



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

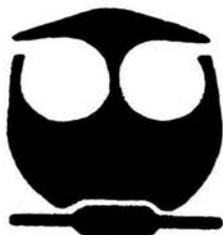
EVALUACION ELECTROQUIMICA DE UN RECUBRIMIENTO  
SOL - GEL APLICADO EN VARILLAS DE ACERO DE REFUERZO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

**EMILIO PALACIOS CERVANTES**



MEXICO, D.F. EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

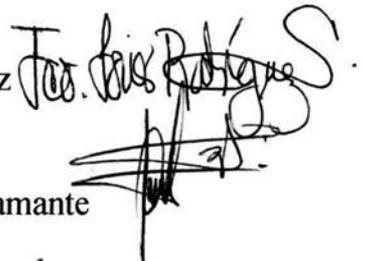
Jurado asignado :

Presidente      Prof. Juan Genesca Llongueras  
Vocal            Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez  
Secretario      Prof. José Luis García Villalobos  
1er. Sup.        Prof. Vianey Torres Mendoza  
2do. Sup.       Prof. Carlos Alberto González Rodríguez

Sitio donde se desarrollo el tema:

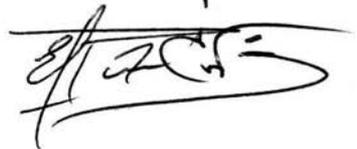
Laboratorio de Corrosión, Edificio D, Facultad de Química, C.U.

Asesor: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



Supervisor Técnico: Ing. Edgar Onofre Bustamante

Sustentante: Emilio Palacios Cervantes



Este trabajo se realizó dentro del proyecto:

DGAPA-PAPIIT IN 104701

**“Estudio de la degradación de la intercara metal/pintura”**

## **DEDICATORIAS:**

Dedico este trabajo a Dios, que me brindo la oportunidad de desarrollarme y crecer en medio de una familia maravillosa, llena de cariño.

A mis padres Emilio Palacios y Rosa María Cervantes, por todo el amor, apoyo, confianza, paciencia, comprensión, tiempo que me han dedicado todo el tiempo. Gracias por hacer de mí el ser humano que soy.

A mis tíos Alejandro Lugo y Ana María Cervantes, por confiar en mí y apoyarme siempre que los necesite. Este triunfo también es de ustedes.

A mis abuelitas María del Pilar Cervantes y Rebeca Palacios, por ser los pilares de cada familia. Todo lo que he aprendido de mis padres, ellos lo aprendieron de ustedes, así que gracias por enseñármelo también.

A mi universidad: la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme sus puertas y darme un lugar dentro de sus aulas, por darme todo un mundo de conocimientos.

## AGRADECIMIENTOS:

A mi asesor: Dr. Francisco Javier Rodríguez, gracias por asesorarme en la realización de este trabajo, por confiarme en mí, por todo el tiempo dedicado, por la paciencia, por ser una excelente persona.

A Edgar Onofre por su apoyo en el asesoramiento del desarrollo experimental y técnico de este trabajo

A mis hermanos Nevid y Francisco, por ser parte importante de esta familia, pero sobre todo por ser parte importante dentro de mi vida, gracias por hacerme enojar, reír, y colaborar a ser la persona que soy.

A todos mis tíos: Teresa, Blas, Luz María, Luz Elena, Araceli, Marisela, Rubén, Rebeca, por que también de ustedes he aprendido muchas cosas, pero sobre todo gracias por seguir luchando para ser la familia que somos ahora.

A mis primos: Pily, More, Chuy, Bety, Juan, Haydeé, Jano, Radames, Alan, Brian, por compartir conmigo tantos y tantos momentos de alegría.

A todos mis amigos del super grupo 16: Erica, Valeria, Lizbeth, Vero, Karla, Mirna, Lorena, Marce, Peter, Ginori, Wario, Juanito, Eric, Fernando, Ale, Miguel, Pancho y los que por ahí se me escapan. Gracias por compartir conmigo toda esta odisea que es estudiar una carrera dentro de la facultad de química, pero lo hemos logrado. Nunca los olvidare.

A mis amigos de la carrera Julio Cesar, Caray, Juan de Dios, Chava, Jacobo, Irma, Víctor, JC, gracias por todos esos momentos que solo los metaleros sabemos disfrutar.

A Carlos Vilchis por tantos años de amistad y de victorias compartidas dentro del emparrillado.

Y muy en especial a ti, Rita Ramírez, por ayudarme a alcanzar esta meta, gracias por escucharme, comprenderme, entenderme, confortarme, por hacerme feliz en esos momentos tristes, muchas gracias.

## INDICE

INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVO .....	3
1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	4
1.1 Corrosión.....	4
1.2 Corrosión de varillas en concreto reforzado.....	5
1.2.1 Influencia del pH.....	8
1.2.2 Influencia de los cloruros.....	9
1.2.3 Carbonatación.....	12
1.3 Métodos de protección.....	15
1.3.1 Protección catódica.....	17
1.3.2 Recubrimientos metálicos aplicados por proyección térmica.....	21
1.3.3 Recubrimientos orgánicos.....	23
1.4 Sol-gel.....	29
1.4.1 Definición.....	30
1.4.2 Métodos de aplicación.....	34
1.5 Técnicas Electroquímicas.....	37
1.5.1 Resistencia a la Polarización.....	38
1.5.2 Impedancia Electroquímica.....	40
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	44
2.1 Superficie de trabajo.....	44
2.2 Electrolitos.....	45
2.3 Aplicación del recubrimiento.....	45
2.4 Celdas de trabajo.....	45
2.5 Equipo y Técnicas Electroquímicas .....	46
3. RESULTADOS.....	48
3.1 Resistencia a la polarización.....	48
3.2 Impedancia electroquímica.....	51
3.3 Impedancia vs Resistencia a la polarización.....	61
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	63
5. CONCLUSIONES.....	70
BIBLIOGRAFÍA.....	71

---

## INTRODUCCIÓN

La corrosión es un fenómeno natural que ocurre de manera espontánea en la mayor parte de los metales y aleaciones como consecuencia de su reacción con el medio que los rodea. Debido a su amplia utilización y propiedades, los materiales metálicos se encuentran en condiciones de trabajo muy diferentes. Ejemplos típicos son su exposición atmosférica, su utilización en contacto con soluciones diversas (agua corriente, agua de mar), insertados en el cuerpo humano, transportando o almacenando productos químicos, expuestos a altas temperaturas. Estas situaciones hacen que el estudio de la corrosión sea imprescindible en cualquier nuevo desarrollo tecnológico

La corrosión es definida como el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque químico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción química o electroquímica, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, la salinidad del fluido y las propiedades de los metales en cuestión.

El método más utilizado desde hace mucho tiempo por el hombre en contra de la corrosión es el empleo de recubrimientos anticorrosivos, es decir, pinturas que actúan como barrera en contra del ambiente agresivo evitando el contacto entre éste y la estructura metálica a proteger. Algunos recubrimientos no sólo actúan como barrera impidiendo el contacto de la humedad con la superficie metálica, sino que poseen una segunda función; es decir, pueden actuar como inhibidores de la corrosión ó bien tener un efecto similar al de los ánodos de sacrificio que actúan protegiendo catódicamente a la estructura sobre la cual son aplicados. Un nuevo desarrollo en estos recubrimientos es la técnica sol-gel, también llamados recubrimientos de nueva generación.

El proceso sol-gel permite sinterizar cerámicos a temperaturas más bajas y rinde una micro fase de material inorgánico (cerámico) de mayor pureza y alta homogeneidad, este proceso incluye la transición de un sistema desde el estado líquido “sol” hacia una fase sólida “gel” que puede incluir en su interior ciertos materiales de entidad orgánica o inorgánica. La

---

---

inclusión de intermediarios sol-gel en los recubrimientos permite sustanciales mejoras de dureza, adherencia, resistencias mecánicas y además una reducción notable del tiempo de curado.

La aplicación de técnicas electroquímicas es de gran utilidad para conocer y entender el comportamiento del proceso de corrosión en los metales protegidos con dichos recubrimientos. Técnicas como  $R_p$  (resistencia a la polarización) e Impedancia (EIS, por sus siglas en inglés) son una herramienta muy útil para conocer el comportamiento y degradación de la capa protectora (recubrimiento) y así poder determinar el verdadero efecto protector de los recubrimientos frente a determinados ambientes y condiciones de trabajo.

---

**OBJETIVO:**

- Evaluar mediante el uso de técnicas electroquímicas (Resistencia a la Polarización e Impedancia Electroquímica) la protección que ofrecen recubrimientos de tipo sol-gel en medios alcalinos y su posible empleo en varillas de refuerzo.

---

## 1 FUNDAMENTO TEÓRICO

### 1.1 CORROSIÓN

La corrosión metálica en medio húmedo es un proceso de naturaleza electroquímica que involucra reacciones de oxidación y reducción, ocasionando el deterioro del material metálico y de sus propiedades. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica (Figura No.1.1.1).

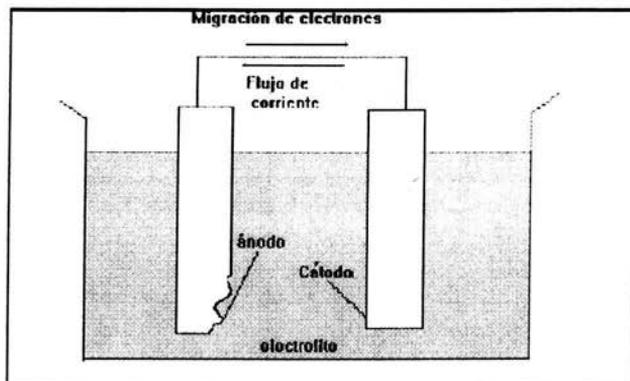


Figura No. 1.1.1 Celda electroquímica <sup>(7)</sup>

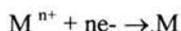
Como puede apreciarse, en una celda electroquímica son indispensables los siguientes elementos:

**Ánodo.** Porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación (proceso de corrosión). En este proceso hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa con la siguiente reacción:



---

*Cátodo.* Porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En este proceso hay una ganancia de electrones.



