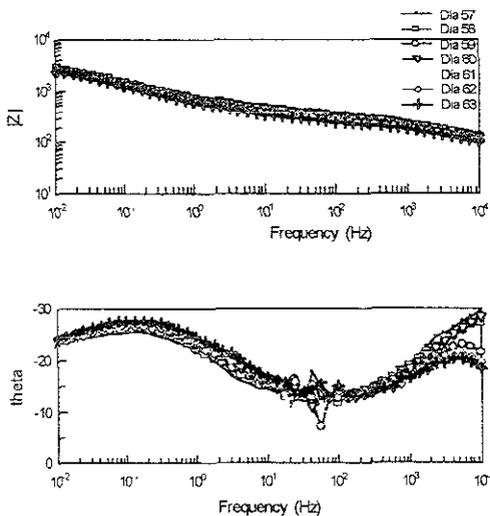
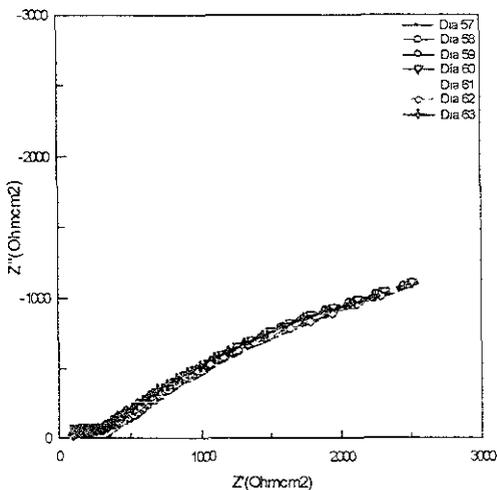


Figura 4.19. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 57 al día 63, para la probeta 1 a HR de 11%.

Diagramas de día 64 al día70

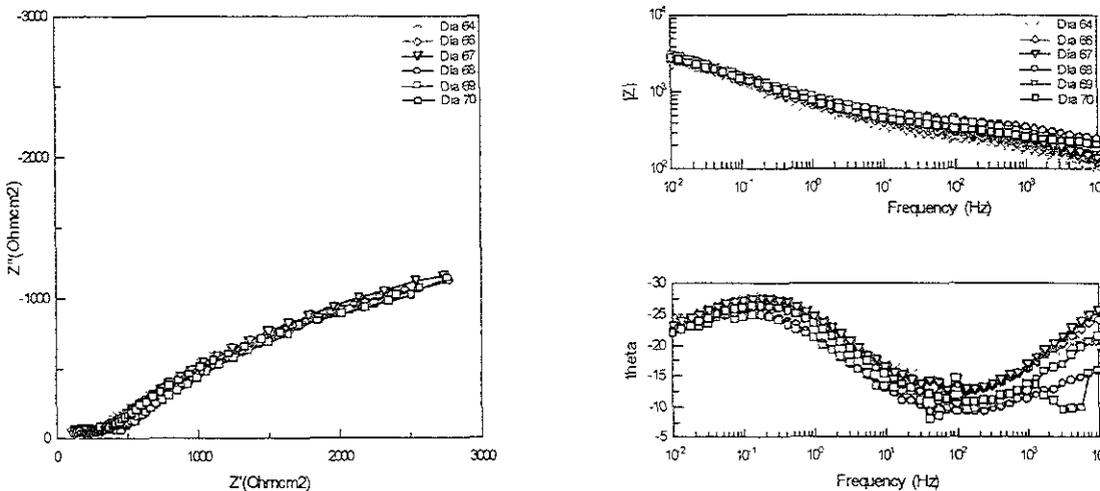


Figura 4.20. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 64 al día 70, para la probeta 1 a HR de 11%.

De manera similar a la probeta anterior, se aplicó la técnica de Impedancia Electroquímica (EIS), a la probeta 2, que se encontraba en un contenedor a una humedad relativa de 50%

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la probeta 2, cabe mencionar que estos resultados son muy interesantes pues a partir del día 31 se observa un cambio en las curvas mostradas, este cambio se asocia con la adición de LiBr y se puede observar en las siguientes figuras

Diagramas de día 1 al día 7

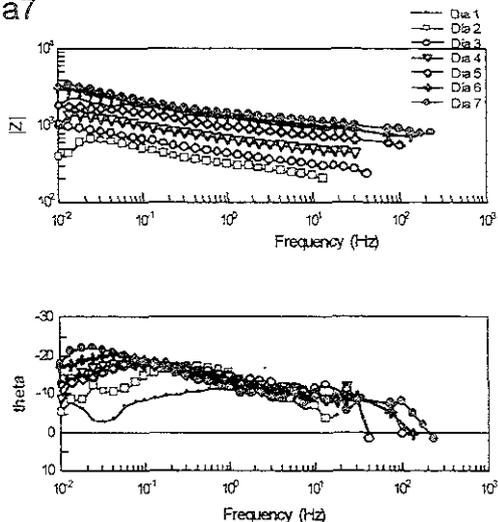
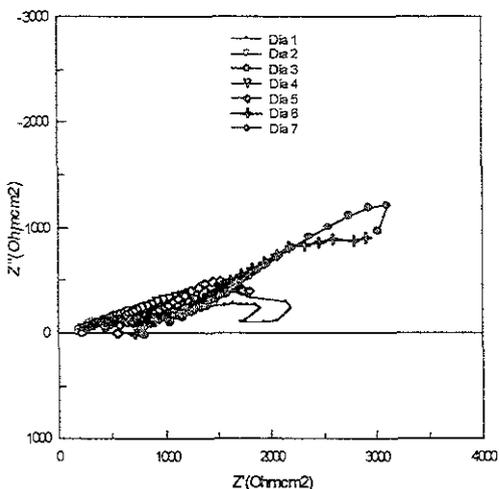


Figura 4.21. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 1 al día 7, para la probeta 2 a HR de 50%.

Diagramas de día 8 al día 14

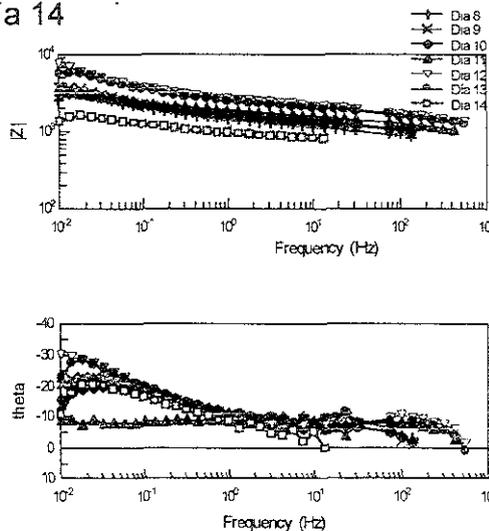
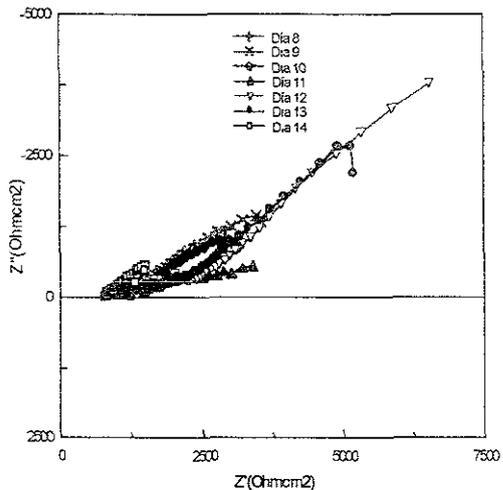


Figura 4.22. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 8 al día 14, para la probeta 2 a HR de 50%.

Diagramas de día 15 al día 21

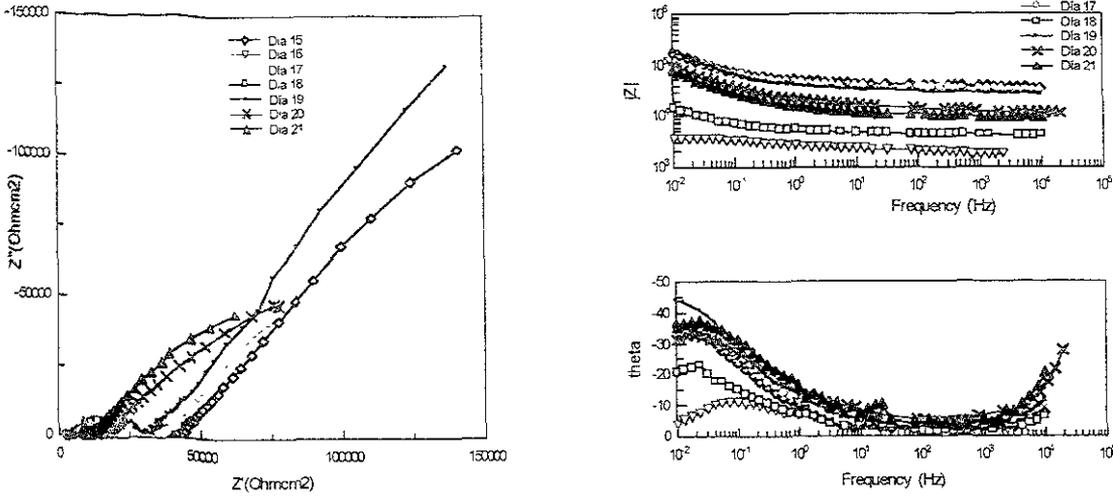


Figura 4.23. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 15 al día 21, para la probeta 2 a HR de 50%.

Diagramas de día 22 al día 28

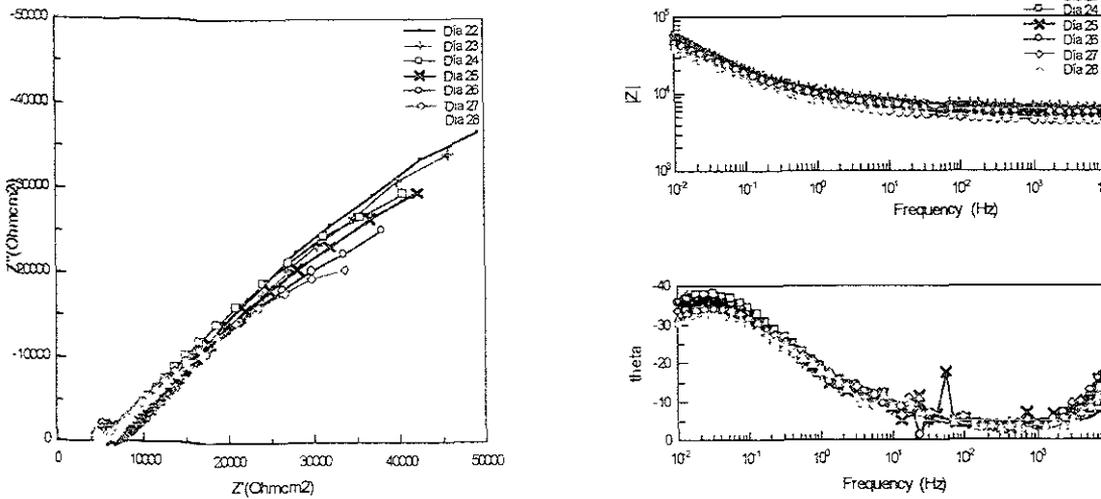


Figura 4.24. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 22 al día 28, para la probeta 2 a HR de 50%.

Diagramas de día 29 al día 35

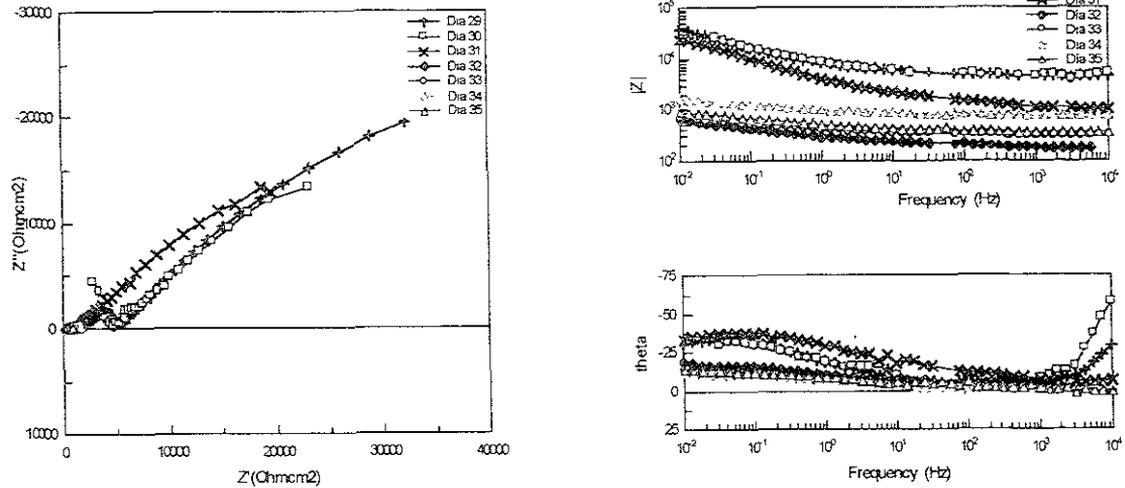


Figura 4.25. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 29 al día 35, para la probeta 2 a HR de 50%.

Diagramas de día 35 al día 42

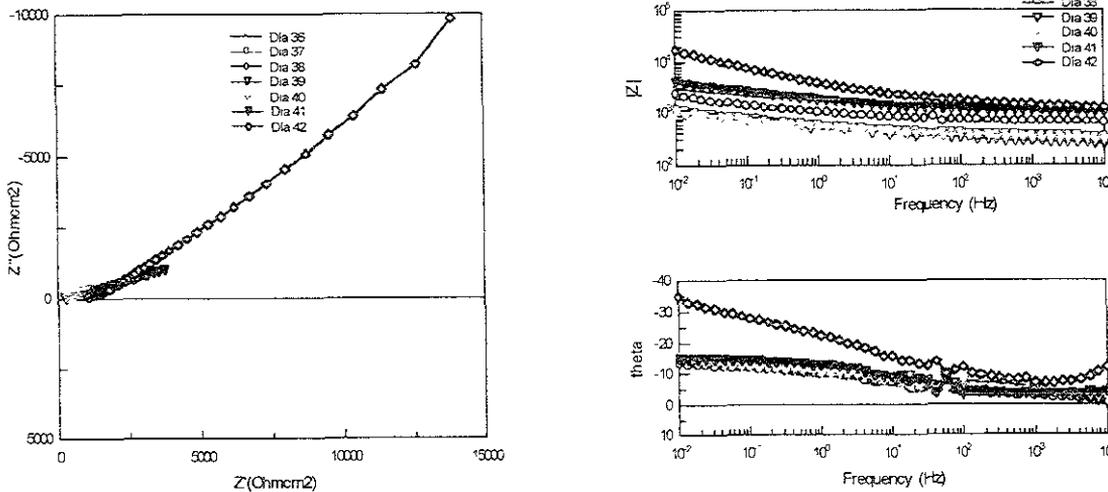


Figura 4.26. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 35 al día 42, para la probeta 2 a HR de 50%.

Diagramas de día 43 al día 49

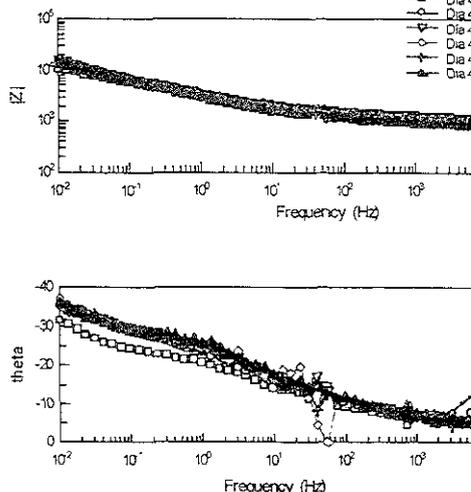
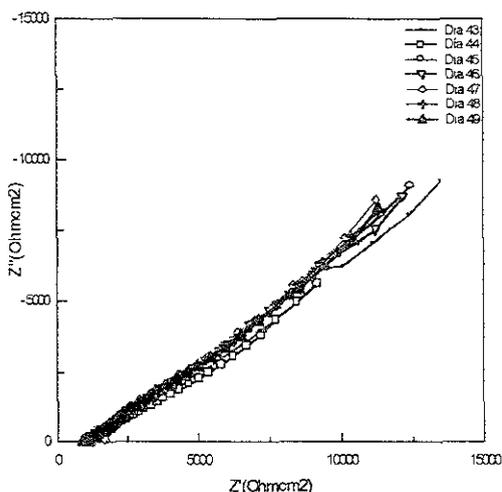


Figura 4.27. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 43 al día 49, para la probeta 2 a HR de 50%.