En el cátodo se cierra el circuito eléctrico a través de un conductor externo.

*Electrolito:* Sustancia a través de la cual las cargas eléctricas son transportadas por un flujo de iones.

Los electrones que se producen en el ánodo durante la reacción de oxidación son utilizados en el cátodo para que suceda la reacción de reducción. Durante el proceso de corrosión en estructuras de concreto, la zona anódica y la zona catódica están localizadas en la superficie del acero de refuerzo, mientras que el concreto actúa como el electrolito, completándose así los elementos que se requieren para formar la celda electroquímica, también llamada "pila de corrosión", "celda electrolítica" o "celda galvánica".

## 1.2 CORROSIÓN DE VARILLAS EN CONCRETO REFORZADO

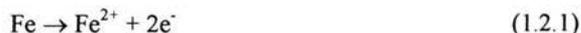
El concreto junto con las varillas de acero forma el sistema conocido como concreto reforzado, el cual presenta excelentes propiedades mecánicas a la tensión y a la compresión gracias a sus elementos constitutivos. Además de esto, el pH del concreto (aproximadamente 12.5) ofrece condiciones ideales para la pasivación del acero. Por lo tanto, el concreto proporciona a los materiales embebidos en él una protección adecuada contra la corrosión. Se puede atribuir esta protección a la elevada alcalinidad del concreto y a su resistencia eléctrica específica, la cual es relativamente alta en condiciones de exposición atmosférica.

Para que se forme una celda de corrosión en el concreto es necesaria la presencia de un electrolito. Cualquier concreto húmedo contiene suficiente electrolito para conducir una

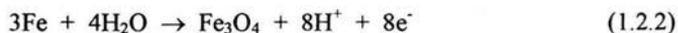
---

corriente que puede causar corrosión; mientras más seco esté un concreto, menor será su conductividad. Las reacciones involucradas en el proceso son como sigue:

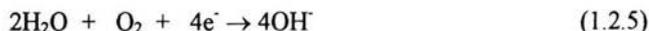
La reacción anódica, en la cual el hierro se oxida a iones ferrosos:



Otras reacciones anódicas de interés del acero embebido en concreto son:



La reacción catódica, en un medio neutro o alcalino en la cual el oxígeno se reduce a iones  $\text{OH}^-$ :



La reacción catódica (que depende del pH) en los alrededores del acero es:



En una segunda etapa, el ion  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto reacciona con otros aniones del agua y se transforma en óxidos de hierro por un número de reacciones complejas, formando la capa pasivante lo suficientemente compacta para evitar que continúe el ataque en la superficie. Las reacciones de hidratación que se llevan a cabo en el cemento durante el curado son de gran interés e importancia ya que uno de los productos de éstas, se encuentra directamente relacionado con la protección que el concreto proporciona a las estructuras de acero reforzado. Los silicatos del cemento producen con el agua el principal cementante e hidróxido de calcio, cuya cantidad es en general suficiente para mantener un pH alrededor de 13 en la solución contenida en los poros del concreto, independientemente del contenido de humedad.

El grado de protección que puede dar un concreto es, con frecuencia, una función de la calidad, del espesor del recubrimiento y de seguir buenas prácticas constructivas. Sin embargo, a pesar de la protección contra la corrosión que usualmente proporciona el concreto, se tiene noticia de un número desconcertante de casos de corrosión de aceros embebidos en el concreto, la que sucede cuando se hallan presentes cloruros u otros iones agresivos que estimulan la corrosión. La presencia de estos agentes agresivos puede provenir de las mismas adiciones hechas al concreto durante su preparación –por ejemplo, acelerantes del curado–, durante la preparación con agua que contiene altas concentraciones de cloruros, o bien del ambiente externo; ellos se difunden a través del concreto, atacan el metal y producen óxidos con volumen mayor que el metal original, originando con esto grandes presiones internas, suficientes para fracturar el concreto.

Los procesos de corrosión de refuerzos metálicos embebidos en concreto son por lo tanto de naturaleza muy compleja, aun en los casos más simples. Tales procesos están influidos por numerosos factores (cuadro 1.2.1) que dependen de la composición química del concreto, la metalurgia del refuerzo, la mecánica del sistema, el ambiente, el uso de aditivos, etcétera.

Factores dependientes del concreto	Factores dependientes del refuerzo metálico	Factores dependientes del medio de servicio
Permeabilidad, porosidad, recubrimientos, tipos de cementos, agregados, aditivos y puesta en obra.	Naturaleza física y química del refuerzo, condición superficial del mismo (óxido superficial, recubrimientos, etc.), sollicitaciones mecánicas (tensión, compresión y torsión).	Humedad relativa, temperatura, degradación biológica, acción de diversas sustancias (Cl <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> ), corrientes parásitas y protección catódica.

Cuadro 1.2.1 Factores relacionados con el proceso de corrosión <sup>(2)</sup>

---

### 1.2.1 INFLUENCIA DEL pH

El pH fuertemente básico del hormigón conduce a la formación de una película protectora sobre las armaduras y, en estas condiciones, se dice que el acero está 'pasivado'; esto es, aún en presencia de oxígeno y humedad, no se oxida.

Para un concreto de buena calidad, en el que el pH es normalmente del orden de 12.5 a 13.5, las reacciones [1.2.2] y [1.2.3] son las de mayor interés. En ausencia de otros factores, los óxidos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formarán la capa protectora sobre la superficie.

Esta característica permite asegurar una prolongada vida útil al material y a las estructuras, la que dependerá de cuándo se inician los procesos de corrosión y con qué velocidad avanzan luego que se hayan iniciado. Dicho en otros términos, al período de tiempo hasta que las armaduras empiezan a corroerse se le denomina 'período de incubación' y el correspondiente al avance de la corrosión propiamente dicha, 'período de propagación'.

La resistencia eléctrica del concreto es uno de los factores que controlan la velocidad de corrosión del acero cuando éste ya no presenta la capa de óxido protector. Los parámetros que determinan si la corrosión es posible (termodinámica) son el pH de la solución, el poro del concreto y el potencial electroquímico existente en la superficie del acero.

Si el pH es reducido, por ejemplo por carbonatación, entonces este óxido no será una especie estable termodinámicamente y por lo tanto se perderá el carácter protector del medio alcalino. Para pH inferiores a 11, se pierde la condición de pasividad para las armaduras y, si las condiciones del medio son favorables para la corrosión (humedad, oxígeno, temperatura), el acero se oxida, provocando un aumento localizado de volumen, fisuras y hasta descascaramiento del hormigón que lo recubre. Paralelamente, se va reduciendo la sección resistente de las armaduras, pudiendo llegarse a situaciones de riesgo y hasta colapso.

---

### 1.2.2 INFLUENCIA DE LOS CLORUROS

La corrosión del acero de refuerzo existente dentro del concreto se origina por la presencia exclusiva de oxígeno y humedad en las proximidades de las barras, pero la existencia de cloruros libres en el medio que las rodea es un desencadenante del proceso.

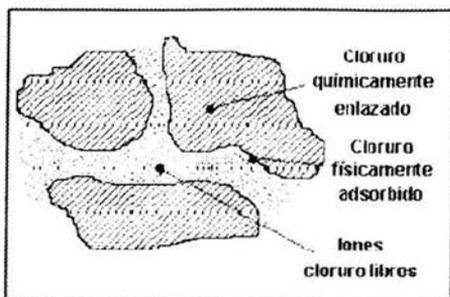
En el agua de mar, en su estado normal, se puede encontrar un amplio rango de concentraciones de sales disueltas, aunque siempre con una proporción constante de un constituyente a otro; las concentraciones son más bajas en las zonas frías o templadas que en las cálidas y resultan especialmente altas en zonas de aguas bajas con tasas excesivas de evaporación diurna.

Debido a su alto contenido de cloruros, el agua de mar representa un elemento ofensivo para el concreto y el acero de refuerzo pues propicia y acelera –una vez que se ha iniciado– el fenómeno de la corrosión. En las franjas costeras, la brisa marina acarrea importantes contenidos de humedad que, naturalmente, lleva en sí cloruros; de esta manera, estructuras que no están en contacto directo con el agua de mar, sufren igualmente sus embates.

Los iones cloruro pueden estar presentes en el concreto de tres maneras: enlazados, adsorbidos y disueltos en el agua que se conserva en los poros, lo que constituye la disolución poro. La Figura No. 1.2.2.1 ilustra los tres casos, e indica los equilibrios que se establecen para los cloruros en el concreto.

Los iones cloruro que son dañinos para el acero de refuerzo son los que se encuentran disueltos o libres, pero debido a los equilibrios que se presentan es posible que los que están adsorbidos se incorporen a la disolución y se tornen peligrosos.

Cuando se utiliza agua de amasado con cloruros, cierta cantidad reacciona con los compuestos hidratados del concreto para formar las sales de Friedel, otra cantidad se adsorbe en la superficie de las paredes de los poros y sólo una parte queda disuelta. Esta distribución depende del tipo y la cantidad de cemento con que se dosifique al concreto.



#### Equilibrios del cloruro en el concreto

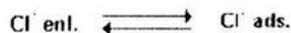


Figura 1.2.2.1 Equilibrios del ion cloruro en el concreto <sup>(7)</sup>

En el caso de una fuente externa de iones cloruro, el acceso es a través de los poros del concreto. Al avanzar al interior una cantidad reacciona, otra se adsorbe y otra fracción queda disuelta. El medio de exposición es determinante para el ingreso de los iones cloruro.

En una estructura sumergida en agua de mar, el mecanismo lo determina la diferencia de concentración entre el exterior y el interior del concreto, es decir, se favorece un proceso difusivo. En obras que se hallan a la intemperie, durante el día, por efecto de la humedad relativa del ambiente, se evapora una cierta cantidad de agua contenida en los poros, quedando parcialmente llenos. Si la brisa marina deposita sal sobre su área superficial, el ingreso del ion es por succión capilar, es decir, cuando la humedad relativa permite la formación de una película superficial de agua (punto de rocío) que es succionada por los poros capilares para llenarse nuevamente. En la succión, la sal que se depositó durante el día es arrastrada por el agua condensada y penetra al interior del concreto. Una combinación de las dos formas de ingreso de cloruro se observa en la zona de variación de marea, en la que los poros eliminan agua durante marea baja y se saturan en marea alta.

Los cloruros se vuelven así un elemento activo en el proceso de daño y degradación de las estructuras de concreto en franjas marítimas. De acuerdo con la concentración con que se presenten en el agua de mar, quedará definido su grado de agresividad, por lo que habrá que esperar que algunas zonas tengan un mayor potencial dañino que otras.

---

El fenómeno de la corrosión del acero de refuerzo es causa frecuente de que las estructuras de concreto se deterioren prematuramente, aun cuando el concreto, por su alta alcalinidad con un pH promedio de 12.5 y baja conductividad, suele ser un medio que proporciona buena protección al acero contra la corrosión. Sin embargo, dentro de un esquema de ambiente agresivo, esta protección no es suficientemente eficaz y el fenómeno se produce. Pero existen también condiciones que de origen favorecen la corrosión y son las siguientes:

- Excesiva porosidad del concreto
- Reducido espesor del recubrimiento de concreto sobre el refuerzo
- Existencia de grietas en la estructura
- Alta concentración de agentes corrosivos en los componentes del concreto

Como ya se ha referido anteriormente, la pasta de cemento no carbonatada tiene un pH mínimo de 12.5 y el acero de refuerzo no se corroe en esa circunstancia, fundamentalmente por la presencia de una película pasivante microscópica de óxido que evita su disolución anódica. No obstante, si el pH disminuye a menos de 10 por la acción de efectos tales como la carbonatación, la corrosión puede iniciarse. El efecto de la carbonatación puede disminuir el pH a niveles de 8 o 9, resultando en corrosión del acero cuando están presentes la humedad y los iones cloruro disueltos en agua en niveles por encima de 0.2 por ciento relativos a la masa de cemento, lo cual acelera la corrosión.

Cabe destacar que, en opinión de diversos autores, la corrosión puede iniciarse por la acción de iones de cloruro sobre el acero de refuerzo, aun en ambientes con un pH superior a 10 u 11, aunque estos casos se relacionan con cloruros presentes de origen en la mezcla por efectos de los agregados, el agua o los aditivos, pues los que penetran del exterior están generalmente asociados con el proceso de carbonatación, el cual incide de inmediato sobre los niveles de pH en el concreto.

La corrosión electroquímica de los elementos consiste básicamente en la conexión eléctrica y electrolítica entre un cátodo y un ánodo. En relación con el acero embebido en el concreto, las barras de refuerzo actuarán como un conductor eléctrico y el agua en los poros

---

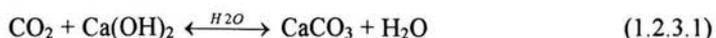
de la pasta actuará como electrolito. Durante el proceso de corrosión, el oxígeno es consumido y genera los productos de corrosión; el agua se necesita para permitir que el proceso de corrosión se mantenga y continúe, su presencia se relaciona con la generación de óxido férrico. Así, el resultado principal y más grave de la acción de los cloruros sobre el acero de refuerzo lo constituye la corrosión acelerada que éste sufre a consecuencia de su acción como catalizador en ese proceso electroquímico.

En muchas estructuras de concreto localizadas en ambientes marinos cercanos a las costas, en las que el daño se ha iniciado a través de una incipiente penetración de cloruros hacia el acero –como consecuencia de una permeabilidad natural excesiva del concreto, su carbonatación o el agrietamiento de las secciones–, la acción de la corrosión y del incremento de diámetro de las varillas causan por sí mismas agrietamiento en el recubrimiento del concreto, lo que facilita en gran medida el acceso de humedad, aire y cloruros contenidos en el agua, y acelera así el proceso de ataque, llevando las estructuras a daños irreversibles en periodos notablemente cortos. Así, ante la sospecha de ataque, se deberán incorporar de inmediato programas de reparación y mantenimiento de los elementos afectados.

### 1.2.3 CARBONATACIÓN

El pH del concreto puede cambiar por el ingreso de diversas sustancias desde el medio ambiente. Estas sustancias son principalmente el CO<sub>2</sub> que se encuentra de manera natural en el aire y el SO<sub>2</sub> que se produce de la combustión de combustibles fósiles. De estos, el CO<sub>2</sub> en el aire es de mayor importancia, de ahí el nombre de carbonatación.

Inicialmente el CO<sub>2</sub> no es capaz de penetrar profundamente dentro del concreto, debido a que reacciona con el concreto superficial (Figura No. 1.2.3.2) de acuerdo con la siguiente reacción:



---

dando como resultado un cambio en el pH:

$$\text{pH} = 12.5 \text{ a } 13.5 \rightarrow \text{pH} \approx 9$$

Aunque la porción de mezcla externa del concreto se carbonata rápidamente, el  $\text{CO}_2$  continúa su ingreso a mayor profundidad y cuando el pH alrededor del acero de refuerzo es cercano a 9, la capa de óxido protector pierde su estabilidad termodinámica, (ver Figura No. 1.2.3.1) dando paso a la corrosión del acero.

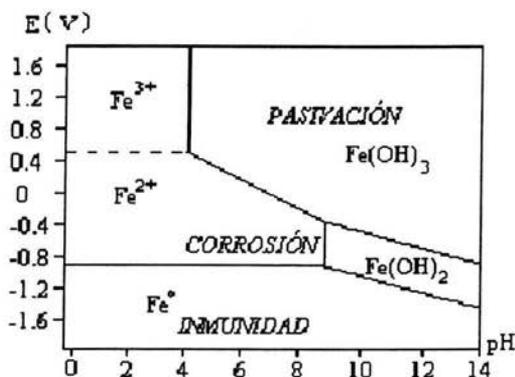


Figura 1.2.3.1 Diagrama de Pourbaix del hierro <sup>(7)</sup>

A la profundidad que el  $\text{CO}_2$  ha penetrado y por lo tanto que ha modificado el pH, generalmente se le llama "frente de carbonatación".

En la práctica es útil conocer a qué velocidad progresa el "frente de carbonatación" para estimar si ha alcanzado la interfase acero-concreto y poder aproximar el estado superficial que guarde la varilla metálica. La penetración del  $\text{CO}_2$  está determinada por la estructura de los poros y por el volumen de ellos que está ocupando por la disolución poro del concreto, ya que la velocidad de difusión del  $\text{CO}_2$  en agua es  $10^4$  veces más lenta que la velocidad de difusión del  $\text{O}_2$  en el aire.

Si el poro está seco, como se muestra en la figura No. 1.2.3.3, el CO<sub>2</sub> difunde fácilmente, pero la carbonatación no puede ocurrir debido a la falta de agua. Este caso sólo se presenta en concreto que está sobresecado, como ocurre en climas muy secos.

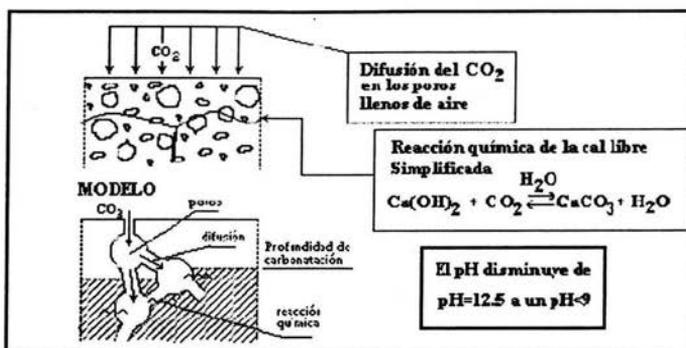
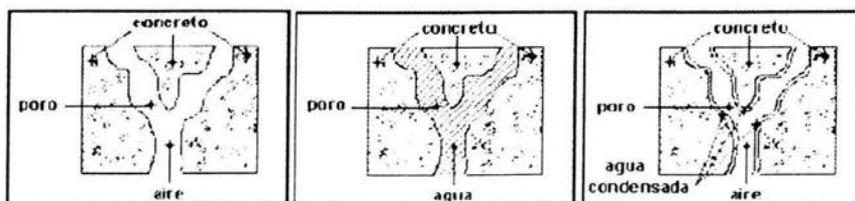


Figura 1.2.3.2 Proceso de Carbonatación <sup>(7)</sup>

Si los poros están llenos de agua (figura No. 1.2.3.4) hay apenas alguna carbonatación debido a la poca difusión del CO<sub>2</sub> en agua, que es el caso de estructuras sumergidas.

Si los poros están parcialmente llenos de agua (figura No. 1.2.3.5), la carbonatación puede proceder hasta un espesor donde los poros del concreto están secos.

Los parámetros que determinan la velocidad de carbonatación son: la composición y cantidad del cemento, la compactación, condiciones de curado y condiciones ambientales de exposición del concreto.