Diagramas de día 50 al día 56

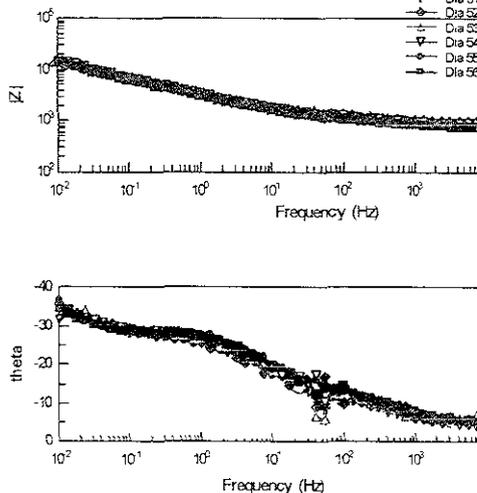
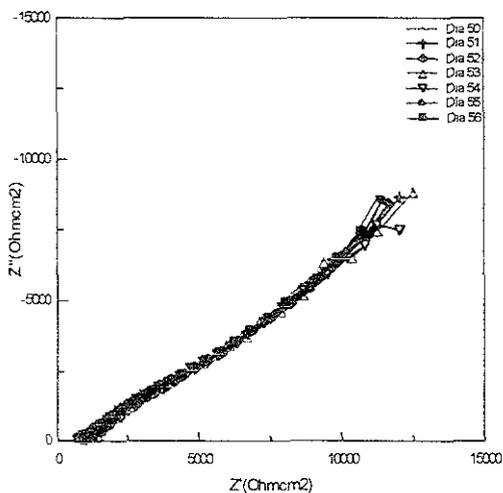


Figura 4.28 Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 50 al día 56, para la probeta 2 a HR de 50%.

Diagramas de día 57 al día 63

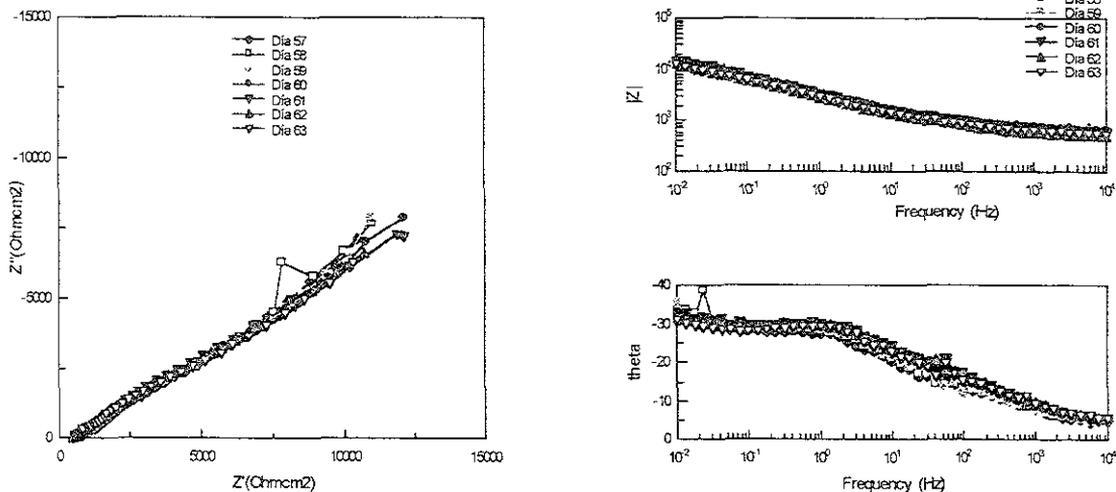


Figura 4.29. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 57 al día 63, para la probeta 2 a HR de 50%.

Diagramas de día 64 al día 70

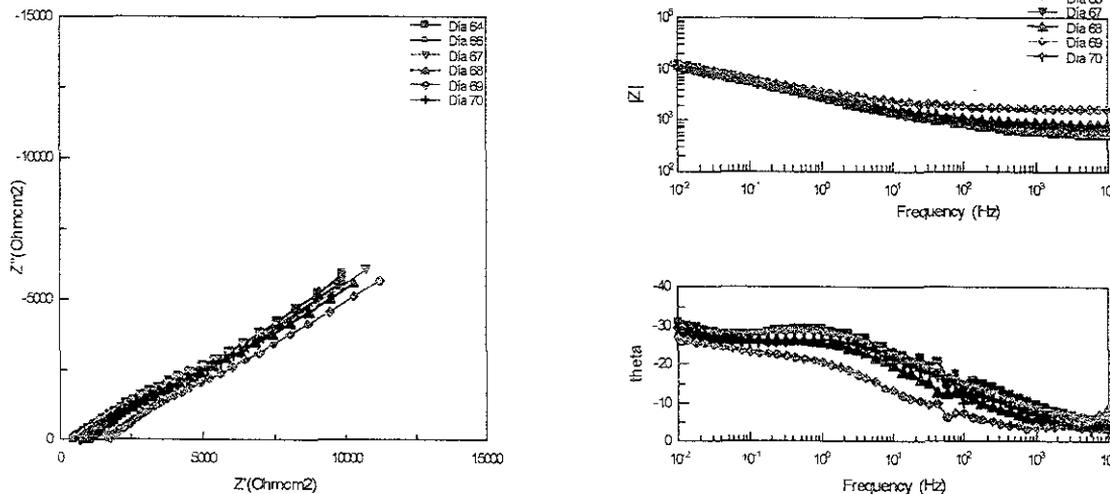


Figura 4.30 Diagramas obtenidos por la técnica de impedancia Electroquímica del día 64 al día 70, para la probeta 2 a HR de 50%.

De manera similar como se describe en las probetas anteriores (1 y 2), se aplicó la técnica de Impedancia Electroquímica (EIS), a la probeta 3, que se encontraba en un contenedor a una humedad relativa de 80%.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la probeta 3, cabe mencionar que estos resultados al igual que los dos anteriores, son muy interesantes pues a partir del día 31 se observa un cambio en las curvas mostradas, este cambio se asocia con la adición de LiBr y se puede observar en las siguientes figuras.

Diagramas de día 1 al día 7

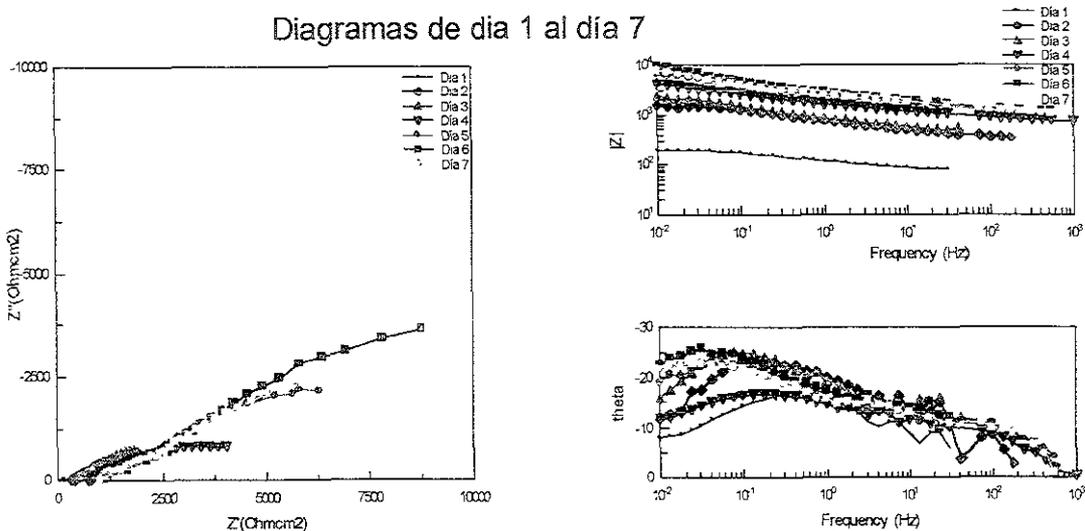


Figura 4.31. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 1 al día 7, para la probeta 3 a HR de 80%.

Diagramas de día 8 al día 14

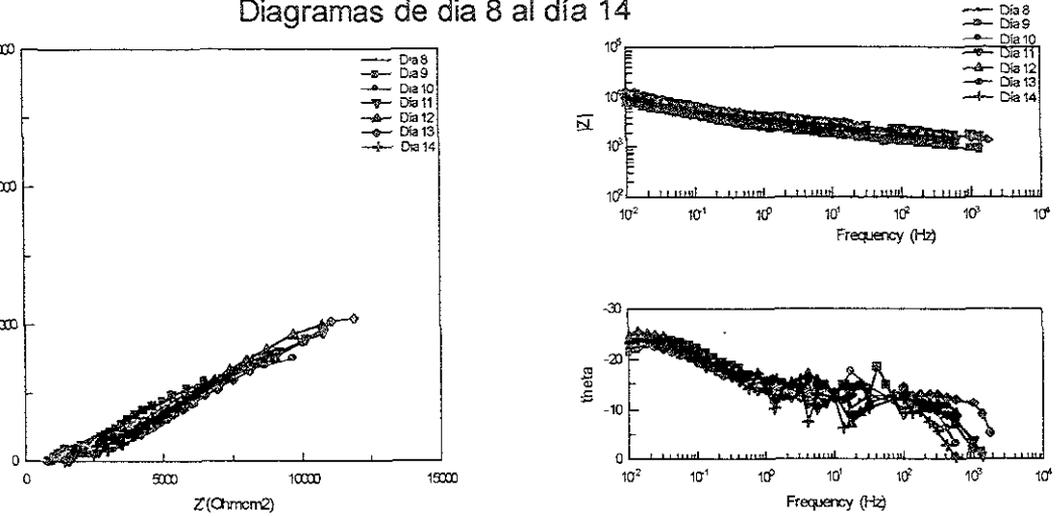


Figura 4.32. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 8 al día 14, para la probeta 3 a HR de 80%.

Diagramas de día 15 al día 21

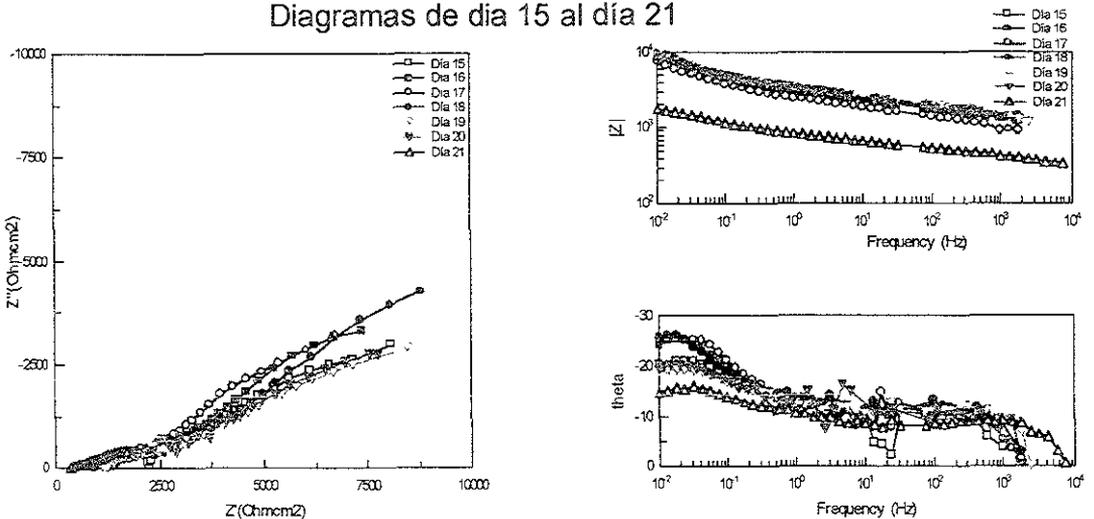


Figura 4.33. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 15 al día 21, para la probeta 3 a HR de 80%.

Diagramas de día 22 al día 28

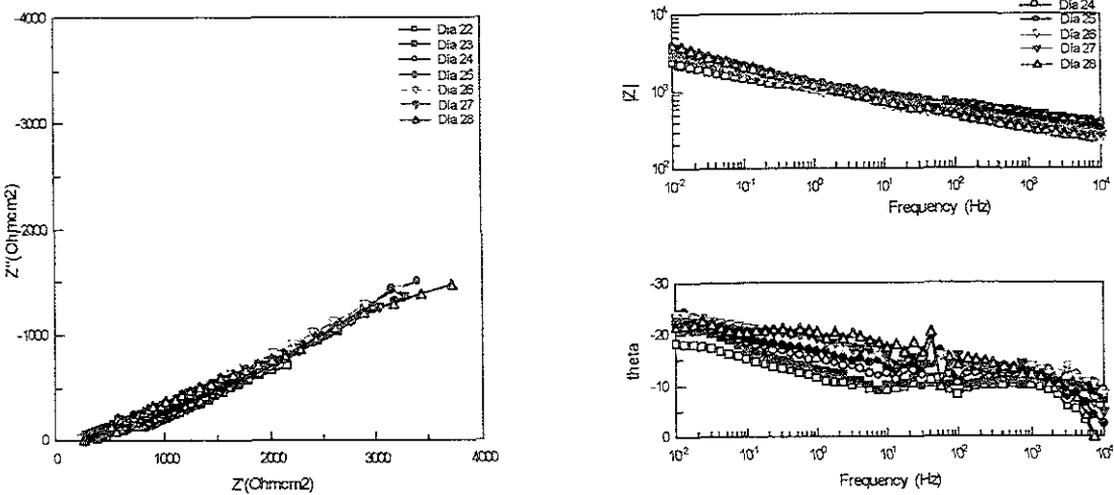


Figura 4.34. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 22 al día 28, para la probeta 3 a HR de 80%.

Diagramas de día 29 al día 35

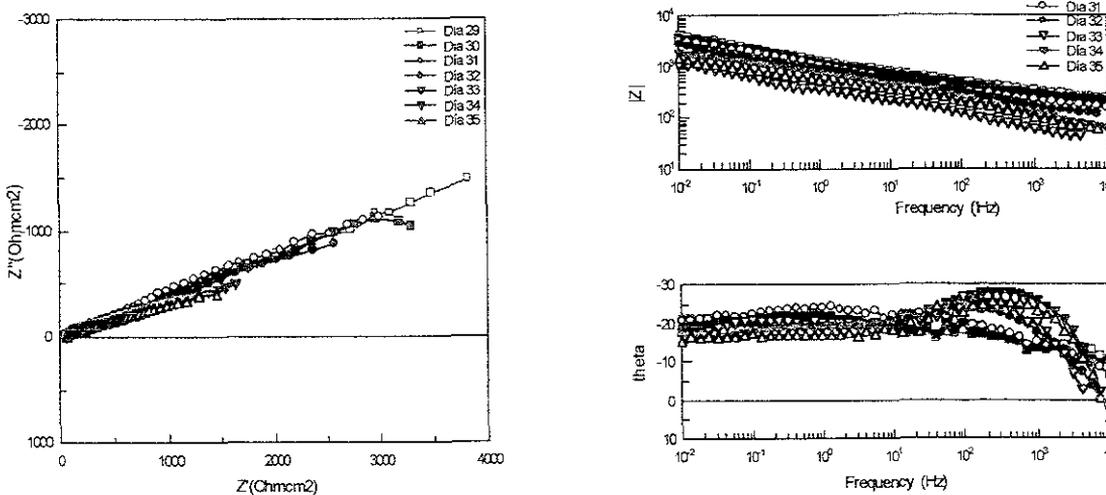


Figura 4.35. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 29 al día 35, para la probeta 3 a HR de 80%.

Diagramas de día 36 al día 42

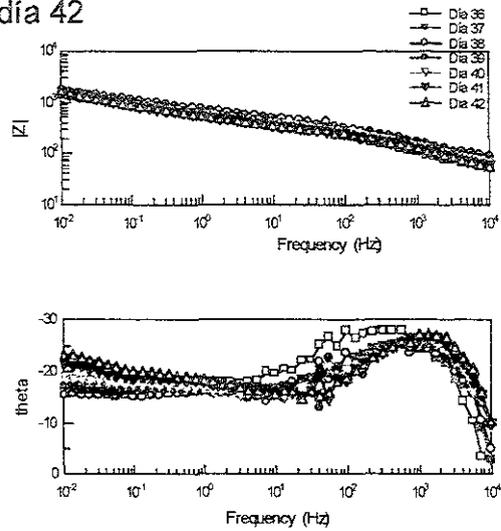
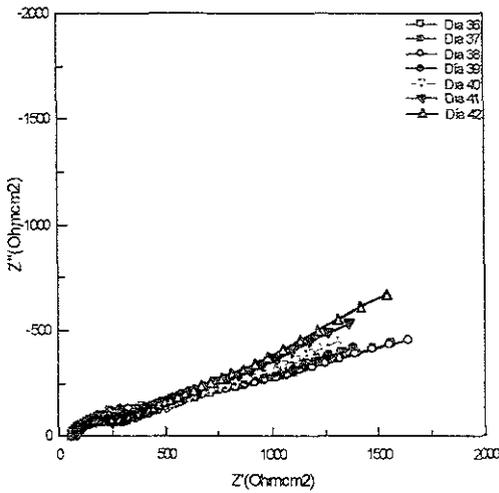


Figura 4.36. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 36 al día 42, para la probeta 3 a HR de 80%.

Diagramas de día 43 al día 49

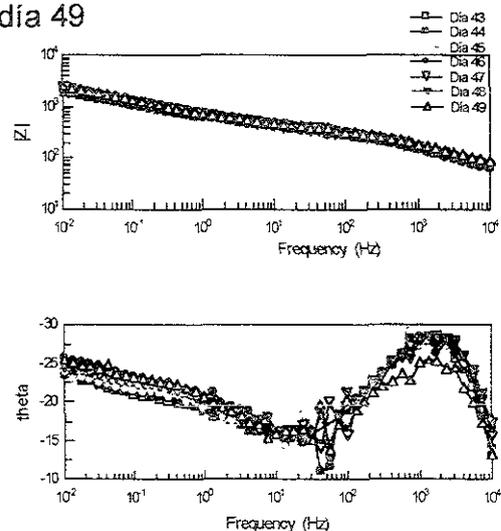
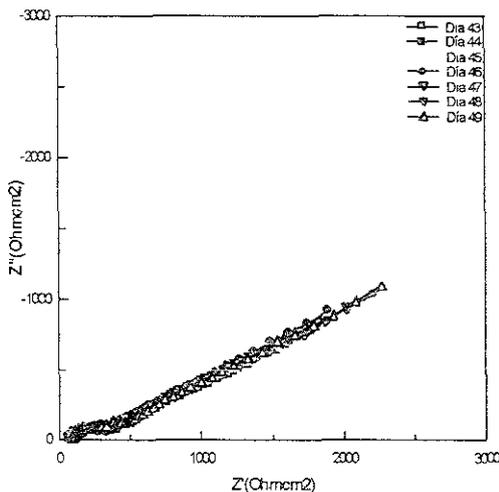


Figura 4.37. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 43 al día 49, para la probeta 3 a HR de 80%.

Diagramas de día 50 al día 56

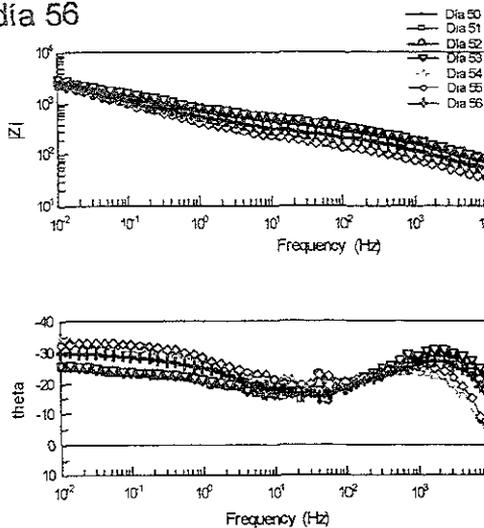
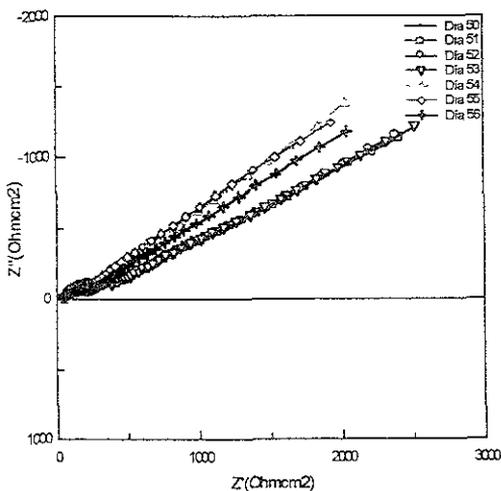


Figura 4.38. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 50 al día 56, para la probeta 3 a HR de 80%.

Diagramas de día 57 al día 63

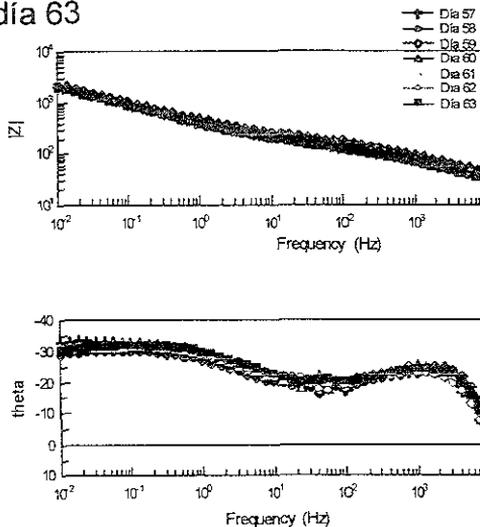
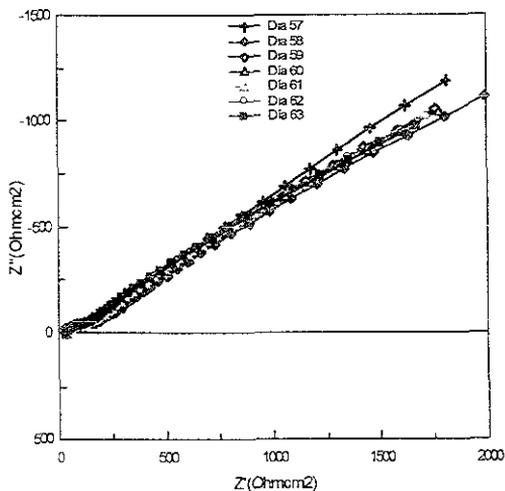


Figura 4.39. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 57 al día 63, para la probeta 3 a HR de 80%.

Diagramas de día 64 al día 70

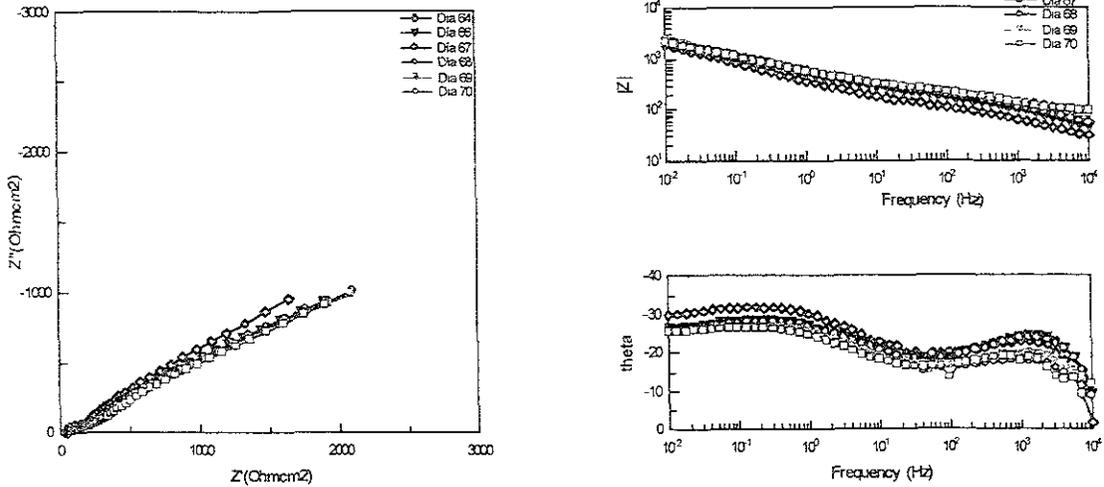


Figura 4.40. Diagramas obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica del día 64 al día 70, para la probeta 3 a HR de 80%.

En los diagramas siguientes se presentan dos curvas obtenidas por la técnica de Impedancia Electroquímica que son muy características del sistema, la curva del día 1 corresponde a la probeta 1 (celda 1), antes de agregar el agente humectante (LiBr) y la curva del día 69 se obtuvo una vez que ya se había agregado cierta cantidad de agente humectante, como puede verse en la figura 4 41 La resistencia del electrolito disminuye por efecto del agente humectante.

Diagramas de los días 1 y 69, de la celda1

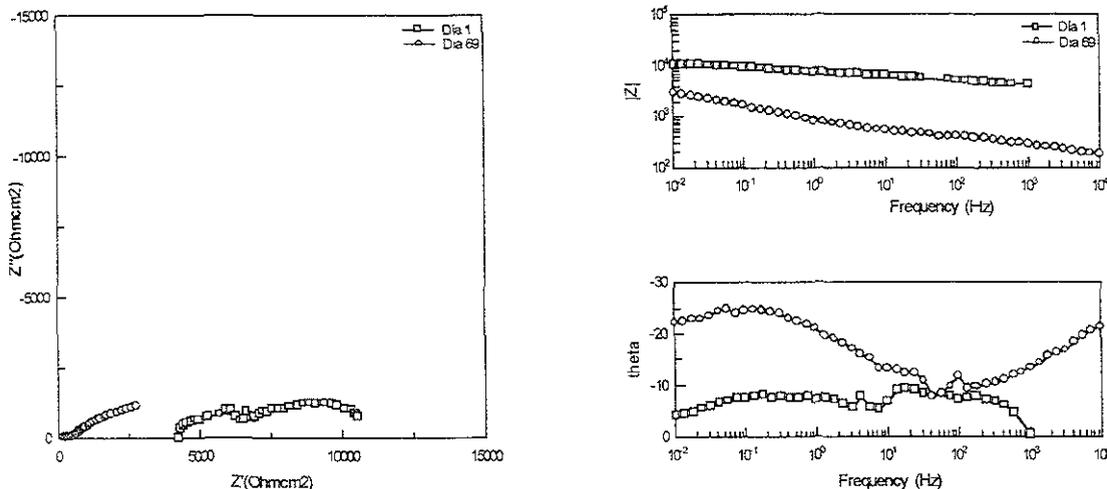


Figura 4.41. Diagrama de Nyquist y Bode de la celda 1, a HR de 11%

En los diagramas siguientes se presentan dos curvas obtenidas por la técnica de Impedancia Electroquímica que son muy características del sistema, la curva del día 1 corresponde a la probeta 2 (celda 2), antes de agregar el agente humectante (LiBr) y la curva del día 32 y 69 correspondientes también a la probeta 2, se obtuvieron una vez que ya se había agregado cierta cantidad de agente humectante, como puede verse en la figura 4.42 la resistencia del electrolito disminuye por efecto del agente humectante

Diagramas de los días 1, 32 y 69, de la celda 2

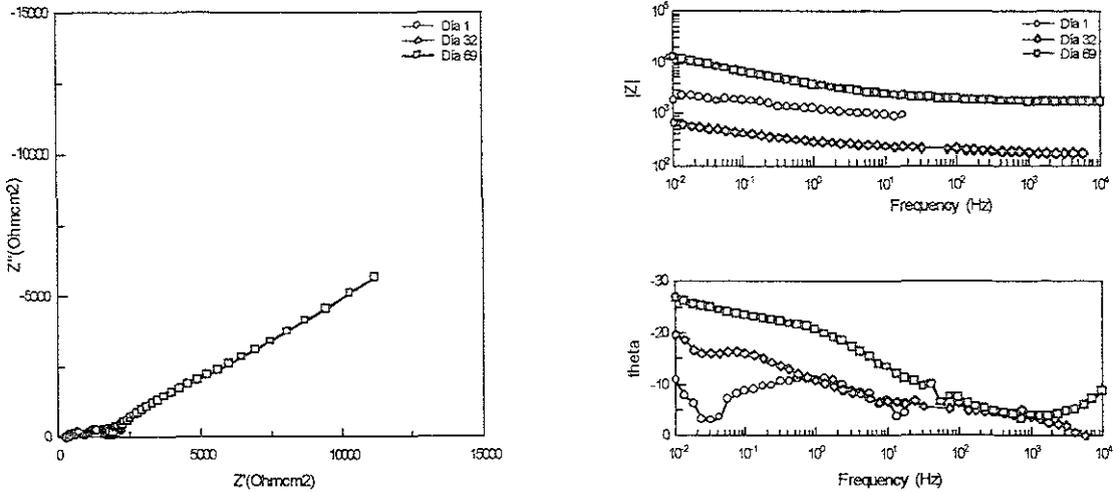


Figura 4.42. Diagrama de Nyquist y Bode de la celda 2, a HR de 50%

En los diagramas siguientes se presentan dos curvas obtenidas por la técnica de Impedancia Electroquímica que son muy características del sistema, la curva del día 2 (celda 3), antes de agregar el agente humectante (LiBr) y la curva del día 69 que corresponde también a la probeta 3, esta última se obtuvo una vez que se había agregado cierta cantidad de agente humectante, como puede verse en la figura 4.43 La resistencia del electrolito disminuye por efecto del agente humectante

Diagramas de los días 2 y 69, de la celda 3

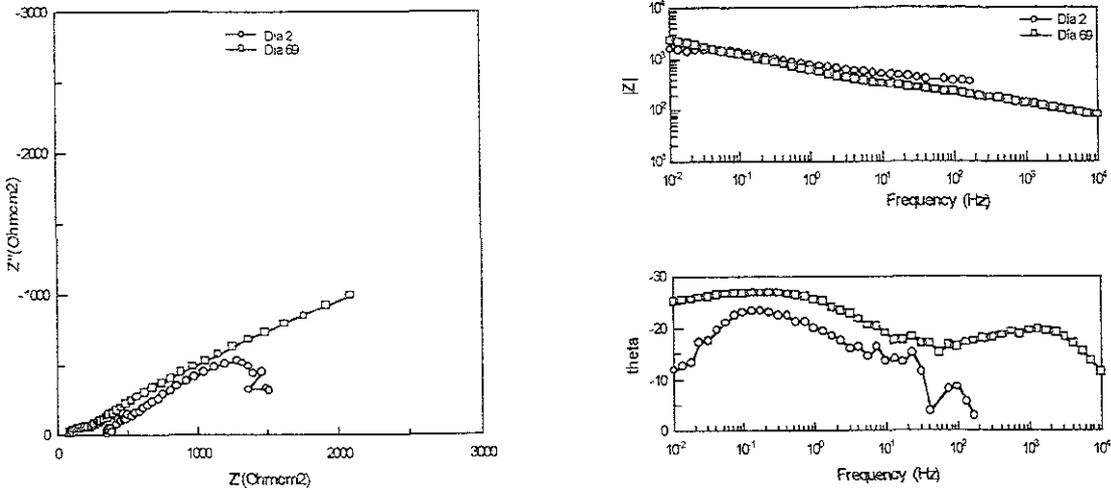


Figura 4.43. Diagrama de Nyquist y Bode de la celda 3, a HR de 80%

Una vez que se terminó la experimentación se cortaron las probetas y se realizaron microanálisis en el microscopio electrónico de barrido (MEB), encontrándose lo siguiente.

Probeta 1.

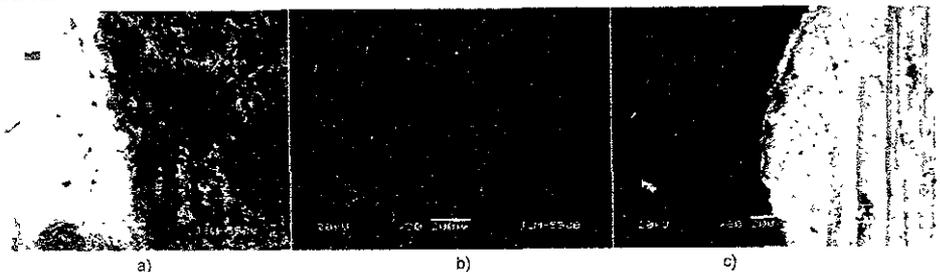


Figura 4.44. Micrografías del sistema: a) intercara Zn/concreto; b) Concreto y c) concreto/ acero

Se puede ver en la figura 4.44c) que el acero está intacto, debido posiblemente al buen funcionamiento de la PC, a pesar de que los iones Br<sup>-</sup> son agresivos para el acero<sup>(67)</sup>.