Poro seco

Fig. 1.2.3.3 <sup>(7)</sup>

Poro saturado de agua

Fig. 1.2.3.4 <sup>(7)</sup>

Poro parcialmente lleno

Fig. 1.2.3.5 <sup>(7)</sup>

---

La carbonatación se presenta comúnmente en medios rurales y con mayor incidencia en zonas urbanas, en las que se alcanzan grandes concentraciones de óxidos sulfurosos ( $\text{SO}_x$ ) y nitrosos ( $\text{NO}_x$ ), que se combinan con el agua de la humedad ambiental formando los respectivos ácidos sulfurosos y nitrosos. En zonas de alta contaminación ambiental y altas precipitaciones pluviales, el pH llega a tomar valores cercanos a 4, lo que se conoce como lluvia ácida, que afecta las estructuras de concreto de la misma forma que la carbonatación.

### 1.3 MÉTODOS DE PROTECCIÓN

A la fecha se cuenta con varios métodos que han resultado ser los más prácticos para controlar la corrosión del acero, cuya selección para cada caso dependerá de las condiciones del medio y de factores técnico-económicos. Estos métodos pueden justificarse a través de un análisis del mecanismo de corrosión.

#### *Protección Catódica*

El proceso de corrosión del acero considera un flujo de electrones que abandona la superficie metálica con la consecuente disolución del acero en forma de iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Durante la protección catódica a través de un circuito eléctrico externo o sistemas de ánodos de sacrificio, se imprime corriente a la superficie metálica invirtiendo el sentido del flujo de electrones y evitando así la disolución del hierro. Este método se utiliza preferentemente en tuberías y estructuras enterradas o sumergidas.

#### *Inhibidores de la Corrosión*

Este método considera el uso de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos o inorgánicos capaces de formar una barrera o película adherente a la superficie del acero por atracción eléctrica o por una reacción, evitando el acceso de los agentes corrosivos.

---

Estos compuestos se caracterizan por altas cargas eléctricas en los extremos de sus moléculas capaces de ser atraídas por la superficie a proteger, desafortunadamente esta atracción no es permanente siendo necesario una dosificación constante en el medio. Este método se utiliza preferentemente en donde existen medios fluidos de recirculación.

#### *Recubrimientos Anticorrosivos*

Este método al igual que el anterior considera la formación de una barrera que impida en lo posible el acceso de los agentes corrosivos a la superficie metálica; en este caso, la barrera es formada a partir de una dispersión de una resina y un pigmento, con eliminación posterior del solvente, obteniéndose una película sólida adherida a la superficie metálica. Su durabilidad está condicionada a la resistencia que presenta esta película al medio agresivo. Su uso está muy generalizado en la protección de estructuras e instalaciones aéreas o sumergidas.

#### *Selección de Material de Construcción*

Cuando las condiciones de presión y temperatura sean extremas o bien el medio sea excesivamente agresivo en tal forma que los métodos anteriores no sean utilizables se puede recurrir a una selección mas específica de materiales (generalmente caros). La alta resistencia a la corrosión de estos materiales se basa en la formación inicial de una capa delgada de óxido del metal que sea muy adherente e impermeable. A este fenómeno se le conoce como pasivación.

Considerando el aspecto económico de cada uno de estos métodos así como sus limitaciones, las cuales necesariamente repercuten en su eficiencia de protección, se concluye que la solución a los problemas de corrosión está enfocada a su control más que a su eliminación.

---

El uso de recubrimientos anticorrosivos para la protección de instalaciones industriales constituye una de las prácticas más comunes en el control de corrosión, tanto por su versatilidad de uso como por su bajo costo relativo. A la fecha se han desarrollado gran diversidad de recubrimientos orgánicos caracterizados fundamentalmente por el tipo de resina y pigmento utilizados en su formulación; generalmente un aumento de eficiencia va aunada a un aumento de costo, por lo que la selección del tipo de recubrimiento para un caso específico debe ser el resultado de un balance técnico económico. De lo anterior es posible inferir que la investigación actual en este campo está orientada a recubrimientos anticorrosivos de alta eficiencia y bajo costo, sin dejar de considerar el aspecto ecológico dentro estas innovaciones e investigaciones.

### 1.3.1 *PROTECCIÓN CATÓDICA*

La protección catódica se basa en la existencia de un potencial de inmunidad, al cual es suficiente llevar el metal a proteger para detener la corrosión. Una estructura metálica puede ser catódicamente protegida conectándola a un segundo metal, llamado ánodo de sacrificio, el cual tiene un potencial de corrosión más activo. El metal más noble (positivo) en este par galvánico es catódicamente polarizado, mientras que el metal más activo (negativo) se disuelve anódicamente.

Los diagramas de equilibrio termodinámico de Pourbaix determinan para los metales los dominios de corrosión e inmunidad del potencial del metal y del pH del electrolito en el que está sumergido. La corrosión del hierro es imposible si su potencial es lo suficientemente electronegativo cualquiera que sea el valor del pH (figura No. 1.2.3.1). La protección debe de asegurar en todo momento un potencial negativo de  $-0.82$  V con respecto al electrodo Ag/AgCl. En función del sistema de revestimiento pasivo que pueda llevar el acero en contacto con el tipo de electrolito podrá variar el potencial de protección.

En estudios de corrosión, una medida de potencial puede orientar de forma cualitativa sobre la tendencia a la corrosión de un metal en un determinado medio agresivo. En protección

catódica la medida de potencial tiene un valor semicuantitativo, ya que permite conocer en cualquier momento, de una forma simple y no destructiva, si la estructura está o no protegida. Es el único sistema de protección contra la corrosión que de una forma sencilla se puede tener controlado.

En la siguiente tabla (1.3.1.1) se indica de una forma orientativa el significado de las medidas de potencial frente a diferentes electrodos de referencia.

<b>Significado de las medidas de potencial con respecto a diferentes electrodos de referencia y equivalencias entre ellos</b>				
	<b>EHN</b>	<b>Ag/AgCl</b>	<b>Cu/CuSO<sub>4</sub></b>	<b>Zn/Agua de Mar</b>
<b>Corrosión</b>			-1.500	+600
	-300	-500		
<b>Corrosión Suave</b>	-400	-600	-600	+500
			-700	+400
<b>Protección Parcial</b>	-500	-700		
			-800	+300
<b>Protección Catódica</b>	-600	-800	-850	+250
			-900	+200
<b>Ligera Sobreprotección</b>	-700	-900		+150
	-800	-1.000	-1.000	+100
<b>Sobreprotección</b>	-900	-1.100	-1.100	0
				-50

Tabla 1.3.1.1 Tabla de valores de potencial <sup>(3)</sup>

Para conseguir rebajar el potencial del metal a proteger hasta alcanzar la zona de inmunidad termodinámica del diagrama de Pourbaix (figura No. 1.2.3.1), es necesario aplicar una densidad de corriente que inicialmente se considera como “mínima” para alcanzar la protección, pero que cuando en función del tiempo vayan ocurriendo los procesos de polarización, puede acabar llamándose densidad de corriente “máxima” de protección, ya que los procesos de polarización hacen que el potencial de protección se mantenga a niveles muy bajos de densidad de corriente.

---

La protección catódica proporciona un complemento ideal para sistemas recubiertos. La corrosión normalmente se concentra en las imperfecciones del recubrimiento; debido a la alta resistencia al recorrido de la corriente aplicada con la protección catódica, ésta se

concentra en las imperfecciones, dando como resultado una efectiva protección en estos puntos débiles.

Una cualidad muy importante que deberá tener el revestimiento que se combine con la protección catódica es una buena resistencia a los medios alcalinos, ya que en cualquier punto débil del revestimiento se va a producir una alcalinización. En este caso es más importante una buena resistencia química que una ausencia de porosidad o que un fuerte aislamiento eléctrico, a los que se puede poner remedio elevando la densidad de corriente.

La reacción catódica en un medio neutro es la siguiente:



Esta reacción da lugar a una elevación del pH en la interfase metal-solución. Esta alcalinización conduce al acero a la zona de pasivación del diagrama de Pourbaix; por otro lado, si en el medio hubiera problemas de bacterias, su actividad se detiene ya que normalmente su rango de actuación se encuentra entre 2-5 unidades de pH. Por último, si en el electrolito existieran sales cálcicas y magnésicas, tal y como ocurre en el agua de mar, se podría alcanzar su producto de solubilidad y precipitar carbonato de cálcico e hidróxido de magnesio. Estos precipitados sellan los poros de la pintura y consiguen mantener el potencial de protección a niveles muy bajos, lo que abarata de forma notable la protección catódica.

Para realizar la protección catódica se recurre a las siguientes técnicas:

---

### *Protección por ánodos de sacrificio*

La estructura a proteger se pone en contacto eléctrico con un material o aleación de potencial más bajo que se corroe de forma sacrificial. Teniendo en cuenta el diagrama de Pourbaix, podrán actuar como ánodos de sacrificio todos aquellos metales o aleaciones que tengan una tensión de electrodo sensiblemente inferior al potencial de protección del hierro, es decir, situados en el dominio de inmunidad de este metal. Si se tiene en cuenta la serie electroquímica de los metales, podrán proteger al hierro todos los metales que estén situados en esa serie por debajo de él. Los metales más comúnmente utilizados son: cinc, aluminio, magnesio y sus respectivas aleaciones.

Un metal que actúe como ánodo de sacrificio no solo debe tener un potencial más activo, si no que también debe cumplir propiedades tanto técnicas como económicas, dentro las que se encuentran:

- a) debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como polarizar la estructura de acero a  $-0.8$  V con respecto a Ag/AgCl. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que se tendría un gasto innecesario de corriente.
- b) cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.
- c) el material debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kilogramo de material (Ah/kg) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
- d) en su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
- e) el material deberá ser de fácil adquisición y deberá de poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
- f) el material deberá tener un costo razonable, de modo que pueda lograrse una buena protección a un costo bajo.

---

### *Protección por corriente impresa*

La estructura a proteger se pone en contacto eléctrico con el borde negativo de una fuente exterior de corriente continua que pueda provenir de una corriente alterna rectificadora o de una corriente continua pura.

### 1.3.2 *RECUBRIMIENTOS METÁLICOS APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA*

#### *Metalización*

La metalización es una técnica de recubrimiento superficial. Los fundamentos del metalizado convencional, son los de la proyección de un metal fundido sobre un sustrato preparado para tal efecto. Mediante esta técnica, fácilmente aplicable y versátil, se va a poder recubrir un metal, material polimérico o cerámico con una amplia variedad de compuestos de igual o distinta naturaleza (metal/metal, metal/cerámico, etc.)

El método de deposición es variado y recibe el nombre de la fuente calorífica que genera el metal fundido. Así, nos encontramos fundamentalmente con tres variedades distintas:

- metalizado a la llama, en la que la fuente de calor es una mezcla de combustibles (oxígeno, butano, acetileno, etc.);
- metalizado por arco eléctrico, en la cual unos electrodos son los que se encargan de fundir el material que se desea proyectar; y el
- metalización por proyección con plasma, que presenta la diferencia de que los materiales a proyectar, en forma de polvo, son fundidos con una fuente de calentamiento o plasma.

Esta última fuente permite el control exhaustivo del punto de fusión del material que se desea proyectar. Para generarse el plasma, se hace pasar un gas inerte a través de un arco eléctrico que lo calienta, formándose el correspondiente plasma. El polvo con el que se recubre el sustrato se introduce en la corriente de plasma, se funde y se proyecta a gran

---

velocidad sobre la superficie deseada. Durante estos procesos, la superficie base de la pieza no suele calentarse por encima de los 100°C, lo que supone una evidente ventaja.

Las buenas características de enlace y porosidad, hacen que estos recubrimientos se comporten mejor que los correspondientes obtenidos mediante métodos galvánicos, asegurando buenas propiedades anticorrosivas tanto en medios acuosos como a altas temperaturas.

El espesor del recubrimiento formado es variable y, en principio, puede aumentarse tanto como se quiera en función del medio en el que se va a trabajar. Así por ejemplo, un recubrimiento típico de Al o Zn que vaya a ser expuesto a un medio moderadamente agresivo es de, aproximadamente, 150-200  $\mu\text{m}$  con una vida de servicio de 20 años, mientras que en ambientes muy agresivos, como los medios corrosivos a temperaturas elevadas, el espesor recomendable se sitúa por encima de los 375  $\mu\text{m}$ .

Otros recubrimientos importantes son los cerámicos proyectados sobre bases metálicas, que combinan extraordinarias propiedades de resistencia mecánica de la base con su inercia a la corrosión de la cerámica. Un claro ejemplo de esta aplicación lo constituyen los recubrimientos de cerámica sobre aceros inoxidables tipo 316 empleados como material de implante en organismos vivos. El recubrimiento de cerámica disminuye el riesgo de corrosión por picaduras y aumenta la capacidad pasivante del material base.

La principal desventaja del metalizado por proyección es la porosidad que, aunque baja, es suficiente para permitir la formación de pilas que socaven el material. Por esta razón, se suele recurrir al sellado de poros mediante otras técnicas (mecánicas, pinturas, etc.)

#### *Procesos de deposición en fase vapor.*

En los procesos de deposición en fase vapor, las especies con que se desea cubrir un determinado sustrato se depositan sobre el mismo en forma de átomos individuales o

---

moléculas a partir de una mezcla gaseosa que las contiene.

Esta operación puede realizarse mediante una operación química entre el vapor y el sustrato, en cuyo caso el proceso se denomina deposición química en fase vapor o más conocida por sus siglas CVD (que corresponden al acrónimo sajón Chemical Vapor Deposition). O también pueden realizarse mediante otras operaciones que no incluyan una reacción química como, por ejemplo, la evaporación o el bombardeo iónico (más conocido por sputtering), e incluso, la implantación iónica. Como en el caso anterior, a esta técnica se le conoce normalmente por sus siglas en inglesas de PVD (Physical Vapour Deposition).

En el proceso CVD convencional se hace pasar el gas reactivo por una cámara en la que se encuentra el sustrato previamente calentado y sobre el que se produce la reacción que da lugar a una película de recubrimiento sólida.

Con respecto a la PVD, en el proceso de evaporación el material de recubrimiento se vaporiza térmicamente en vacío y se condensa sobre el sustrato elegido, mientras que en el proceso de sputtering hay un transporte de material desde una fuente al sustrato. Este transporte se realiza por la acción de un gas, generalmente argón, que previamente ha sido acelerado a alto voltaje y que en su choque con la fuente arranca iones que deposita en el sustrato.

### 1.3.3 *RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS*

Los recubrimientos orgánicos, examinados desde el punto de vista anticorrosivo, han llegado a definirse como un material en el que se conjugan propiedades de barrera ambiental, inhibición química y resistencia eléctrica. Se ha comprobado que todas estas propiedades ejercen un papel importante en la función protectora del sistema metal-pintura.

Electroquímicamente también se han definido los recubrimientos de pintura como materiales que suministran altas resistencias a la polarización (alta resistencia eléctrica de la

---

película de pintura), polarización catódica (dificultando la llegada de oxígeno a la superficie metálica) y de polarización por concentración (restringiendo la migración de iones metálicos hacia el electrolito atravesando el recubrimiento).

Podríamos definir un recubrimiento de pintura como un material compuesto por una matriz polimérica (vehículo) y por un conjunto de partículas (pigmentos, extendedores o cargas, etc.) dispersas en ella.

La formación de un recubrimiento de pintura, es decir, la transformación de película húmeda en película seca, es por lo general, un proceso de polimerización que conduce a la formación de una macromolécula. Existen básicamente tres tipos distintos de polimerización: a) autoxidación, b) condensación y c) adición. En los dos primeros casos, la estructura de la macromolécula es reticular (tipo red); los polímeros son insolubles y termoestables. En el último caso, la estructura es lineal (tipo cadena); los polímeros son solubles y termoplásticos.

Los pigmentos son partículas sólidas dispersas en el vehículo, que se añaden en la formulación de los recubrimientos de pintura con distintos fines:

- a) Para dar una coloración determinada.
- b) Para aumentar la durabilidad del polímero. Es conocida la capacidad de los pigmentos para absorber o reflejar la radiación ultravioleta, disminuyendo notablemente la erosión del recubrimiento.
- c) Para disminuir la corrosión del metal subyacente. Los pigmentos anticorrosivos tratan de frenar el proceso de corrosión metálica de diversos modos:
  - i) mediante protección catódica, por ejemplo, las pinturas ricas en zinc,
  - ii) actuando como inhibidores oxidantes, por ejemplo, los cromatos metálicos, y
  - iii) actuando como inhibidores de adsorción, como el orto-plumbato de plomo.

---

En estas dos últimas situaciones, ocurre una pasivación anódica de la superficie metálica por formación de una película protectora de óxido o refuerzo de la ya existente en la región interfacial.

d) Para disminuir la permeación de agentes agresivos del medio en contacto con el recubrimiento. La existencia de pigmentos en forma laminar reduce enormemente la permeabilidad al aumentar el camino a recorrer por la especie agresiva que atraviesa el recubrimiento.

Por membrana o diafragma se entiende un material microscópico que por su especial estructura limita o controla el paso a su través. Se denominan membranas osmóticas a aquellas que únicamente permiten el paso del disolvente, existen también membranas que permiten el paso de iones, en cuyo caso se les denomina membranas de transporte selectivo. Los recubrimientos orgánicos tienen propiedades que se asemejan a los de una membrana; sin embargo, resulta difícil precisar qué tipo de membrana se trata: impermeable, semipermeable, selectiva, etc.

La permeabilidad de los recubrimientos de pintura a los distintos agentes agresivos del medio es función de distintos factores:

- a) del polímero: grado de cristalinidad, grado de reticulación, etc,
- b) del pigmento: geometría, tipo, concentración de pigmento en volumen (CPV), distribución en la red, etc.,
- c) de las interacciones pigmento-polímero,
- d) del volumen molecular de la especie penetrante.

El medio en el que se encuentra expuesto durante su vida en servicio el sistema metal-pintura puede interactuar tanto con el recubrimiento orgánico como con el sustrato metálico.

---

En la pérdida del poder protector del sistema metal-pintura por su exposición al medio atmosférico hay que considerar dos tipos distintos de deterioro, el del propio recubrimiento por la acción de factores atmosféricos (envejecimiento) y la pérdida de adherencia del recubrimiento al metal, que engloba a su vez, distintos mecanismos de fallo: corrosión del sustrato metálico, ampollamiento, deslaminación, etc.

Los factores ambientales con mayor incidencia en la degradación de los recubrimientos de pintura son: la radiación ultravioleta (UV), el oxígeno, el agua y los contaminantes atmosféricos.

Se admite que la pérdida de adherencia en húmedo es el factor más importante a efectos de la pérdida del poder protector del recubrimiento de pintura. El papel beneficioso de la adherencia consistiría en evitar la formación de una película acuosa en la interfase, así como la difusión de especies iónicas, dificultando el funcionamiento de las micropilas locales de corrosión que pudieran establecerse sobre la superficie del metal. Sin embargo, la adherencia en prácticamente todos los sistemas disminuye rápidamente como consecuencia a su exposición al agua o ambientes húmedos. Esta pérdida de adherencia ocurre en una serie de etapas. Primeramente hay una reducción parcial reversible, es decir, el sistema recupera el valor inicial de adherencia como consecuencia de un periodo de secado. En este estado de reducción parcial, la unión adhesiva remanente del recubrimiento al metal es todavía lo suficientemente alta como para mantener la película de pintura unida al sustrato.

Con el tiempo se pasa de una situación reversible de pérdida de adherencia en húmedo a una completa desunión irreversible del recubrimiento al sustrato.