Probeta 2

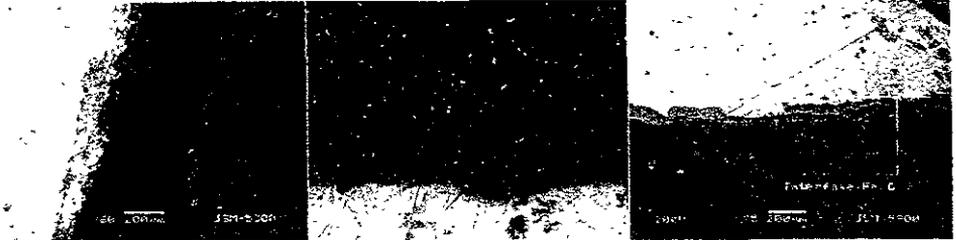


Figura 4.45. Micrografías del sistema: a) intercara Zn/concreto; b) Concreto + Acero inox y c) concreto/ acero.

En la figura 4.45 b) se muestra como el acero inoxidable empleado como contacto eléctrico se ve intacto, lo cual indica que tampoco se vio afectado por los iones  $Br^-$ , que al parecer permanecen solo cerca de la intercara Zinc / concreto<sup>(67)</sup>.

Probablemente en la figura 4.45 c) si se halla presentado un poco de productos de corrosión del hierro, ya que en esta probeta la PC, falló o no fue eficiente cerca del día 42, aunque aparentemente no se observó nada.

Probeta 3.

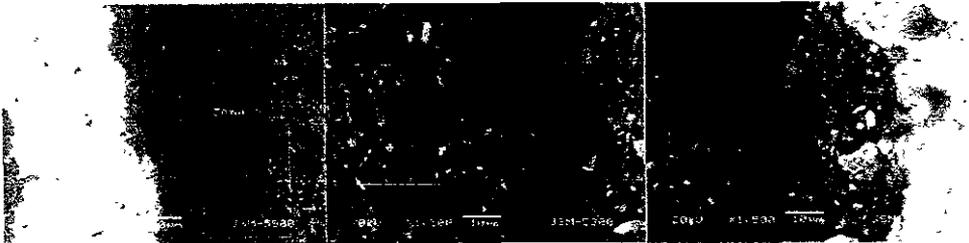


Figura 4.46. Micrografías del sistema: a) intercara Zn/concreto, b) Concreto y c) concreto/ acero.

En la figura 4.46a) en el borde interior del zinc, se ve una capa más oscura que la del propio zinc, esta puede estar formada de productos de corrosión del zinc.

Para tener idea de cómo funciona un reactivo químico higroscópico se puede tomar como referencia la siguiente figura

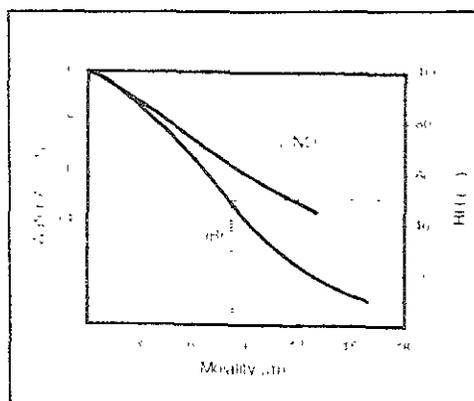


Figura 4.47. Cálculo de la actividad del agua en función de la molalidad del humectante<sup>(91,92)</sup>

Los datos presentados en la figura 4.47., son de una solución binaria de agua y sal, es una simplificación del medio (cemento), usada para comprender la función de un agente higroscópico o humectante. Por ejemplo una solución saturada de LiBr (16.7 molar), en una HR de 50% puede absorber agua aproximadamente hasta la mitad de la concentración de LiBr como se observa en la gráfica. Por último la gráfica muestra que el LiBr es un humectante más poderoso que el  $\text{LiNO}_3$ .

Los resultados obtenidos con impedancia electroquímica se validaron con la Software de la Transformada de Kramers-Kronig<sup>(83)</sup>, esto se hizo con la finalidad de saber si los resultados obtenidos de impedancia son del sistema o es "ruido", que introduce el sistema o equipo de impedancia.

De los resultados obtenidos puede considerarse con base a los gráficos mostrados en las figuras 4.48. – 4.50., que los datos validados son realmente datos del sistema y por lo tanto son confiables indicando también que la parte experimental se realizó de forma adecuada.

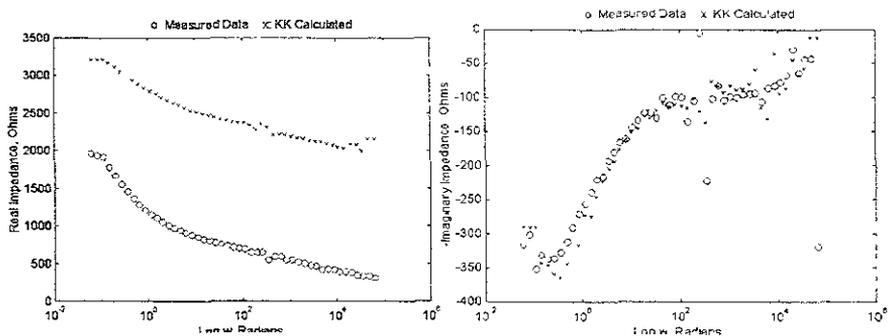


Figura 4.48. Validación de la prueba de impedancia del día 16, gráfica de  $Z'$  y  $Z''$  de la probeta 1.

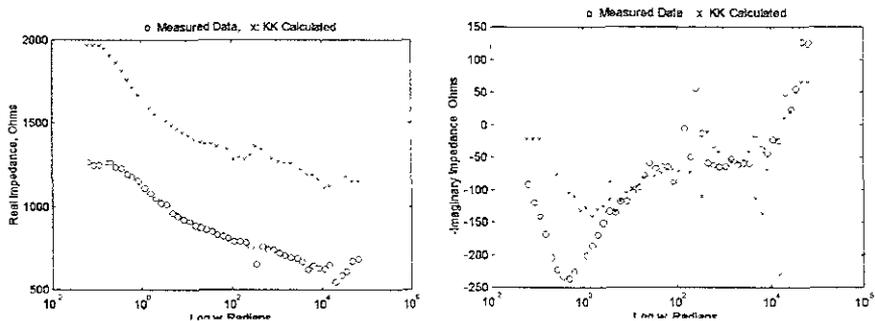


Figura 4.49. Validación de la prueba de impedancia del día 16, gráfica de  $Z'$  y  $Z''$  de la probeta 2.

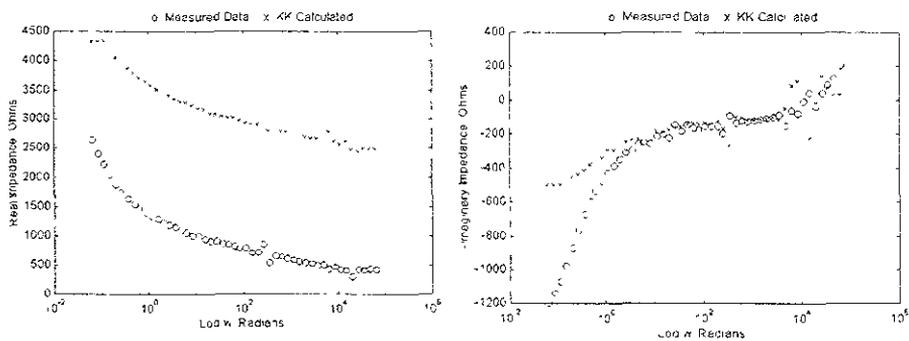


Figura 4.50. Validación de la prueba de impedancia del día 16, gráfica de  $Z'$  y  $Z''$  de la probeta 3.

# Capítulo 5

**5. Análisis de resultados.**

En primer lugar se describen los diagramas de potencial vs tiempo de las celdas 1, 2 y 3. Se registró el potencial antes de introducir la probeta y después de introducir ésta dentro de la celda de HR “controlada”, el registro de potencial se muestra en la tabla 5.1. Después por tres días y aproximadamente por 5 horas hasta que la HR se estabilizó, después de tres días de haber medido la probeta a la celda se iniciaron las pruebas de Impedancia.

Tabla 5.1. Potenciales de varilla antes y después de introducir las probetas a la celda

Celda 1	Potencial antes de	-699 (mV) vs ECS
	Potencial después de	-720 (mV) vs ECS
Celda 2	Potencial antes de	-579 (mV) vs ECS
	Potencial después de	-612 (mV) vs ECS
Celda3	Potencial antes de	-620 (mV) vs ECS
	Potencial después de	-658 (mV) vs ECS

Como se mencionó anteriormente al momento de colocar las probetas en la celda se registró el potencial de varilla a lo largo de la experimentación.

Analizando el gráfico de la probeta 1 (ver figura 4.2.) se observa el efecto que tuvo la HR sobre las probetas desde el momento en que se cerró la celda de HR, se observa un potencial (par galvánico Fe/Zn) inicial de -699 mV vs ESC y que al día 1 (cuando iniciaron las pruebas de impedancia) ya tenía un valor alrededor de -850 mV vs ESC. Cabe mencionar que para poder medir los valores de potencial al inicio de la prueba se recurría a humedecer ligeramente un algodón con agua destilada, para facilitar el contacto eléctrico. Después de los primeros dos días ya no fue necesario humedecer el algodón.

Volviendo al gráfico de la probeta 1 se observa que durante treinta y un días el potencial de la varilla (par galvánico Fe/Zn) tomaba valores de potencial de -850

vs ESC, pero al día treinta y dos se agregó una solución de bromuro de litio (LiBr) con una concentración de 300 gr/lt, el efecto que se observa es el desplazamiento del valor de potencial, este cambio fue de un potencial de  $-850$  mV vs ESC a  $-929$  mV vs ESC, este cambio de potencial se presentó al agregar 2 ml de solución de LiBr ( $6.7$  mg/cm<sup>2</sup> de Zn), la solución se agregó con una jeringa, perforando la tapa de la celda con la misma aguja de la jeringa.

Después de haber agregado la solución durante diez días más, se dejó de adicionar por diez días, este efecto se puede observar bien en la gráfica (figura 4.2.) ya que a partir del día treinta y tres los potenciales del par Fe/Zn, fueron del orden de  $-950$  mV vs ESC hasta el día cuarenta y dos, como se mencionó anteriormente se dejó de adicionar la solución por 10 días y el potencial de la probeta1 permanece constante desde el día 43 hasta el día 53 el valor promedio del potencial fue de  $-925$  mV vs ESC, a partir del día 53 se agregaron nuevamente 2 ml cada día hasta el día 63 donde el valor de potencial fue del orden de  $-940$  mV vs ESC. Después del día sesenta y tres se dejó de agregar la solución de bromuro de litio (LiBr). Al día 70 se observa que el potencial cambia drásticamente, este cambio es de más de 100 mV, ya que de un potencial de  $-950$  mV cambia hasta un valor de  $-817$  mV.

Este cambio tan repentino se asocia a la pérdida de contacto del recubrimiento de Zinc, posiblemente debido a un mal acabado en la preparación de la probeta, pues a pesar de que la probeta era cilíndrica, la superficie no estaba totalmente homogénea, una parte de la superficie estaba ranurada en forma de triángulo y en esta zona el recubrimiento de Zinc era más delgado que en el resto de la probeta, la delaminación se debe a que en esta zona donde el Zinc era más

delgado, se perdió contacto eléctrico y por lo tanto continuidad. Otra de las posibles causas pudo haber sido la formación de productos de corrosión del Zinc en la intercara Concreto/Zinc, como describen **Covino Jr. et al<sup>(59)</sup>**, en su trabajo.

Para el caso de la celda 2 (ver figura 4.5.) se puede observar que los potenciales oscilan entre valores de  $-400$  mV vs ESC y  $-780$  mV vs ESC, donde al menos termodinámicamente el acero no está protegido, al igual que la probeta anterior se pueden ver valores de potencial muy inestables, pero al agregar la solución de bromuro de litio (LiBr), el día treinta y dos presenta un desplazamiento de potencial de más de  $200$  mV en el sentido negativo, es decir hacia el potencial de protección. El valor de potencial del día treinta y dos es de  $-888$  mV vs ESC, comparado con el del día treinta y uno que es de  $-661$  mV vs ESC, se agregaron  $2$  ml de la solución de bromuro de litio (LiBr) a la concentración de  $300$  g/l, durante diez días y se puede ver que el potencial se estabiliza alrededor de  $-900$  mV vs ESC.

Al día cuarenta se observa un desplazamiento de potencial, en el sentido positivo pasando del día cuarenta y uno con un valor de potencial de  $-871$  mV al día cuarenta y dos con un potencial de  $-565$  mV, se sigue registrando el potencial y al día setenta se observa una disminución del potencial, de valores de  $-570$  mV a  $-402$  mV estos valores de potencial representan el valor de potencial del acero, ya que cuando los potenciales son del orden de  $-860$  mV a  $-950$  mV estamos viendo valores que son del Zinc. La disminución del potencial se puede asociar con el mismo fenómeno, que se presentó en la probeta 1, es decir la delaminación y pérdida de contacto eléctrico, pues la probeta presentaba el mismo problema,

tenía una ranura a todo lo alto de la probeta, esto se pudo ver una vez que se abrieron las celdas donde se encontraban puestas las probetas.

Cabe mencionar que el recubrimiento de Zinc presentó un producto de color blanco sólo en algunas zonas. Producto que sólo se presentó en la parte superior y externa del recubrimiento y que ante la imposibilidad de no poder abrir la celda no se recolectó para analizarlo.

Al final del experimento se comprobó que el recubrimiento de Zinc de la probeta 2 estaba totalmente delaminado y esta es quizá la razón por la cual el valor del potencial disminuyó drásticamente. La razón de la delaminación se debió quizá a una mala preparación de superficie y a la geometría que tenía la probeta, pues probetas preparadas con tres años de antigüedad y que estuvieron sumergidas en solución por un año no presentan problema de delaminación.

Para la probeta 3 se puede ver en el gráfico correspondiente (ver figura 4.8.) los valores de potencial que cambian al inicio de la prueba de  $-695$  mV a  $-900$  mV comparando el valor de potencial de la probeta al momento de inicio de la prueba y hasta el día seis. Después, del día seis hasta el día treinta y uno se puede ver que el potencial va disminuyendo con respecto al tiempo, esto es de un valor de potencial de  $-650$  mV correspondiente al día siete el potencial disminuye (se hace más negativo) hasta un potencial de  $-853$  mV correspondiente al día treinta y uno. Una de las causas de esta disminución puede deberse a que esta probeta estaba dentro de una celda que contenía una solución que crea una HR de 84%, según la norma ASTM E-104

Posteriormente, al igual que a las probetas 1 y 2, se le agregó la solución de bromuro de litio (LiBr) a la misma concentración (300 g/l). Se puede observar que el potencial se desplaza a  $-900$  mV vs ESC al día treinta y dos. Y al día treinta y tres el potencial se desplaza a  $-980$  mV vs ESC y al día treinta y cuatro se estabiliza el potencial alrededor de  $-950$  mV vs ESC, la solución se agregó igual durante 10 días (del día treinta y uno hasta el día cuarenta y uno), después de este día se dejó de agregar la solución durante diez días, (del día cuarenta y dos al día cincuenta y dos) se puede ver que el potencial cambia por pocos milivolts, pero siempre esta cerca de  $-950$  mV vs ESC.

Al día cincuenta y tres se vuelve agregar la solución por diez días, hasta el día sesenta y tres, como se puede ver el potencial se estabiliza en valores de  $-945$  mV vs ESC. Nuevamente se dejó de agregar la solución y en el día setenta se nota una disminución de potencial súbita hasta un valor de  $-852$  mV vs ESC, probablemente debido a la pérdida de contacto eléctrico entre el zinc y la posterior delaminación, como se había mencionado anteriormente, cabe mencionar que en las probetas 1 y 3 sólo se encontró pérdida de unión entre el recubrimiento de zinc, quizá causada por la ranura mencionada. Y en la probeta 2 sí se presentó una pérdida de enlace en todo el recubrimiento de Zinc, además del contacto eléctrico del propio Zinc.

En la figura 4.10. se puede ver claramente el efecto que tuvo la solución de LiBr sobre los valores de potencial, sobre todo en los días característicos que son del 32 al 41 de las 3 probetas.