Existen tres mecanismos básicos para explicar este fenómeno:

a) el desplazamiento del recubrimiento con relación al óxido interfacial por la acumulación de moléculas de agua en la interfase, siendo Leidheiser su principal defensor,

- 
- b) disolución del óxido interfacial, y
  - c) degradación química de la intercara polimérica. Dickie ha comprobado en algunos sistemas, la saponificación del vehículo por los OH liberados en el proceso catódico y paralelamente una oxidación del óxido interfacial ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ ).

La formación de ampollas es una manifestación típica de deterioro de los recubrimientos de pintura. Hay muchas causas que conducen a este tipo de fallo, con mecanismos muy diversos. Conviene diferenciar entre ampollamiento neutro y ampollamiento alcalino (catódico).

El primero comprende:

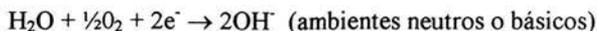
- a) el ampollamiento por hinchamiento de película (expansión de volumen) o por condensación interna,
- b) el ampollamiento osmótico por la presencia de especies hidrosolubles,
- c) el ampollamiento electroosmótico, y
- d) el ampollamiento por inclusión de gases (aire, hidrógeno, disolventes, etc.) o por separación de fases durante la formación de la película.

El ampollamiento catódico es una consecuencia indirecta del proceso de corrosión del metal base, la mayoría de las veces inducido por la presencia de defectos (poros, incisiones, grietas, zonas sin pintura, puntos débiles, etc.). Es opinión entre científicos y tecnólogos que la presencia de tales defectos, por otra parte bastante común, es la causa más importante de corrosión de los metales pintados.

La deslaminación (levantamiento del recubrimiento) catódica, es un fenómeno al que frecuentemente están sometidos los recubrimientos de pintura, sobre todo en zonas adyacentes a defectos (poros, incisiones, zonas sin pinturas) en presencia de un electrolito. La polarización catódica acelera notablemente el proceso de deslaminación.

---

La deslaminación catódica es la consecuencia del proceso catódico de la semipila de corrosión



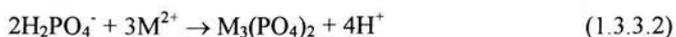
Considerando esta semirreacción, la deslaminación tiene lugar por la formación de iones oxhidrilo en la región interfacial adyacente al defecto.

### *Preparación de Superficie*

Muchas propiedades de los sólidos dependen, directa o indirectamente, de las características de su superficie. Este es el caso de los fenómenos de adsorción (física o química), adhesión, corrosión, difusión, etc., que tienen una influencia decisiva en las propiedades anticorrosivas del sistema metal-pintura.

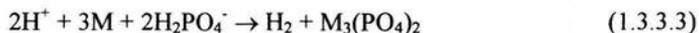
Una característica deseable en los recubrimientos es su habilidad para adherirse a superficies contaminadas con óxidos, costras, humedad y materia orgánica. Sin embargo, cualquier recubrimiento siempre tendrá un mejor comportamiento en superficies libres de imperfecciones que superficies que presenten sustancias ajenas.

Después de una buena preparación de superficie (eliminación de imperfecciones o sustancias ajenas), varios tratamientos de preparación de superficie pueden ser empleados para asegurar adhesión y resistencia del recubrimiento aplicado. Estos tratamientos incluyen fosfatado y cromatado de la superficie. La composición de la conversión de los baños y la química de los procesos de recubrimiento no son bien entendidos. Las reacciones generales involucradas en la conversión de fosfatación del recubrimiento son:



---

la suma da:



$\text{M}^{2+}$  representa cualquiera de los muchos cationes de los metales, incluyendo hierro, manganeso y zinc. El baño de ácido fosfórico primero disuelve M a través de la reacción (1.3.3.1), el cual re-precipita como metal fosfatado por la ecuación (1.3.3.2). Cualquier otro metal puede ser protegido, incluyendo su catión respectivo en lugar del hierro en el baño de fosfato. Las reacciones de cromatado son similares, involucrando  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ . El tratamiento de fosfato de hierro es más comúnmente aplicado a sustratos de acero a través de las reacciones (1.3.3.1) y (1.3.3.2).

#### 1.4 SOL-GEL

En los últimos años se ha estado explorando la viabilidad para el desarrollo comercial de los denominados "Cerámicos" como vehículos para la formulación de recubrimientos. La palabra *Cerámico* se utiliza para describir materiales cuyo comportamiento puede describirse como una combinación entre el comportamiento de los cerámicos y de los polímeros.

El concepto se ha desarrollado utilizando recubrimientos orgánicos con precursores sol-gel. El proceso sol-gel permite sintetizar cerámicos a temperaturas más bajas y brinda una microfase de material inorgánico (cerámico) de mayor pureza y alta homogeneidad. La inclusión de intermediarios sol-gel en el recubrimiento permite sustanciales mejoras en dureza, adherencia, resistencias mecánicas y además una reducción notable del tiempo de curado.

El proceso sol-gel es un procedimiento versátil en solución que permite la obtención de materiales cerámicos y vítreos. En general, el proceso sol-gel incluye la transición de un sistema desde el estado líquido "Sol" (en su mayoría coloidal) hacia una fase sólida "Gel"

---

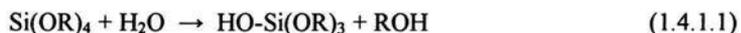
que puede incluir en su interior ciertos materiales de entidad orgánica o inorgánica, tales como plastificantes, solventes, oligómeros, etc. La aplicación del proceso sol-gel permite la producción y aplicación de diversos materiales inorgánicos o inorgánicos/orgánicos en diferentes formas. Los materiales de partida usados en la preparación del "sol" son usualmente sales metálicas inorgánicas o compuestos organometálicos tales como alcóxidos. En un proceso típico sol-gel, el precursor es sometido a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización para formar una suspensión coloidal o "sol"

#### 1.4.1 DEFINICIÓN

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (~1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como las atracciones de van der Waals y las cargas de superficie. La inercia de la fase dispersa es tan pequeña que exhibe movimiento browniano (o difusión de Brownian), es decir, un movimiento aleatorio debido al momentum impartido por colisiones con moléculas del medio de suspensión. Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas (la suspensión puede ser llamada niebla si las partículas son líquidas y humo si son sólidas) y una emulsión es una suspensión de gotitas líquidas en otro líquido. Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o materiales cerámicos. Un cerámico se define usualmente diciendo que: no es no-metálico e inorgánico, algunos dirían también que no es un calcogenuro. De esta manera se incluyen todos los óxidos metálicos, nitruros, y carburos, tanto cristalinos como no cristalinos. En el proceso sol-gel, los precursores (compuestos de arranque) para la preparación de un coloide consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado por varios ligandos (que no incluyen otro átomo metálico o metaloide). Por ejemplo, precursores comunes para óxidos de aluminio incluyen sales inorgánicas (sin contenido de carbono), tales como  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y compuestos orgánicos como  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ . El último es un ejemplo de un alcoxido (alcóxido), la clase de precursores mas usados en investigaciones sol-gel.

---

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, que tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide. El mayor ejemplo estudiado a fondo es el tetraóxido de silicio (o tetraethoxysilane (tetraetoxisilano), o tetraetil ortosilicato (ortosilicato de tetraetilo), TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Los compuestos organometálicos son definidos como los que tienen un enlace directo metal-carbono, sin conexiones o enlaces metal-oxígeno-carbono como en los alcóxidos metálicos; por lo tanto, los alcóxidos no son compuestos organometálicos. Los alcóxidos metálicos son precursores muy conocidos ya que reaccionan fácilmente con agua. La reacción es llamada hidrólisis, por que un ion hidroxilo llega a unirse a un átomo metálico, como ocurre en la siguiente reacción:



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden conectarse en una reacción de condensación, tal como:



o



Por definición, la condensación libera una molécula pequeña, como agua o alcohol. Este tipo de reacciones pueden continuar para construir grandes moléculas conteniendo silicio por los procesos de polimerización. Un polímero es una enorme molécula (también llamada macromolécula) formada de cientos o miles de unidades llamadas monómeros, que son capaces de formar al menos dos enlaces.

Si un monómero puede hacer más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que puede formar. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas de modo que se extiende a través de la solución, la sustancia se dice que es un gel. El punto gel es el tiempo (o grado de reacción) en la cual el último enlace es formado para completar la

---

molécula gigante. Así que un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo incluyendo una fase líquida continua. La continuidad de la estructura sólida proporciona elasticidad al gel. Los geles pueden también ser formados por partículas soles, cuando fuerzas atractivas causan que se golpeen de tal modo que se pueda formar una red. El rasgo característico del gel no es obviamente el tipo de enlace: hay geles poliméricos que se enlazan covalentemente, geles gelatina formados por entrecruzamiento de cadenas, y geles particulares establecidos por las fuerzas de Van der Waals. Los enlaces pueden ser reversibles, como en los sistemas particulares (los cuales pueden a menudo ser redistribuidos por una sacudida), o permanentes, como en un sistema polimérico. ¿Qué es exactamente un gel? Un gel “ha sido definido por Henissch como un sistema de dos componentes, de naturaleza semisólida, rica en líquido”. ¿Qué es un semisólido? Esta restricción ayudaría a eliminar piedra caliza porosa de la categoría de geles, pero eso también eliminaría a la sílica gel, si se siguiera de manera rigurosa. Se interpreta un gel como una fase sólida continua y una fase fluida de dimensiones coloidales. Puesto que ambas fases son de dimensiones coloidales, un segmento de línea originado en un poro (el cual puede ser llenado con líquido o vapor) y corriendo perpendicularmente en lo más cercano a la superficie sólida debe re-emergir en otro poro en menos de 1  $\mu\text{m}$  de distancia. (figura 1.4.1.1). De igual manera, un segmento originado en la fase sólida y que pasa perpendicularmente a través de la pared del poro debe re-entrar en la fase sólida dentro una distancia de 1  $\mu\text{m}$ .

La formación de enlaces no se detiene en el punto gel. En primer lugar, la red está inicialmente completa, así que segmentos de la red de gel pueden aun moverse juntos lo suficiente para permitir además la condensación (u otra forma de proceso de enlace). Por otra parte, hay aun un sol dentro de la red de gel y aquellos polímeros más pequeños o partículas continúan para unirse ellas mismas a la red. El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio en estructura y propiedades después de la gelación. El envejecimiento puede envolver además condensación, disolución y reprecipitación de monómeros u oligómeros, o transformación de fase dentro de las fases sólida o líquida.

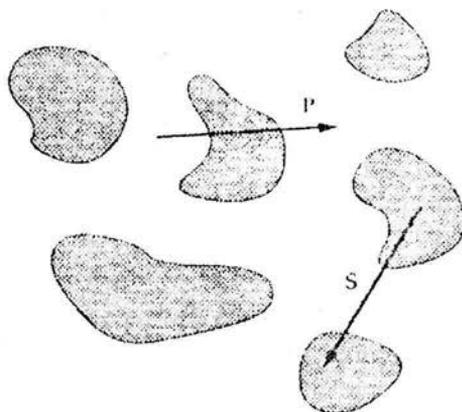


Figura 1.4.1.1 Ilustración esquemática de la estructura gel. La flecha P inicia en un poro, pasa perpendicularmente a través de la fase sólida y termina en otro poro, la flecha S pasa; similarmente, de sólido a sólido<sup>(14)</sup>

Algunos geles exhiben contracción espontánea, llamada sinéresis, ya que la formación de enlaces o atracción entre partículas induce contracción de la red y expulsión de líquido de los poros.

El secado por evaporación bajo condiciones normales aumenta la presión de capilaridad que causa contracción de la red de gel. El resultado gel seco, llamado xerogel (xero significa seco), se reduce en volumen por un factor de 5 a 10 comparado con el gel original húmedo. Si el gel húmedo se coloca en un autoclave y se seca bajo condiciones supercríticas, no hay interfase entre líquido y vapor, así que no hay presión de capilaridad y relativamente poco encogimiento. Este proceso es llamado secado supercrítico (o hipercrítico), y el producto es llamado un aerogel. Este puede de hecho ser mayormente aire, teniendo fracciones de volumen de sólido tan bajas como ~1%.

Los xerogeles y aerogeles son usados en la preparación de cerámicos densos, pero también son interesantes por sí solos, por que su alta porosidad y área de superficie los hacen útiles como substratos catalíticos y filtros.

---

La mayoría de los geles son amorfos (no cristalinos) incluso después del secado, pero muchos cristalizan cuando son calentados. Si el objetivo del proceso es producir un cerámico libre de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura lo suficientemente alta para causar sinterizado. El sinterizado es un proceso de colapso de poros conducido por energía de superficie. En materiales amorfos, el transporte de átomos ocurre por fluido viscoso y el proceso es llamado sinterizado viscoso; en materiales cristalinos, el sinterizado involucra difusión. Puesto que este último es un proceso más lento, es importante entender los valores relativos de sinterizado y cristalización; la densificación es más fácil si el sinterizado puede ser completado antes de que los cristales aparezcan.

La estructura (por ejemplo, fibras), microestructuras, y composiciones que pueden ser hechas por los métodos sol-gel abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, la preparación de capas delgadas es por lo pronto el más importante uso de los soles y geles.

#### 1.4.2 *MÉTODOS DE APLICACIÓN*

Ciertamente uno de los aspectos más importantes tecnológicamente del proceso sol-gel, es que antes de la gelación, el fluido sol o solución es ideal para preparar películas delgadas por procesos comunes tales como inmersión, giro o rociado. Deposición electroforética o termoforética de películas ha sido también investigada en muchos casos. Comparando los procesos convencionales de formación de películas delgadas como CVD, evaporación o chisporroteo, la formación de películas sol-gel requiere considerablemente menos equipo y es potencialmente menos cara; sin embargo la ventaja más importante del proceso sol-gel sobre los métodos convencionales de recubrimiento es la capacidad de controlar precisamente la microestructura de la película depositada, por ejemplo el volumen del poro, tamaño de poro y área de superficie.

---

### *Recubrimientos por Inmersión*

En una excelente revisión de recubrimientos por inmersión y giro. Scriven divide los pasos del proceso de recubrimiento por inmersión en cinco etapas: inmersión, levantamiento (“start-up”), deposición, drenaje (“drainage”) y evaporación. (ver figura 1.4.1.2). Con solventes volátiles como alcohol, la evaporación normalmente acompaña los pasos de levantamiento, deposición y drenaje. Los procesos de recubrimientos de inmersión continua (ver figura 1.4.1.2(f)) es más simple por que separa inmersión de otras etapas, esencialmente elimina el levantamiento y oculta el drenaje de la película depositada.

El movimiento del sustrato arrastra líquido en un fluido mecánico de capa límite llevando algo de líquido hacia la región de deposición, 3, donde la capa límite se divide en dos (fig. 1.4.1.2 B). La capa interna se mueve hacia arriba con el sustrato, mientras la otra capa regresa al baño. El espesor de la película depositada está relacionado a la posición del perfil que divide las capas de movimiento hacia arriba y hacia abajo. Un balance entre las siguientes seis fuerzas gobierna el espesor de la película y la posición de la línea aerodinámica: (1) fricción viscosa hacia arriba del líquido por el movimiento del sustrato, (2) fuerzas de gravitación, (3) fuerzas resultantes de la tensión de superficie con el menisco, (4) fuerzas internas de la capa límite líquida arribando a la región de depositación, (5) gradiente de tensión superficial, y (6) la presión de desunión o conjunción (importante para películas con menos de 1  $\mu\text{m}$  de espesor).

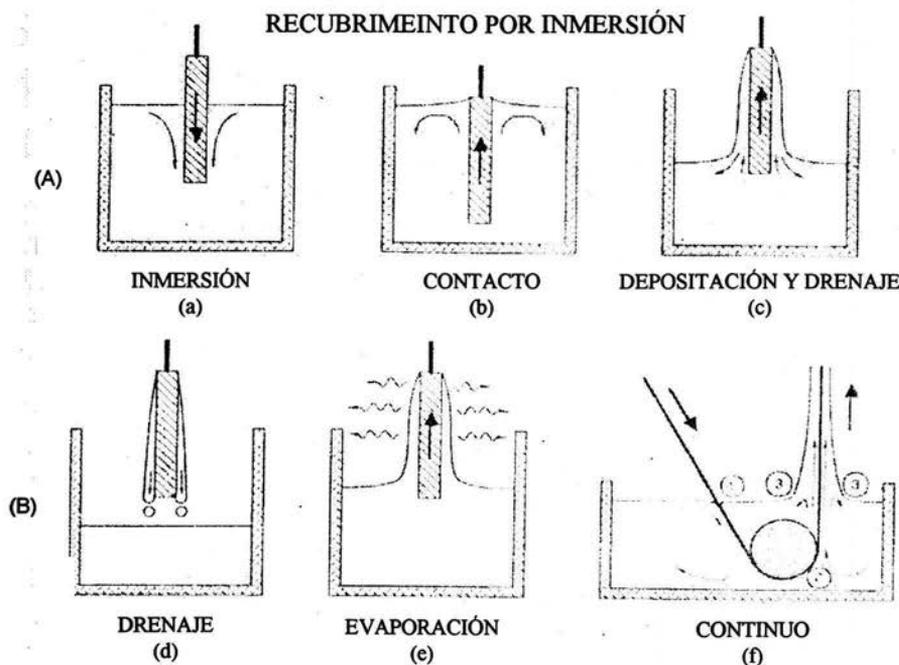


Figura 1.4.1.2 (A) Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión. (a-e) proceso batch; (f) proceso continuo. (B) Detalles de los patrones de flujo en el proceso continuo <sup>(7)</sup>

### *Recubrimientos por Centrifugado*

Bornside divide el *recubrimiento por centrifugado* en cuatro etapas: *depositación*, *inicio del giro*, *final del giro*, y *evaporación* (ver figura 1.4.1.3), aunque, como se discutió para recubrimiento por inmersión, la evaporación puede acompañar las otras etapas. Un exceso de líquido es distribuido sobre la superficie durante la etapa de depositación. En la etapa de inicio del giro, el líquido fluye radialmente al exterior, conducido por fuerzas centrífugas. En la etapa de fin del giro, el exceso de líquido fluye hacia el perímetro y se sale como gotas. Como la película se adelgaza, se consigue una película delgada, y debido a la concentración de componentes no volátiles aumenta la viscosidad. En la cuarta etapa, la evaporación ocurre como el primer mecanismo de adelgazamiento. Una ventaja del

recubrimiento por centrifugado es que la película del líquido tiende a ser uniforme en espesor durante el final del giro. Esta tendencia se eleva debido al balance entre las principales fuerzas: fuerza centrífuga, la cual conduce flujo radialmente al exterior, y la fuerza de viscosidad (fricción), la cual actúa radialmente al interior. Durante el inicio del giro, la fuerza centrífuga vence a la fuerza de gravitación, y el rápido adelgazamiento rápidamente controla todas las fuerzas internas de otra manera que la fuerza centrífuga.