En las tablas 4.3, 4.5 y 4.7 se muestran los valores de densidad de corriente representativos de la probeta 4, 5 y 6, respectivamente cuya conexión

entre el Zinc y el acero se hizo mediante una resistencia de 100 Ω. En la probeta 4 y 5 se nota un aumento en la salida de corriente desde el día 32, figura 4.3. y 4.6, esto se puede asociar al agente humectante que se agregó, además el aumento en la salida de corriente coincide con los días en los cuales el potencial es muy negativo (-950 mV) en ambas probetas. En la probeta 6 figura 4.7. no se ve este cambio, pero la corriente que drena el zinc parece ser constante y quizá esto indique que el zinc siempre esta activo, quizá debido a que el contenedor tenia una solución que crea una humedad relativa más alta (según norma ASTM E 104) que la de las otras dos probetas.

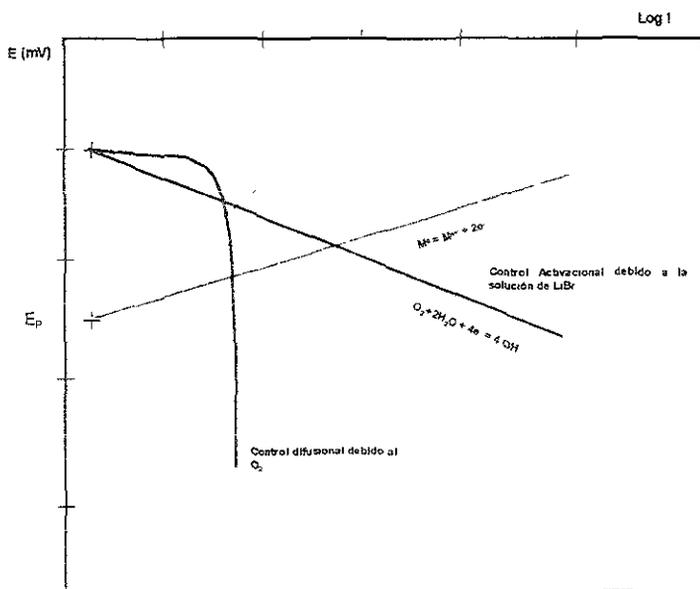
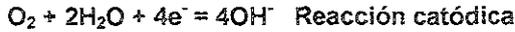


Figura 5.1. Diagrama de Evans donde se describe el efecto de agregar LiBr al sistema de PC

Realizando un análisis simple del sistema, se observa que al agregar LiBr, el potencial de la varilla se vuelve más negativo, la salida de corriente aumenta y en la parte de impedancia el Log de  $|z|$  aumenta poco y enseguida disminuye, así

como el ángulo de fase Estos hechos sugieren la hipótesis de que el oxígeno es el que controla el proceso de acuerdo a la reacción



Por lo tanto la explicación electroquímica a estos resultados es que al agregar la solución de LiBr, la reacción se depolariza, ya que el LiBr aporta agua y oxígeno disuelto en ésta. Entonces el proceso de estar controlado por la difusión de oxígeno, pasa a control activacional, esto es el potencial se vuelve mas negativo y la corriente aumenta.

Para corroborar el efecto del bromuro de litio y el oxígeno en las probetas de concreto se realizaron pruebas con la técnica de extrapolación de Tafel en dos soluciones que fueron NaCl, NaCl + LiBr con oxígeno y sin oxígeno, también se hizo con solución de Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> + LiBr con oxígeno y sin oxígeno. A continuación se muestran los diagramas obtenidos donde se puede observar el efecto de la presencia de oxígeno.

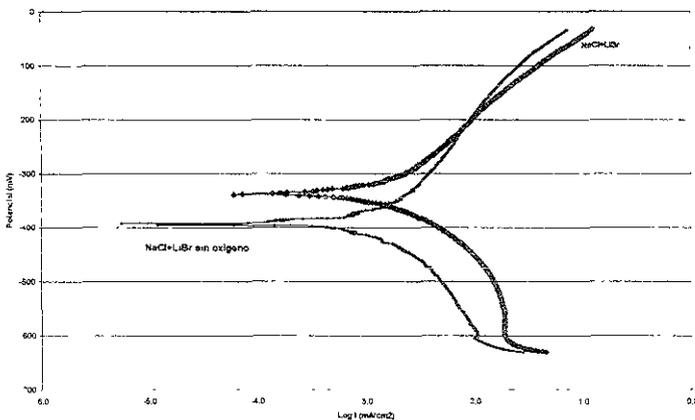


Figura 5.2. Grafica de acero en NaCl +LiBr con y sin oxígeno

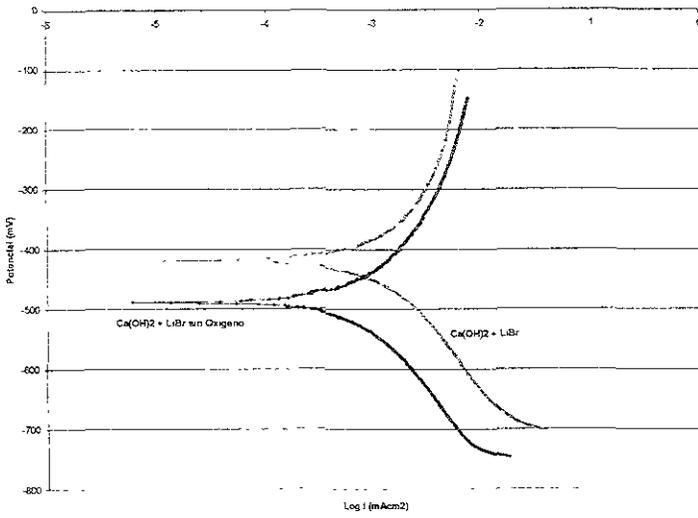


Figura 5.3. Grafica de acero en  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{LiBr}$  con y sin oxígeno

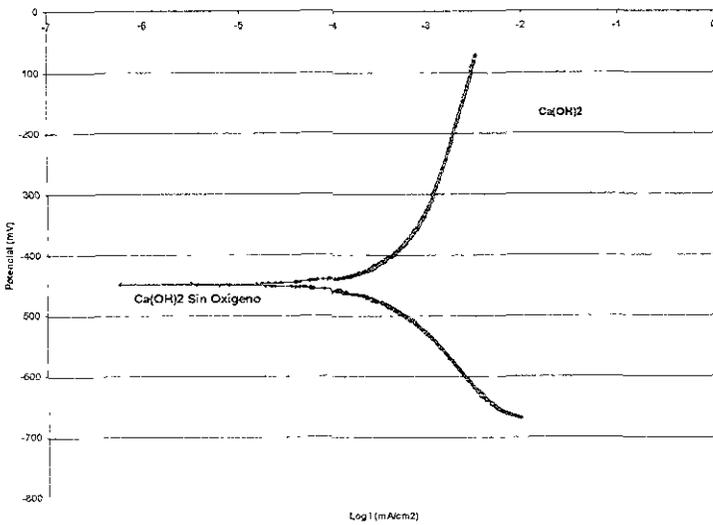


Figura 5 4. Grafica de acero en  $\text{Ca(OH)}_2$  con y sin oxígeno

Se puede ver que en presencia de oxígeno se encuentra un aumento en la salida de corriente, lo cual, era lo que se esperaba, pues en el sistema Acero/Concreto/Zinc, el LiBr proporciona una cierta cantidad de oxígeno por el agua que este retiene.

Antes de realizar el análisis de los diagramas de impedancia es necesario recordar como es el diagrama de impedancia para el caso de un proceso de transferencia de carga simple:

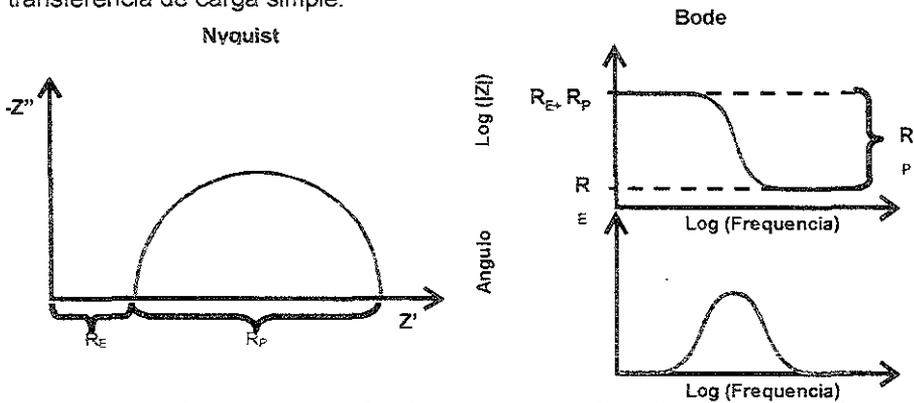


Figura 5.5. Diagrama de impedancia para un proceso de transferencia de carga simple

En el diagrama anterior el máximo del semicírculo representa la capacitancia y el diámetro del semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga, que como se había mencionado para un proceso de transferencia de carga simple la  $R_{ic}$  es igual  $R_P$ , por lo tanto este valor de  $R_P$  que se obtiene a partir de los diagramas de impedancia puede introducirse en la ecuación de Stern-Geary y obtener la corriente de corrosión y a partir de esta la velocidad de corrosión, de acuerdo a la expresión.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

En el diagrama de Bode ( $\log Z$  vs  $\log f$ ) representa las resistencias y la capacitancia, esto es las líneas rectas son resistencias del sistema, una del electrolito y otra de la resistencia de la doble capa electroquímica y la pendiente representa a la capacitancia de la doble capa electroquímica, el circuito equivalente que representa este fenómeno es el siguiente.

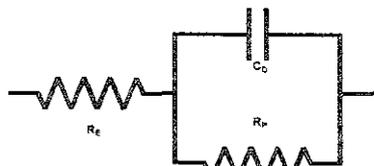


Figura 5.6. Circuito equivalente que representa al proceso de transferencia de carga simple

Por lo que una línea recta en un diagrama de Bode representaría un comportamiento totalmente resistivo, y a la vez si un sistema da como respuesta una pendiente como la mostrada en la figura 5.5; el comportamiento sería totalmente capacitivo. En el diagrama de Bode ( $\text{ángulo vs } \log f$ ), el máximo representa la formación de un semicírculo y la existencia de un proceso o una constante de tiempo, que se lleva a cabo en el sistema

En trabajos realizados anteriormente y presentados en los congresos CONPAT 1999<sup>(89)</sup> y NACE 2000<sup>(90)</sup> se ha encontrado que los diagramas de ángulo de fase vs  $\log$  frecuencia son una herramienta muy valiosa para hacer el seguimiento del proceso de PC de la varilla de acero con zinc aplicado por proyección térmica.

En ambos trabajos se hicieron dos experimentos diferentes, uno con el sistema acero/concreto/zinc y otro con el par galvánico acero/zinc en agua en NaCl al 3% en peso. A continuación se describen los resultados<sup>(89,90)</sup> de estos trabajos

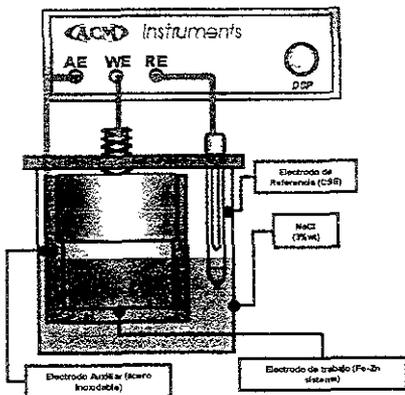


Figura 5.7. Esquema de sistema Acero/Concreto/Zinc<sup>(88)</sup>.

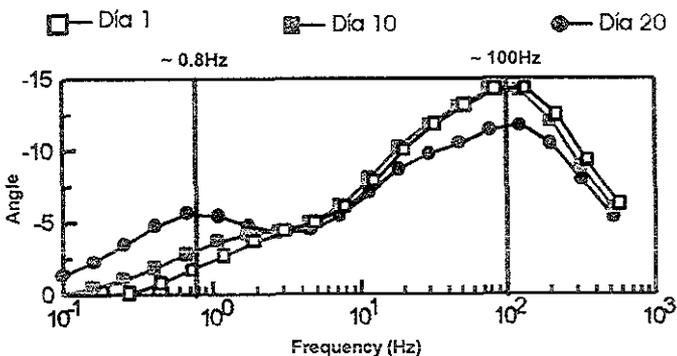


Figura 5.8. Resultados de impedancia del sistema acero/concreto/zinc<sup>(88)</sup>.

En la figura anterior se reporta que el pico que aparece a frecuencias de  $10^2$  corresponde al zinc y el pico que aparece a bajas frecuencias entre  $10^{-1}$  y  $10^0$  corresponde al acero<sup>(89,90)</sup>. Los valores de potencial correspondientes a los días 1, 10 y 20, son -1032, -990 y -896. la conclusión de los resultados de las graficas anteriores muestra que el primer pico ( $10^2$ ) corresponde al Zinc y el segundo pico ( $10^{-1}$  y  $10^0$ ) al acero. Esto se puede corroborar con los estudios del par galvánico acero/zinc en solución de NaCl.

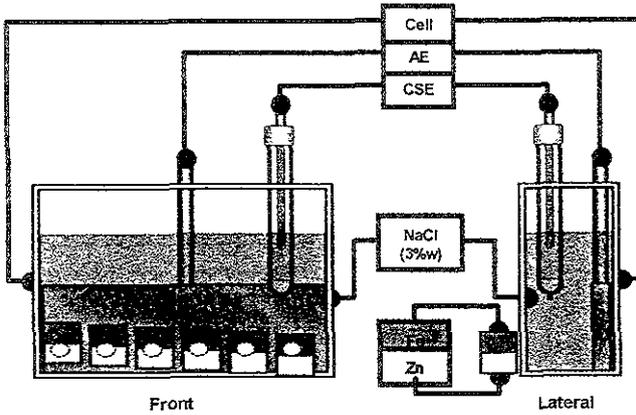


Figura 5.9. Esquema del sistema acero/zinc en NaCl<sup>(90)</sup>.

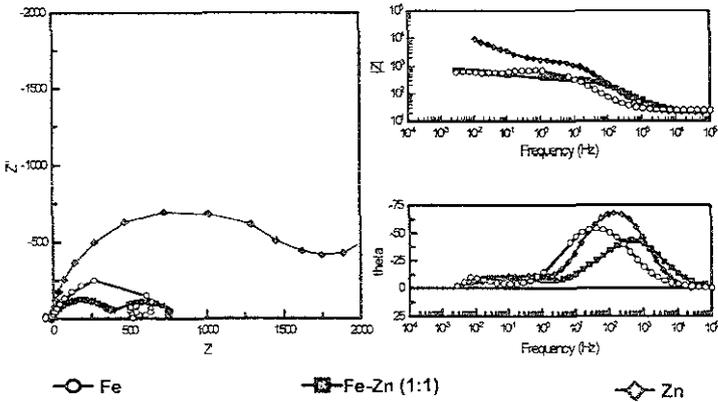


Figura 5.10. Diagrama de impedancia para el par galvánico acero/zinc en NaCl<sup>(90)</sup>.

Se puede observar en el diagrama de ángulo de fase vs log frecuencia, lo anteriormente propuesto, el diagrama de ángulo de fase muestra dos constantes de tiempo una a 4 Hz y otro 300Hz que como ya se había sugerido pueden corresponder al acero y al zinc respectivamente

El posible mecanismo propuesto del proceso que se esta llevando a cabo en el sistema de acero/concreto/zinc, se presenta a continuación.

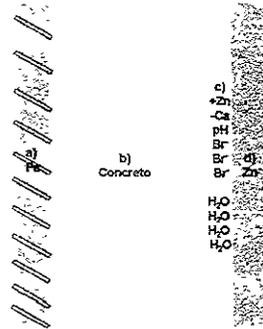
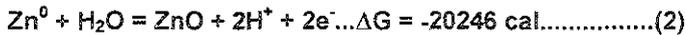
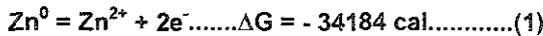
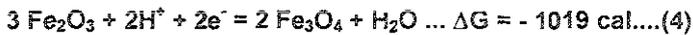


Figura 5.11. Esquema del proceso que se lleva a cabo en el sistema acero/concreto/zinc, a)acero, b)concreto, c)zona de reacción y d)recubrimiento de zinc.

En la figura anterior se presentan cuatro zonas donde la zona a) acero, b) pasta de cemento, c) intercara Zn/concreto y d) zinc. Como se puede ver existen cuatro zonas, donde la más importante es la intercara Zn/concreto, donde se observa la participación de esta intercara en el sistema acero/concreto/zinc. Las posibles reacciones que toman lugar en la intercara Zn/concreto serían.



Por otro lado las posibles reacciones que podrían llevarse a cabo en el cátodo (acero) son las siguientes:



La reacción 2 se propone ya que esta se llevaría a cabo en el zinc, pues esta reacción produce protones que serían los causantes de la disminución del

valor de pH en la intercara Zn/concreto, reportado en los estudios previos realizados por **Covino et al**<sup>(59)</sup>, donde mencionan una disminución de valores de pH de 12.5 a 9 u 8. Señalando, también la presencia de un compuesto llamado simonkolleita ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ), indicando este la reducción de pH en la intercara zinc/concreto. En esta zona se ha reportado que existe una disminución de calcio, este elemento se sugiere que es desplazado por el zinc, por lo que esta zona es rica en zinc. Por otro lado una vez que se ha agregado la solución de LiBr al concreto, el  $Br^-$  tiende a acumularse en la intercara Zn/concreto y cerca de esta, provocando que esta zona sea preferencial para que el agua se absorba, por esta razón se propone la reacción 2, como se ilustra en la figura 5.11.

En la figura 5.11; la zona c) representa una zona denominada "zona de reacción", que describen **Covino et al**<sup>(59,69)</sup>, y **Holcomb et al**<sup>(91)</sup>. La cual es resultado del proceso de oxidación del ánodo de zinc. Esta zona puede dividirse en dos partes, una rica en zinc y pobre en calcio donde el calcio es desplazado por el zinc y otra que es rica en calcio y pobre en zinc. En la figura 5.12, se muestra como cambia la concentración de Ca y Zn en la intercara concreto/zinc, este resultado es muy coherente con los resultados que obtuvo **Covino et al**<sup>(59)</sup>.

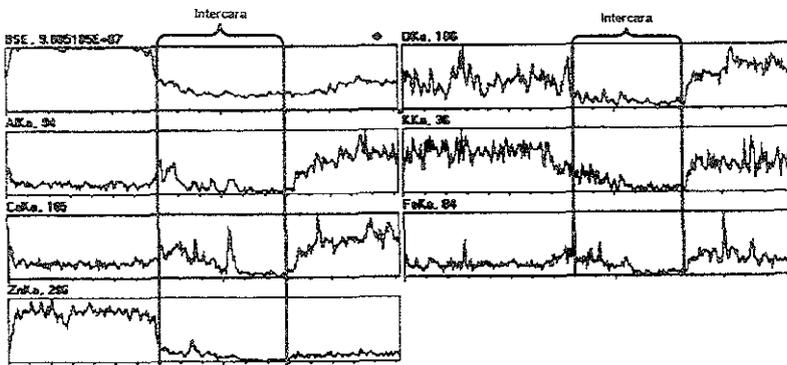


Figura 5.12. Resultados de microanálisis realizado por MEB.



Figura 5.13. Intercara zinc/concreto correspondiente al microanálisis.

Covino et al<sup>(59,69)</sup>. y Holcomb et al<sup>(91)</sup>. describen la “zona de reacción” como una serie de resistencias, esto puede describirse como sigue:

Resistencias interfaciales:

- ✓ Acero/concreto.
- ✓ Concreto (zona de reacción).
- ✓ Zinc/concreto

## Resistencias de "Bulk".

- Acero
- Concreto
- Zona de reacción
- Zinc.

Para representar las resistencias mencionadas se propone el siguiente modelo eléctrico.

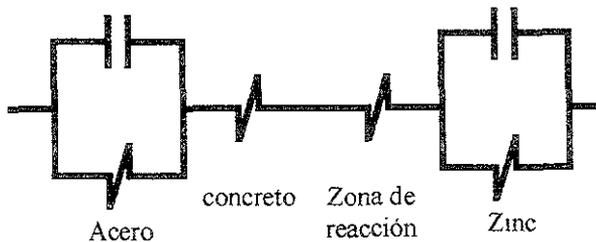


Figura 5.14. Modelo eléctrico para representar el sistema Acero/concreto/zinc.

Por lo anterior puede suponerse que las medidas de impedancia obtenidas nos están dando información tanto de las intercaras Zn/concreto, Fe/concreto, concreto y zona de reacción.

Para corroborar lo anterior en la figura 5 13 Se muestra la micrografía de la intercara Zn/concreto, la cual se asocia al modelo eléctrico mostrado en la figura 5.14.

Los difractogramas de la figura 5 15. representan lo descrito anteriormente, se ve que en la zona "a" existe un aumento de zinc y una disminución de calcio.

En la figura 5 16a. y 5 16b, se observa la acumulación del bromuro cerca de la intercara Zn/concreto. Lo cual demuestra que la reacción 2 es la que se lleva a cabo.

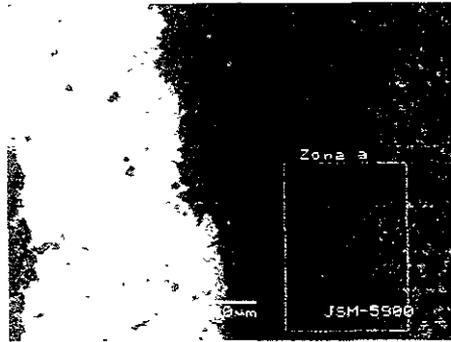


Figura 5.15. Micrografía de la intercara Zn/concreto a la cual se asocia el modelo eléctrico.

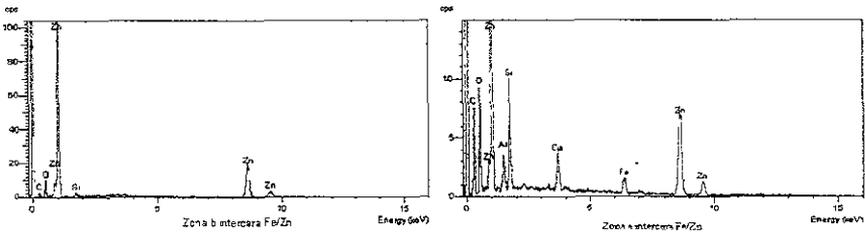


Figura 5.16a. Difractograma de la intercara Zn/concreto.

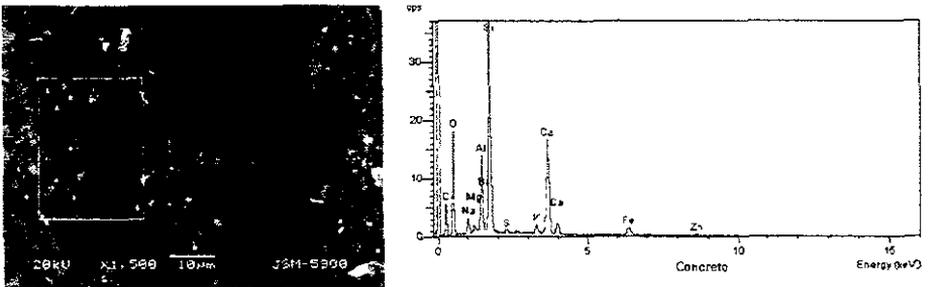


Figura 5.16 b. Micrografía y difractograma del concreto en las proximidades del zinc.

### Análisis de los diagramas de impedancia.

Con base en las consideraciones anteriores se puede realizar un análisis de los diagramas de impedancia obtenidos del sistema acero/concreto/Zn, en las cámaras de humedad relativa.

#### Probeta 1

De los diagramas de impedancia que se presentan en la figura 4.11, se muestran los diagramas de la probeta 1 de los días 1 – 7. Se puede ver, que la curva del primer día tiene una resistencia de electrolito ( $R_{\Omega}$ ) de  $4500 \Omega \text{ cm}^2$ . Comparado con la del día 7, donde la resistencia del electrolito es de aproximadamente  $1250 \Omega \text{ cm}^2$ . En el diagrama de Nyquist se aprecia la formación de dos semicírculos deprimidos, uno pequeño a altas frecuencias y otro más grande a bajas frecuencias, en el diagrama de ángulo de fase se presentan dos picos que indican la formación de dos semicírculos, esta característica se presenta en las curvas del día 1–7

En la figura 4.12, se presentan los diagramas de impedancia para la misma probeta del día 8 - 14, donde se puede ver claramente la formación de dos semicírculos pequeños, como el del día 9 y 10, que presentan valores de resistencia de electrolito del orden de  $1250 \Omega \text{ cm}^2$ , y los semicírculos que se aprecian aparentemente presentan un diámetro menor que el diagrama del día 14 aunque este diagrama tiene el mismo valor de resistencia de electrolito ( $R_{\Omega}$ ).

Para la figura 4.13, se puede ver que los diagramas de Nyquist la  $R_{\Omega}$  tiende a disminuir alrededor  $500 \Omega \text{ cm}^2$ , y en el diagrama de Nyquist no se observa la formación de los dos semicírculos, pero en el ángulo de fase se presentan dos

picos al igual que en la figura 4.11, pero en el diagrama de Bode se ve la reducción de la  $R_{\Omega}$ , debido quizá al efecto de la humedad relativa\*

El gráfico de la figura 4.14, muestra las gráficas del día 22-28, se observa un semicírculo pequeño y después en todas las curvas de esta gráfica se observa una línea recta que puede ser asociada a una especie que este difundiendo dentro del concreto, de acuerdo con las curvas de Tafel (figuras 5.2, 5.3. y 5.4) la especie que difunde y controla el proceso es el oxígeno. Los valores de  $R_{\Omega}$ , son del orden de  $250 \Omega \text{ cm}^2$ . Aunque en el diagrama de ángulo de fase se pueden apreciar dos picos muy poco marcados, con excepción del día 22 que se notan muy marcados dos picos que indican la presencia de dos semicírculos; los cambios de  $R_{\Omega}$ , como se menciona anteriormente se pueden asociar con la absorción de humedad de la probeta.

El gráfico de la figura 4.15, muestra las curvas para los días 29-35 Esta gráfica es muy importante, pues en el día 32 se agregó la solución de bromuro de litio y en el diagrama de Nyquist se ve un cambio en la  $R_{\Omega}$  y un cambio en la línea recta que se presentaba en las curvas de la figura 4.14 Esta línea recta pasa a formar un semicírculo muy marcado en el diagrama de ángulo de fase, el cambio de  $R_{\Omega}$ , se puede ver mejor en el diagrama de Bode (modulo de impedancia). Las curvas de ángulo de fase vs log f presentan un incremento en el pico que corresponde al zinc, siguiendo la hipótesis de Pérez et al<sup>(89)</sup> y Talavera et al<sup>(90)</sup>; el aumento de ángulo de fase es de -20 a - 27 grados, un aumento de ángulo de fase

\* Nota: Cabe mencionar que la solución que contenía la celda debía proporcionar una HR del 11%, pero la humedad cambiaba demasiado, este cambio de la HR es causado por la humedad absorbida por la probeta durante el experimento

indica cambio de comportamiento resistivo a comportamiento capacitivo<sup>(14)</sup>. El cambio en el diagrama de ángulo de fase aparece cuando se agrega la solución de LiBr, este cambio también se presenta en los valores de potencial que se muestran en la figura 4.10, los valores de potencial cambian de  $-870$  a  $-950$  mV. Estos valores son similares a los reportados por **Pérez et al**<sup>(89)</sup> y **Talavera et al**<sup>(90)</sup>.

En la figura 4.16, se muestran las curvas del día 36-42. En el diagrama de Nyquist se puede ver la formación de dos semicírculos y el valor de la  $R_{\Omega}$ , es de alrededor de  $250 \Omega \text{ cm}^2$ , en el diagrama de ángulo de fase se ven dos picos que indican la formación de dos semicírculos en el diagrama de Nyquist uno de menor tamaño a altas frecuencias y uno de mayor tamaño a bajas frecuencias.

En la figura 4.17, se aprecian curvas de la misma forma que en la figura 4.13, la  $R_{\Omega}$  es del orden de  $125 \Omega \text{ cm}^2$ . Se presenta un semicírculo pequeño a altas frecuencias y uno demasiado grande, la causa en la disminución de la  $R_{\Omega}$  se asocia a la adición de la solución de LiBr. En las curvas de la figura 4.12, se observa el mismo comportamiento, se aprecia la disminución de la  $R_{\Omega}$  y además el primer semicírculo tiende a desaparecer y en su lugar aparece una línea recta a altas frecuencias, a bajas frecuencias el segundo semicírculo parece hacerse mas grande, en el diagrama de ángulo de fase el pico que aparece a altas frecuencias parece que empieza desaparecer, y solo se ve una línea que desciende, hacia bajas frecuencias, que parece ser la continuación de un máximo asociado al zinc

La figura 4.18, en el diagrama de Nyquist, el primer semicírculo tiende a convertirse en una línea recta a altas frecuencias, pero a bajas frecuencias se forma un semicírculo de diámetro muy grande, esto reflejado en el diagrama de

ángulo de fase, solo aparece un pico a bajas frecuencias y a altas frecuencias una línea que viene de altas frecuencias que finalmente parece formar parte de un pico.

La figura 4 19, presenta en el diagrama de Nyquist un semicírculo de diámetro muy pequeño a altas frecuencias, con la  $R_{\Omega}$  del orden de  $125 \Omega \text{ cm}^2$ . El semicírculo de altas frecuencias tiene un diámetro muy grande, pero en el diagrama de ángulo de fase se muestra un pico mas grande (el de alta frecuencias asociado al Zinc), y a bajas frecuencias este pico se hace muy pequeño asociado al acero. En el diagrama de magnitud de impedancia no se nota ningún cambio.

Los diagramas de impedancia de la probeta 1 tienen un cambio muy importante en la resistencia del electrolito, debido a la cantidad de sal agregada, así mismo los diagramas de Nyquist presentan un cambio muy grande en los diagramas después del día treinta y dos, comparados con los gráficos previos a este día.

En todas las gráficas que se presentan a partir del día 32 hasta el día 69, para la probeta 1, el potencial de protección se mantuvo aproximadamente en  $-950 \text{ mV vs ESC}$ , pero para el día 70 el potencial disminuyo a un valor de  $-817 \text{ mV}$ .

### Probeta 2

De los diagramas de la probeta 2 empezando por el gráfico de la figura 4.21, en el diagrama de Nyquist del primer día tiende a presentar un solo semicírculo, este semicírculo esta deformado, pero los de los siguientes días tienden a formar dos semicírculos, esto se puede comprobar analizando el

diagrama de ángulo fase, que presenta ligeramente dos picos Y en el diagrama de la magnitud de impedancia solo se ve una disminución de la resistencia.

Para el gráfico de la figura 4.22, se pueden ver que en el diagrama de Nyquist se presenta una  $R_{\Omega}$ , de  $1250 \Omega \text{ cm}^2$ , y tienen la tendencia a formar dos semicírculos uno a alta frecuencia de diámetro muy pequeño, y el otro a baja frecuencia de diámetro muy grande. El diagrama de ángulo de fase tiende a formar dos picos uno a alta frecuencia y otro a baja frecuencia

Para el gráfico de la figura 4.23, la tendencia a formar dos semicírculos en el diagrama de Nyquist, desaparece y solo parece presentarse un semicírculo, aunque aparecen semicírculos muy grandes como el del día 15 y 19, los diagramas del día 20 y 21 presentan solo un semicírculo de diámetro pequeño, comparado con los del día 15 y 19.

Para el gráfico de la figura 3.1.24, se presentan diagramas de Nyquist con valores de  $R_{\Omega}$  del orden de  $500 \Omega \text{ cm}^2$ , y formando solo un semicírculo, de diámetro muy grande, la presencia de un solo semicírculo se puede comprobar con el diagrama de ángulo de fase, que muestra solo un pico a bajas frecuencias. Que en principio debe asociarse al acero.

En el gráfico de la figura 4.25, se presentan diagramas de Nyquist, que presentan valores de  $R_{\Omega}$  del orden de 100 y  $500 \Omega \text{ cm}^2$ , las curvas presentan semicírculos, de diámetro muy grande, pero en el diagrama de ángulo de fase sólo presenta un máximo a bajas frecuencias, en el de modulo de impedancia sólo se observa una disminución en la resistencia debido a la solución que se había

agregado. Hasta aquí los diagramas de impedancia obtenidos pueden estar asociados al par galvánico Fe-Zn.

En el gráfico de la figura 5.26, los diagramas de Nyquist en este gráfico están muy deformados, de estos diagramas no se puede decir nada, solo que los valores de  $R_{\Omega}$ , son de aproximadamente 500 y 1000  $\Omega \text{ cm}^2$ , en el diagrama de ángulo de fase y en el modulo de impedancia, solo se puede ver una línea, quizá de un comportamiento más resistivo que capacitivo. A pesar de que ya se había agregado el LiBr.

Cabe mencionar que esta probeta presentó problemas de delaminación prematura, quizá esta sea una de las causas posibles por la cual no se obtuvieron diagramas claros, aunque el potencial de varilla tenía potenciales del orden de -900 mV vs ESC por lo menos durante 10 días (32-42).

En el gráfico de la figura 4.27, en el diagrama de Nyquist las curvas tienen una  $R_{\Omega}$ , del orden 1000  $\Omega \text{ cm}^2$ , estas curvas tienen un forma de línea recta, presumiblemente producto de la difusión de una especie dentro del concreto. Observando el diagrama de ángulo de fase solo podemos ver una línea de pendiente negativa quizá la formación de un pico o máximo.

En el gráfico de la figura 4.28, en el diagrama de Nyquist las curvas presentan una disminución  $R_{\Omega}$  del orden de 1000  $\Omega \text{ cm}^2$ , estas curvas tienden a formar un semicírculo a altas frecuencias y después a bajas frecuencias una línea recta, como se mencionó anteriormente, probablemente sea una difusión. En el diagrama de ángulo de fase sólo se tiene una curva que tiende a formar un máximo, pero no se llega a formar del todo. El diagrama de modulo de impedancia

presenta una resistencia y una pendiente negativa, que se asocian a la resistencia del electrolito y una capacitancia.

En el gráfico de la figura 4.29 y en la figura 4.30, en el diagrama de Nyquist las curvas presentan una  $R_{\Omega}$ , del orden de  $500 \Omega \text{ cm}^2$ , esta disminución de resistencia se asocia con la solución de bromuro de Litio LiBr, estas curvas tienden a formar un semicírculo a altas frecuencias y después a bajas frecuencias una línea recta, como se mencionó anteriormente, probablemente sea una difusión. En el diagrama de ángulo de fase sólo se tiene una curva que tiende a formar un máximo, pero no se llega a formar del todo. El diagrama de módulo de impedancia presenta una resistencia y una pendiente negativa, que se asocian a la resistencia del electrolito y una capacitancia

En todas las gráficas que se presentan a partir del día 32 hasta el día 41, para la probeta 2, el potencial de protección se mantuvo aproximadamente en -950 mV vs ESC, pero para el día 43 el potencial disminuyó a un valor de -500 mV.

### Probeta No 3

En esta probeta se sigue tomando en cuenta la hipótesis de Pérez et al<sup>(89)</sup> y Talavera et al<sup>(90)</sup>.

Para el gráfico de la figura 4.31, se puede ver en el diagrama de Nyquist que las curvas tienden a presentar la formación de dos semicírculos, uno de diámetro pequeño a altas frecuencias y otro de mayor diámetro a bajas frecuencias, aunque en la curva del primer día no este del todo definido, se observa la tendencia a la formación de dos semicírculos y se puede observar en el diagrama de Nyquist que la resistencia del electrolito ( $R_{\Omega}$ ) tiene valores del orden

200 a los  $1200 \Omega \text{ cm}^2$ , en el diagrama de ángulo de fase se ve la formación de dos máximos o picos, donde cada uno de estos picos indican la formación de un semicírculo.

En el gráfico de la figura 4.32, se puede ver nuevamente en el diagrama de Nyquist que la  $R_{\Omega}$ , es del orden de los  $1500 \Omega \text{ cm}^2$ , en esta parte los diagramas de impedancia forman un semicírculo más definido a altas frecuencias, comparado con los de la figura 4.31, y se ve con mayor claridad a bajas frecuencias, en el diagrama de ángulo de fase se nota con mayor claridad la formación de los dos picos o máximos, que sugieren la formación de dos semicírculos, en el diagrama de modulo de impedancia sólo se ve un incremento de la resistencia del electrolito, y las líneas parecen tener un comportamiento resistivo-capacitivo.

En el gráfico de la figura 4.33, en el diagrama de Nyquist las curvas presentan una  $R_{\Omega}$ , con valores del orden de  $500-1600 \Omega \text{ cm}^2$ , como se puede observar en este diagrama la formación de dos semicírculos cada vez es más clara, quizá debido a la humedad relativa que se encontraba en el la celda, se puede ver muy claro que a altas frecuencias se forma un semicírculo de diámetro muy pequeño y a bajas frecuencias se forma un semicírculo de diámetro muy grande, en el diagrama de ángulo de fase se puede ver que la formación de dos picos o máximos, indican la formación de dos semicírculos del diagrama de Nyquist, en el diagrama de modulo de impedancia sólo se nota que las líneas tienen un comportamiento resistivo-capacitivo.

En el gráfico de la figura 4.34, se observa en el diagrama de Nyquist la  $R_{\Omega}$  tiene valores alrededor de  $250-500 \Omega \text{ cm}^2$ , también puede verse la formación de

un semicírculo a altas frecuencias pero de diámetro pequeño, y en la zona de bajas frecuencias ya no se observa la formación de un segundo semicírculo, sólo se ve una línea recta, quizá esta línea recta se pueda asociar a la difusión de alguna especie dentro del concreto y que esta controla el proceso de PC, en el diagrama de ángulo de fase no se observan claramente los dos máximos y solo se observa uno a altas frecuencias en todas las curvas, y a bajas frecuencias solo se ve una línea recta. Y en el diagrama de magnitud de impedancia se ven solamente líneas rectas, estas líneas rectas comparadas con las de las de la figura 4.33, parecen tener un comportamiento más capacitivo que resistivo.

En el gráfico de la figura 4 35, se observa en el diagrama de Nyquist la  $R_{\Omega}$  tiene valores alrededor de 250-500  $\Omega \text{ cm}^2$ , también puede verse la formación de un semicírculo a altas frecuencias, pero de diámetro pequeño y en la zona de bajas frecuencias ya no se observa la formación de un segundo semicírculo. sólo se ve una línea recta, quizá esta línea recta se pueda asociar a la difusión de alguna especie dentro del concreto y que esta controla el proceso de PC, en el diagrama de ángulo de fase no se observan claramente los dos máximos ya que sólo se observa uno a altas frecuencias en todas las curvas, y a bajas frecuencias sólo se ve una línea recta.

En el gráfico de la figura 4 36, en el diagrama de Nyquist se puede ver que la  $R_{\Omega}$ , tuvo un cambio muy notable, los valores de  $R_{\Omega}$  de 250-500  $\Omega \text{ cm}^2$ , de la figura 5 34, pasaron a valores de 65-100  $\Omega \text{ cm}^2$ , esto debido a la solución agregada de bromuro de litio, aun a altas frecuencias se observa la formación de un semicírculo y a bajas frecuencias se observa una línea recta, pero de menor

pendiente, comparada con las curvas de Nyquist de la figura 4.34, en el diagrama de ángulo de fase se puede ver la formación de un pico o máximo, que tiene valores cercanos a  $-30$  grados, y a bajas frecuencias se puede ver el inicio de la formación de un máximo, en el diagrama de modulo de impedancia se puede ver que las líneas tienen un comportamiento más capacitivo que uno resistivo o una mezcla de ambos. Se puede ver que el diagrama de Nyquist, presenta nuevamente la formación de un semicírculo de diámetro muy pequeño a altas frecuencias, pero a bajas frecuencias se puede ver que de una línea recta que formaba con una pendiente, se pasa a una línea con una pendiente mayor, esta última pendiente parece ser el inicio de un semicírculo de diámetro muy grande.

En el diagrama de modulo de impedancia se puede observar un ligero cambio en una de las líneas, por ejemplo de la frecuencia de  $10000$  Hz, a la de  $100$  Hz hay un tipo de pendiente, y de  $100$  Hz a  $0.01$  Hz se tiene otra pendiente el cambio de pendiente es poco ligero

En el gráfico de la figura 4.37, se puede observar en el diagrama de Nyquist que a altas frecuencias la formación de un semicírculo es muy notable, aunque este es de diámetro muy pequeño, pero a bajas frecuencias se puede ver un comportamiento casi lineal, asociado a la difusión de una especie, dentro del concreto, esta pendiente es mas grande que la que se presenta en el diagrama de Nyquist de la figura 4.34, pero quizá esta pendiente nos este indicando que hay una formación de un semicírculo muy grande. En el diagrama de ángulo de fase se puede ver un máximo, pero este ya ha cambiado, pues si lo comparamos con el del la figura 4 34, que tiene un amplitud mayor (se puede ver en la frecuencia), que el de la figura 4 35. no se ve la formación de un segundo pico. sólo se ve una

*línea curva que parece indicar la formación de un segundo pico. En el diagrama de modulo de impedancia se nota nuevamente líneas rectas pero con dos pendientes, este cambio de pendiente es muy ligero pero si se alcanza a apreciar.*

En el gráfico de la figura 4.38, se puede apreciar en el diagrama de Nyquist que todas las curvas tienen casi el mismo valor de  $R_{\Omega}$ , que es de aproximadamente de  $65-80 \Omega \text{ cm}^2$ , el semicírculo que se forma a altas frecuencias es de un diámetro pequeño, pero a bajas frecuencias se puede ver que se presenta una línea recta, que cambia de pendiente, este cambio de pendiente se podría asociar a la difusión de una especie dentro del concreto, en el diagrama de ángulo de fase se aprecia uno de los máximos o picos formados, este se formó a altas frecuencias, a bajas frecuencias tiende a formarse un pico, pero finalmente no se termina de formar, quedando finalmente como una línea recta. En el diagrama modulo de impedancia, al igual que las figuras 4.34 y 4.35, se puede apreciar un cambio de pendiente a la frecuencia de 100 Hz

En el gráfico de la figura 4.39, en el diagrama de Nyquist se puede apreciar nuevamente un semicírculo a altas frecuencias y la  $R_{\Omega}$ , tiene valores aproximados de  $25 - 50 \Omega \text{ cm}^2$ , el semicírculo que se forma a altas frecuencias es de un diámetro pequeño, pero a bajas frecuencias sólo se forma una línea al parecer recta y de diferente pendiente, asociando esto a una difusión de una especie dentro del concreto o a la formación de un semicírculo de diámetro muy grande.

En el diagrama de ángulo de fase se puede ver claro la formación de dos picos o máximos uno alta frecuencia y otro a baja frecuencia, donde, el de alta frecuencia ha disminuido a valores menores de 30 grados y el que ha aumentado

demasiado es el de baja frecuencia que ha aumentado a más de 30 grados. En el diagrama de modulo de impedancia, se observa una línea que tiene dos pendientes, una a altas frecuencias y otra pendiente a bajas frecuencias, el cambio de pendiente se formó aproximadamente a 100 Hz.

En el gráfico de la figura 4.40, en el diagrama de Nyquist se presenta un semicírculo de diámetro pequeño a bajas frecuencias, a altas frecuencias se presenta una línea que ya deja de ser una recta, comparada con los obtenidas en las figuras 4.33 y 4.34. la  $R_{\Omega}$  varía en un rango de 35 – 95  $\Omega \text{ cm}^2$ , el diagrama de ángulo de fase se presentan claramente dos picos o máximos uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias, donde, para el de altas frecuencias ha disminuido unos cuantos grados del orden de 25, pero para el de bajas frecuencias se ha establecido alrededor de 30 grados. En el diagrama de magnitud de la impedancia se ha dejado de notar el cambio de pendiente, que se presentaba en las gráficas anteriores, y se ve una sola pendiente, de comportamiento capacitivo.

En todas las gráficas que se presentan a partir del día 32 hasta el día 69, para la probeta 3, el potencial de protección se mantuvo aproximadamente en – 950 mV vs ESC, pero para el día 70 el potencial disminuyó a un valor de –852 mV

En la figura 4.41 se ven los diagramas del día 1 y 69 de la probeta 1, aquí se puede apreciar el cambio de resistencia del electrolito  $R_{\Omega}$ , que cambia de un valor de 4800  $\Omega \text{ cm}^2$  a 95  $\Omega \text{ cm}^2$ , este cambio se puede asociar al efecto de la humedad relativa y a la adición de bromuro de litio (LiBr), ya que se considera que la sal ayuda a retener en cierto grado humedad, hay que tomar en cuenta que la

sal se agrega en forma de solución, esto quiere decir que el agua también tuvo un efecto que se tiene que considerar ya que esta tiene alguna porción de oxígeno disuelta. Cabe aclarar, como se menciono anteriormente, que solo se agrega la solución durante 10 días y después durante 10 días se dejo de agregar.

Para los diagramas de ángulo de fase y magnitud de impedancia se puede ver un cambio para el primero en cuanto a los picos o máximos pues estos se definen bastante bien con el paso del tiempo y con ayuda de la humedad proporcionada por la solución de LiBr, para el segundo se ve que la resistencia disminuye.

Para la figura 4.42 se ven los diagramas del día 1, 32 y 69 de la probeta 2, aquí se puede apreciar el cambio de resistencia de electrolito  $R_{\Omega}$ , que cambia de un valor de  $900 \Omega \text{ cm}^2$  a  $170 \Omega \text{ cm}^2$ , para el día 32 este cambio se puede asociar al efecto de la humedad relativa y a la adición de bromuro de litio (LiBr), ya que se considera que la sal ayudo a retener en cierto grado humedad, hay que tomar en cuenta que la sal se agrega en forma de solución, esto quiere decir que el agua también tuvo un efecto que se tiene que considerar. El día 69 tiene un cambio debido asociado a la delaminación del zinc, probablemente este tipo de diagrama se pueda asociar a la difusión de una especie o al acero Cabe aclarar, como se menciono anteriormente, que solo se agrega la solución durante 10 días y después durante 10 días se dejo de agregar

Para los diagramas de ángulo de fase y magnitud de impedancia se puede ver un cambio para el primero en cuanto a picos o máximos formados, como se puede observar no se ven, pues estos no se alcanzan a definir bastante bien con

el paso del tiempo ni con ayuda de la humedad proporcionada por la solución de LiBr, para el segundo se ve que la resistencia se disminuye comparando el día 1 con el día 32 y la curva del día 69 presenta dos pendientes, a primera a altas frecuencias(resistencia) y segunda a bajas frecuencias (capacitancia).

Para los gráficos de las figuras 4.43, se ven los diagramas del día 2 y 69 de la probeta 3, aquí se puede apreciar el cambio de resistencia de electrolito  $R_{\Omega}$ , que cambia de un valor de  $350 \Omega \text{ cm}^2$  a  $75 \Omega \text{ cm}^2$ , este cambio se puede asociar al efecto de la humedad relativa y a la adición de bromuro de litio (LiBr), ya que se considera que la sal ayuda a retener en cierto grado humedad, hay que tomar en cuenta que la sal se agrego en forma de solución, esto quiere decir que el agua también tuvo un efecto que se tiene que considerar. Cabe aclarar, como se menciona anteriormente, que solo se agrego la solución durante 10 días y después durante 10 días se dejo de agregar

Para los diagramas de ángulo de fase y magnitud de impedancia se puede ver un cambio para el primero en cuanto a los picos o máximos pues estos se definen bastante bien con el paso del tiempo y con ayuda de la humedad proporcionada por la solución de LiBr, para el segundo se ve que la resistencia no sufre ningún cambio, pero la curva tiene toda la apariencia de una recta, que tiene un comportamiento capacitivo.

El comportamiento casi lineal que se presenta en los diagramas de impedancia de Bode  $\log Z$  vs  $\log f$ , se puede asociar a que la técnica EIS, esta midiendo las resistencias internas distribuidas entre ánodo y cátodo, esto es mide

la resistencia entre la intercara acero/concreto, reacciones en la zona del cemento, reacciones en la intercara ánodo/concreto<sup>(91)</sup>.

# Capítulo 6

---

---

**Conclusiones.**

- El efecto de la humedad relativa en el sistema estudiado se manifiesta en el cambio de potencial de corrosión al aumentar la humedad relativa el potencial se desplaza en sentido negativo
- Los ánodos galvánicos proporcionan la cantidad suficiente de corriente para proteger la varilla cuando se agrega el agente humectante al concreto. Esto se puede comprobar al ver las gráficas de  $E$  vs  $t$ , donde el potencial se estabiliza en  $-900$  mV vs ESC.
- El Agente Humectante (AH) mantiene el potencial de protección de la barra de acero aproximadamente en  $-950$  mV.
- El Agente Humectante (AH) aumenta la conductividad del concreto y por lo tanto disminuye su resistividad.
- La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS ha permitido caracterizar las dos intercaras, Zn/concreto a altas frecuencias y Fe/concreto a bajas frecuencias.
- La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), resulta ser una herramienta valiosa para evaluar el sistema Fe/Concreto/Zn y el efecto del agente humectante en el mismo, ha permitido demostrar también que el efecto del agente humectante es mayor en la intercara Fe/Concreto.

# Capítulo 7

**Bibliografía****Concretos**

- 1 William F. Gundaker. "Corrosion Monitoring and Protection for Infrastructure Projects". Director of Corrosion Engineering – Constructors. 210 Clay Avenue, Lyndhurst, New Jersey 07071, Phone 201-8965140, Fax 201-8965160/5050. pp 1-8, 1996.
- 2 Sally Cole Cederquist. "Repairing America's Deteriorating Bridges". *Materials Performance*, pp 20-25, 1999
3. 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.
4. Kilareskki, W.P. "Corrosion Induced Deterioration of Reinforced Concrete and Overview" *Materials Performance*, 27(3)(1980).
5. Paul R. Smith, P.E. & Dr. Graham Bevl, P.E. M. J Schiff & Associates, Inc. "Guías Para el Control de la Corrosión del Concreto y Materiales de Tuberías no Metálicas". *Materials Performance*, pp 1- 4, 1985
6. J.A. González, E. Otero, S Feliu and W. López. "Initial Steps of Corrosion in the Steel/Ca(OH)<sub>2</sub> + Cl<sup>-</sup> System: The Role of Heterogeneities on the Steel Surface and Oxygen Supply". *Cement and Concrete Research*. Vol. 23, pp 33-40, 1993
7. Benjamin Valdez, Navor Rosas, José A. Sanpedro, Margarito Quintero, José Vivero y Guillermo Hernández –Duque. " Corrosion of reinforced Concrete of the Río Colorado – Tijuana Aqueduct" *Materials Performance*, pp 80-82, 1999
8. J J. Carpio. G Hernández-Duque, L. Martínez and T. Pérez-López. "Severe Corrosion of A Gulf of México Bridge" *Materials Performance*, pp 12-16, 1994.
9. Corrosion of Metals in Concrete. *Journal American Concrete Institute*, pp 3-32, 1985.
- 10 J.A. Gonzalez, S. Algaba and C. Andrade "Corrosion of Reinforcing Bars in Carbonated Concrete". *British Corrosion Journal* Vol. 15 No. 3, pp 135-139, 1980.
11. John P. Broomfield. "Carbonation and its Effects in Reinforced Concrete" *Materials Performance*, pp 64-67, January 2000
12. "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", pp 1-28, 1997

13. Kobayashi and Y.Uno "Influence of Alkali on Carbonation of Concrete. Part I. Preliminary tests with mortars specimens". Cement and Concrete Research, Vol.19, Pp 821-826, 1989.
14. T. Pérez "Estudio de la Cinética de Corrosión del Refuerzo de Acero Embebido en Concreto en Diferentes Condiciones de Exposición en Medio Marino". Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM. 2000.
15. C Andrade y C Alonso "Corrosión y Protección de Armaduras de Hormigón" 3er Curso Internacional sobre Corrosión en Puentes y Estructuras Concreto Metal, Veracruz, Ver. Pp 99-127, Octubre 2000
16. [www.norcure.com/corrosion.htm](http://www.norcure.com/corrosion.htm).
17. Carlos A. Poblano Salas "Sistemas de Protección Contra la Corrosión en Puentes", Instituto Mexicano del Transporte, 3er Curso Internacional sobre Corrosión en Puentes y Estructuras Concreto Metal. Pp 154-181, Octubre 2000.
18. Fontana M.G. "Corrosion Engineering". Third Edition. Mc Graw-Hill Publishing Company. Chapter Three. 1997
19. Griffin, Donald F. and Henry Robert L. "Effect of Salt in Concrete on Compressive Strength, Water Vapor Transmission and Corrosion of Reinforcing Steel" Proceedings , ASTM Vol. 63, pp1046-1078,1963.
20. Preesler, E.E,Brunauer, Stephen , Kantro D. L and Weise C. H. "Determination of the Free Calcium Hydroxide Contents of Hydrated Portland Cements and Calcium Silicates. Analytical Chemistry, Vol. 33 No 7 1961 pp 877-882
21. Rosenqvist, I.T ."Korrosjon av Armeringsstål i Betong" Teknisk Ukeblad, Oslo, 1961,pp793-795.
22. Metha, P.K. " Effect of Cement Composition on Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete". Chloride Corrosion of Steel in Concrete, STP-629, ASTM, Philadelphia, pp 12-19, 1977
23. Helms, S.B and Bowman, A.L. "Corrosion of Steel in Lightweight Concrete Specimens" ACI Journal , Proceedings, Vol. 65, No. 12, pp 1011-1016. 1968.
24. Tuutti, K. " Corrosion of Steel in Concrete" Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm 1982.
25. W. Lopez, J A González y C Andrade. "Influence of Temperature on The Service Life of Rebars". Cement and Concrete Research Vol. 23, pp, 1130-1140, 1993.

26. Gjørn, O. E. Vennesland and El Busaidy, A. H.S. "Electrical Resistivity of Concrete in the Oceans". OTC paper No. 2803, 9<sup>th</sup> annual Offshore Technology Conference, Houston Texas, may, pp 581-588, 1977.

### Protección catódica.

27. H. Davy. Philosophical Transactions of the Royal Society. London 1824-1825.
28. R.J. Kuhn. "Cathodic Protection of Underground Pipe Lines from Soil Corrosion". API Proceedings Vol. 14, 1933.
29. Robert A. Gummov. "CP Corrosion Control of Municipal Infraestructure". *Materials Performance*, pp 26-32. 2000.
30. Morgan J "CATHODIC PROTECTION (second edition)", NACE, Houston 1993.
31. J. Avila, J. Genescá:"Más Alla de la Herrumbre II (La Lucha Contra la Corrosión)". *La ciencia desde México*, No. 2 Fondo de Cultura Económica, México D.F. 1989
- 32 "METALS HANDBOOK", Ninth edition ; ASTM International, 1987. Vol. 9.
33. D.G. Enos, A.J. Williams, Jr. G.G. Clemeña and J.R. Scully " Impressed-Current Cathodic Protection of Steel -Reinforced Concrete Pilings . Protection Criteria and the Threshold for hydrogen Embrittlement". *Corrosion* vol. 54, pp 389-402, 1998
34. ASTM C 876-91, "Standard Test Method for Half-Cells Potentials of Reinforcing Steel in Concrete". Philadelphia, USA, 1992.
35. Jack Bennett and John P. Broomfield, "Analysis of Studies on Cathodic Protection Criteria for Steel". *Materials Performance*, pp 16-21, 1997.
- 36 B. L. Martin y J.E. Bennett. "An Activated Titanium Mesh Anode for Cathodic Protection of Reinforcing Steel in Concrete". *Proceedings of the Corrosion, Symposium on Corrosion of Metals in Concrete*; pp 255-264, 1987.
- 37 Barry L. Martin, "Mesh-Based Cathodic Deck Protection". Vol 10, No.12 1998
38. M. Tettamanti-A. Rossini, Atef Cheaitani. "Cathodic Prevention and Cathodic Protection of New and Existing Concrete Elements at The Sydney Opera House". *Corrosion*, paper No 255, pp 2-9, 1997.

39. X.G. Zhang y J. Hwang. "Zinc Wired Rebar", *Materials Performance*, pp22-26, 1997.
40. R.B Hartman y W.H. Hiller. "The Use of a Sacrificial Zinc Anode for Cathodic Protection of Steel in Reinforced Concrete". *Corrosion paper No. 250*, pp 1-7, 1997.
41. R.J. Kesler, R.G. Powers, I.R. Lasa. "Cathodic Protection Using Zinc Sheet Anodes and an Ion Conductive Gel Adhesive". *Corrosion*, paper No. 234, pp 1-11, 1997.
42. R.J. Kessler, R.G. Powers, I.R. Lasa. "Sacrificial Anode Cathodic protection of an Underground Steel Reinforced Concrete Structure. *Corrosion* , paper No. 235, pp 1-8, 1997.
43. Strategic Highway Research Program. "Cathodic Protection of Reinforced Concrete Bridge Elements". *Reporte No. SHRP-S-337*.
44. Concrete Society and Corrosion Engineering Association. "Cathodic Protection of Reinforced Concrete". *Technical Report No. 36*, London, England, 1989.
45. William H. Hart. "Analytical Evaluation of Sacrificial Anode Cathodic Protection Systems for Steel in Concrete". *Corrosion paper No. 252*, pp 1-20, 1997
46. D.Whiting, M. Nagi and J.P. Broomfield." Evaluation of Sacrificial Anodes for Cathodic Protection of Reinforced Concrete Bridge Decks". *Report No. FHWA-RD-95-041* Submitted to Federal Highway Adm. By Construction Technology Laboratories, May 1995
47. A A. Sagues and R.G. Powers " Low -Cost Sprayed Zinc Galvanic Anode for Control of Corrosion Reinforcing Steel in Marine Bridge Substructures". *Final Report Submitted to Strategic Highway Research Program on Contract No. SHRP-88-ID024* by University South Florida. February 1994.
48. D.Whiting, M. Nagi and J.P. Broomfield." Laboratory Evaluation of Sacrificial Anodes for Cathodic Protection Reinforced Concrete Bridges" *Corrosion* vol 52, No. 6, pp 472-479, june 1996.
49. Miki Funahashi, P.E. "Cathodic Polarization Behavior of Anode and Cathode on Steel Embedded in Concrete" *Corrosion*, paper 317, pp 1-21, 1996.

**Proyección térmica**

50. Krepski, R.P. "Thermal Spray Coatings applications in the chemical process industries, The Materials Technology Institute. Georgetown, PA1993.
51. Wood, W.G. "Metals Handbook (surface cleaning, finishing, and coating)". vol 5, 9<sup>th</sup> Edition, 1982.
52. 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.
53. 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, ASM international 1995.
54. McPherson, R. " The relations ship between the mechanisc of formation microstructure and propiedades of plasma -sprayed coatings", Thin Solid Films, 83, 297-310. 1981.
55. Gordon R. Holcomb y Curtis Boryer. "Cost impressed Current Cathodic protection for Coastal Oregon Bridges". Materials Performance, pp 22-26, 1998.
56. R. Brousseau y B. Baldock. "Laboratory Study of Sacrificial Anodes for Reinforced Concrete". Corrosion Vol. 54, paper No. 3, pp 241-245 1998.
57. R. Brousseau, M. Arnott, B. Baldock. " Improving the Adhesion of Zinc Coatings Used to Metallized Concrete". Materials Performance, pp 40-42, 1994.
- 58 B.S. Covino Jr, S. J. Bullard, G R.Holcomb, S. D Cramer, G.E. Mc Gill y C.B Cryer. "Bond Strength of Electrochemically Arc Sprayed Zinc Coatings on Concrete". Corrosion paper. 308, pp 1-17, 1996
- 59 B. S, Covino Jr, Sophie J. Bullard, Galen. McGill, Curt B. Cryer, Alan Stoneman Richard R, Carter. "Interfacial Chemistry of Zinc Anodes for Reinforced Concrete Structures" Corrosion paper No. 233, pp 1-20, 1997.
60. R.Brousseau, B. Baldock, G. Pye and Ping Gu. "Sacrificial Cathodic protection of a Concrete Overpass Using Metallized Zinc: Latest Update". Corrosion. Paper No. 239, pp 1-9, 1997.
- 61 D Whiting and D. Stark. " Galvanic Cathodic Protection for Reinforced Concrete Bridge Decks, Field Evaluation". National Cooperative Highway Research Program. 1981.

62. Miki Funahashi, Steven F. Daily and Walter T. Young. "Performance of Newly Developed Sprayed Anode Cathodic Protection System". Corrosion, Paper No. 254, pp 1-15, 1997.
63. Robert A. Kogler Jr. Dan Bridl and Carl Highsmith. "Recent FHWA Experience with Metallized Coatings For Steel Bridges" Materials Performance, pp 43-45, 1999.
64. Elliot R. Sampson and Dominic Varacalle. "Arc Spray Corrosion Applications". Corrosion paper No. 518, pp 1-5, 1998.
65. Mahlon S Wixson " Large Diameter Wire, High Deposition Metalizing: A Competitive Edge for Long Life Coatings". Corrosion paper No. 498, pp 1-4, 1998.
66. A.A. Sagues, R.G. Powers. "Low-Cost Sprayed Zinc Galvanic Anode for Control of Corrosion of Reinforcing Steel in Marine Bridge Substructures". Final Report, Strategic Highway Research Program.
67. Jack Bennett. "Chemical Enhancement of Metallized Zinc Anode Performance". Corrosion, paper No. 640. pp 2-12. 1998
68. Bennett, J.E; Schue, T.J; Clear, K.C; Lankard, D.L; Hartt, W.H. and Swiat, W.J. "Electrochemical Chloride Removal and Protection of Concrete Bridge Components: Laboratory Studies". National Research Council, Strategic Highway Research Program, Report SHRP-S-657, June 1993
69. B.S. Covino, Jr. G.R. Holcomb; S.J. Bullard, J.H. Rusell, S.D.Cramer; J.E. Bennett, H.M.Laylor. "Electrochemical Aging of Humectant-Treated Thermal-Sprayed Zinc Anodes for Cathodic Protection". Corrosion, paper No 548, pp 1-13, 1999
70. B.S. Covino, Jr; S.J Bullard; G.R. Holcomb; S.D.Cramer; G.E. McGill and C.B. Cryer. Corrosion. 53. 5. 1997, pp. 399-411.
71. B.S. Covino, Jr. G.R. Holcomb; S.J. Bullard, J.H. Rusell, S.D.Cramer; J.E Bennett. H.M.Laylor. "Chemically Modified Thermal-Spray Zinc Anodes for Galvanic Cathodic Protection" Materials performance vol. 24, pp 28-32, 1999.

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

72. Rodríguez-Maribona, J. J. Carpio and A. Raharinaivo "Electrochemical Behavior of Concrete Reinforcing Steel Under Cathodic Polarization: Comparison of Some Test Procedures" Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol. 24, pp 100-105, 1991

73. P. Rodríguez, E. Ramírez and J. A. González. "Methods for Studying Corrosion in Reinforced Concrete". Magazine of Concrete Research, pp 81-90, 1994.
74. Varna, " Thechniques for characterization of electrodes an electrochemical process", John Wiley and Sons.
75. K. Hladky, L. M. Calow and J.L. Dawson. "Corrosion Rates From Impedance Measurements an Introduction". 15,(1), 20-25, (1980)
76. Norma ASTM G 106. "Standard Practíce for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements". Pp 10-11
- 77 Norma ASTM G3-89. " Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing". Pp 62-69.
78. Claude Gabrielli. "Identification of Electrochemical processes by Frecuency Response Analysis". Technical Report Number 004/83. pp 1-21, 1984.
79. J.R. Scully. "Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates". Corrosion, Vol. 56, No 2, pp 199-218, 2000.
- 80 C. Gabrielli, M. Keddám, H. Takenouti, " Kramers-Kronig Transformations relation to the Intreface Regulating Device". Electrochemical Impedance Analisys and Interpretation, ASTM, 1993.
- 81.G.K. Glass, A.M. Hassanein and N.R. Buenfeld. "Obtaining Impedance Information on Steel – Concrete Interface" Corrosion, Vol. 50 No 11, pp 887-897, 1998.
- 82 B J. Dougherty y S I Smedley, "Validation Experimental Data From High Impedance System Using The Kramers-Kronig Transforms", Electrochemical Impedance Analisys and Interpretation, ASTM, 1993
- 83.M Urquidi Macdonald, Comunicación personal, Software de la Transformada de Kramers-Kronig, Penn State University, 1997.
- 84 Norma ASTM E 104–85 "Standard Practice for maintaining Constant Relative humidity by Means of Aqueous Solutions". Pp 572-574
85. SSPC-SP10
86. NACE No 2
- 87.Zview For Windows, Versión 1.5b, Scribner Associates, Inc Y Solartron Instruments, Inc 1996, <http://www.scribner.com>

- 
88. 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.
  89. J.T. Pérez; M.A. Talavera; J. Genescá y P.Castro. " Protección Catódica de Acero de Refuerzo en Concreto Mediante Zinc Aplicado por Rociado Térmico". V Congreso Iberoamericano de Patología de las Construcciones, CONPAT 99, pp1533-1540, Montevideo, 1999.
  90. M.A. Talavera; J.T. Pérez ;J. Genescá and P. Castro. "EIS Measurements on Cathodically Protected Steel in Concrete". Corrosion, paper 794, pp 1-9, 2000.
  91. G.R. Holcomb, B.S. Covino, Jr; J.H. Russell, S.J. Bullard, S.D. Cramer, W.K. Collins, J.E. Bennett and H.M. Laylor. " Humectant Use in the Cathodic Protection of Reinforced Concrete". Corrosion, Vol 56, paper 11,pp1140-1157, November 2000.
  92. I.D Zaytsev, , G.G. Aseyev, "Properties of Aqueous Solutions of Electrolytes". ( Boca Raton ,Fl: CRC Press, Inc 1992) Pp, 1691-1721.