#### ETAPAS DEL PROCESO BATCH POR CENTRIFUGADO

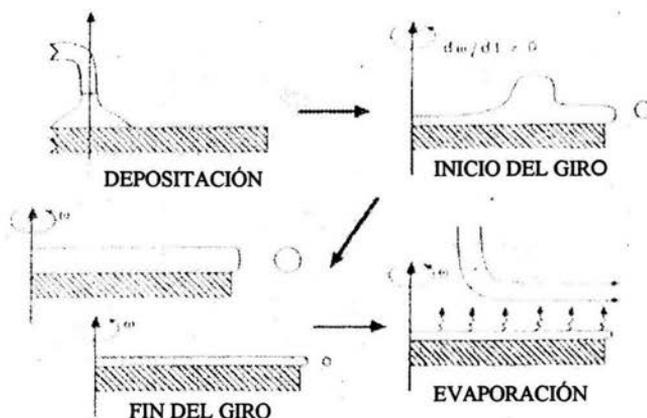


Figura 1.4.1.3 Etapas del proceso del recubrimiento por giro <sup>(7)</sup>

#### 1.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

El uso de técnicas electroquímicas se ha presentado como una opción para el estudio del acero de refuerzo embebido en concreto mediante señales eléctricas y el análisis de la respuesta del sistema. La rapidez de medición y sensibilidad son algunas ventajas de las técnicas electroquímicas, además de ser pruebas no destructivas. Las más utilizadas son: medición de potencial ( $E_{corr}$ ), resistencia de polarización ( $R_p$ ), voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Cada una de ellas aporta información acerca de las condiciones de la interfase acero-concreto y con ello del grado de corrosión que se presente en la armadura.

---

La técnica de EIS ha mostrado excelentes resultados en el estudio de la interfase metal-concreto siendo útil la información que se obtiene para evaluar el comportamiento del sistema y proponer mecanismos de reacción.

Todas las técnicas aportan información que se complementa con apreciaciones visuales de deterioro físico (como cuarteaduras) y químicas (carbonatación y penetración de cloruros principalmente).

Para piezas y estructuras de concreto es importante la estimación del estado de corrosión de la varilla inmersa por métodos no destructivos y confiables; los ensayos electroquímicos reúnen estas características, aunque se tienen algunos inconvenientes de tipo práctico.

Las técnicas electroquímicas, consisten en la aplicación de señales de potencial y el registro de su respuesta en corriente, o bien la aplicación de señales de corriente y el registro de la respuesta en potencial. De las dos maneras, se polariza la interfase, y su respuesta es característica de cada sistema bajo estudio.

### *1.5.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN*

Una aproximación al problema de la medida de velocidad de corrosión es la aplicación de una pequeña diferencia de potencial al espécimen, midiendo así los cambios producidos en la corriente. Los puntos generados por el potencial y la corriente al ser graficados tienden a formar una línea recta, en un intervalo de 10 a 20 mV alrededor del potencial de corrosión. La pendiente de esta línea en términos de la siguiente ecuación es conocida como resistencia a la polarización.

$$R_p = B / i_{\text{corr}} \quad (1.5.1.1)$$

$$i_{\text{corr}} = B (i_{\text{net}} / \Delta E) = B / R_p \quad (1.5.1.2)$$

---

En donde  $i_{net}$  y  $\Delta E$  son el cambio en la densidad de corriente del espécimen y del cambio en el potencial respectivamente, B es la constante del sistema de Stern – Geary, y para que esta pueda ser utilizada es necesario que dentro del sistema exista un comportamiento tafeliano. Esta constante esta relacionada con las constantes de Tafel por la siguiente reacción:

$$B = b_a b_c / (2.303(b_a + b_c)) \quad (1.5.1.3)$$

En donde  $b_a$  y  $b_c$  pertenecen a las pendientes catódicas y anódicas respectivamente, referidas a un sistema de medición de décadas (medidas en una década).

La ecuación (1.5.1.1); desarrollada por Stern y Geary, establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (velocidad de corrosión) con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La aproximación de bajo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales (ec. Butler-Volmer), en la inmediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Esta supuesta linealidad no existe en zona de la curva E-I, por lo que es bueno recordar que la  $R_p$  también se ha definido como:

$$R_p = (\partial E / \partial I)_{I \rightarrow 0} \quad (1.2.1.4)$$

o bien

$$(1 / R_p) = (\partial I / \partial E)_{E_{corr}} \quad (1.2.1.5)$$

---

### 1.5.2 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Es una técnica de corriente alterna, con la ventaja de cubrir varios órdenes de magnitud en frecuencia (desde MHz hasta  $\mu$ Hz). Al variar la frecuencia de una señal senoidal de potencial, la corriente circula por la interfase. Haciendo la analogía del circuito eléctrico, el flujo de corriente pasa a través de los diferentes elementos del circuito, que tienen una respuesta en impedancia ( $Z$ ) y ángulo de fase ( $\theta$ ) característicos.

La técnica de impedancia es una herramienta poderosa que ha mostrado ser útil en sistemas donde otras técnicas han tenido limitaciones. El uso de la impedancia en corriente alterna ya se conocía y aplicaba en el área de ingeniería eléctrica. Se comenzó a utilizar para el estudio y caracterización de materiales, en la década de los '70, y alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes.

Un circuito eléctrico equivalente es una aproximación a elementos eléctricos de los componentes de la interfase, como se muestra en la figura No. 1.5.2.1. La  $R_1$  representa la resistencia del electrolito ( $R_e$ );  $R_2$  es la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) y  $C_1$  es la doble capa compacta en los límites de las fases. La corriente circulará por los elementos que presenten menor resistencia, y por lo tanto, originen una menor caída de potencial. Si la corriente circula por  $R_2$ , se dice que es un sistema resistivo y por lo tanto la interfase estará

activa, es decir, su resistencia a la transferencia de carga será pequeña, permitiendo el paso de corriente. Cuando  $R_2$  adquiere valores elevados, la corriente circulará por el capacitor, dando origen a la llamada corriente capacitiva, en la cual se tiene acumulación de carga en ambos lados del capacitor, pero no existe una transferencia de carga en la interfase. En este caso, se habla de una interfase pasiva, en consecuencia, de baja velocidad de corrosión.

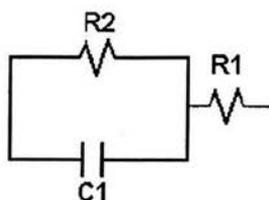


Figura 1.5.2.1 Circuito equivalente de la zona electrificada <sup>(7)</sup>

Se conoce como polarización de una interfase al cambio de potencial que experimenta inducido por un paso de corriente. De aquí que se les denomine curvas de polarización a los gráficos obtenidos de algunos ensayos electroquímicos.

En el caso de concreto, la resistividad (R1) es considerable, en ocasiones del orden de  $k \sim cm$ , por lo que puede interferir en la respuesta de la interfase acero-concreto y proporcionar una lectura incorrecta. Es por esto que la medición de Rp debe hacerse con compensación óhmica, que estime la resistividad del concreto (R1) y permita un cálculo de la resistencia de transferencia de carga (Rtc) más certero.

La corriente alterna tiene como una ventaja ser función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias de orden de kHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en corto circuito. Retomando el modelo de la interfase electrificada, se tienen diferentes componentes que se asemejan a elementos eléctricos como resistores, capacitores e inductores.

En el caso, más simple, la zona compacta tiene similitud con un capacitor (Cdl); el electrolito (zona difusa) a una resistencia al paso de corriente y a la resistencia a la transferencia de carga (Rtc) la resistencia característica de un metal (figura No. 1.5.2.2).

Es necesario para el análisis de un diagrama generado con datos de corriente alterna, conocer las respuestas de un elemento, sabiendo que una impedancia (Z) es una oposición al paso de la señal eléctrica. La analogía con la corriente directa se da como un límite en el que la frecuencia es cero.

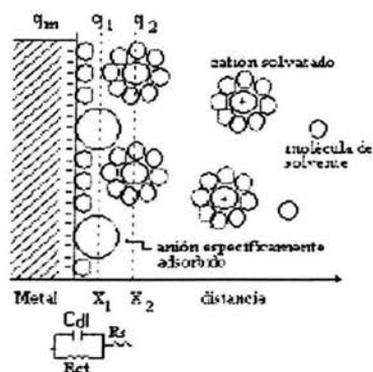


Figura 1.5.2.2 Similitud de la interfase electrificada y un circuito eléctrico equivalente <sup>(7)</sup>

Siguiendo la ley de Ohm:

$$R = V/I \quad (1.5.2.1)$$

En corriente alterna

$$Z = V(\omega)/ I(\omega) \quad (1.5.2.2)$$

Z es la impedancia del circuito,  $V(\omega)$  es el potencial como función de la frecuencia y la  $I(\omega)$  es la corriente como función de la frecuencia.

Cuando se aplica una señal de voltaje en corriente alterna, se obtiene una respuesta en corriente de acuerdo a las ecuaciones:

$$V = V_{\max} \text{sen } \omega t \quad (1.5.2.3)$$

$$I = I_{\max} \text{sen } (\omega t + \theta) \quad (1.5.2.4)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de fase y es muy útil para aproximar las características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias.

---

Cuando se aplica un voltaje, la señal circula a través de la resistencia del electrolito ( $R_s$ ) y del capacitor  $C_{dl}$ , y se registra la  $R_{tc}$ . El ángulo de fase toma valores cercanos a cero e indica que la  $Z$  (impedancia) medida corresponde a una resistencia; al disminuir la frecuencia, el capacitor tarda más en permitir el flujo de corriente y tendrá una caída de

potencial. Si esa caída de potencial es menor que la  $R_{tc}$  (resistencia a la transferencia de carga), la corriente circulará por el capacitor iniciándose un decremento el ángulo de la fase. Al continuar disminuyendo la frecuencia, la pérdida de potencial será mayor en el capacitor y llegará el momento en que compita con la  $R_{tc}$ ; a estos valores de frecuencia, el ángulo de fase alcanza un máximo y toma valores menos negativos.(figura 1.5.2.3)

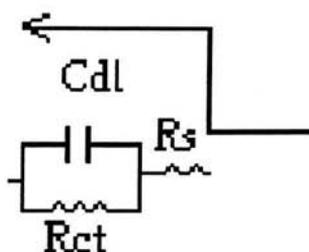


Figura 1.5.2.3 Circuito de una interfase electrificada <sup>(7)</sup>

Con estos principios y análisis de respuesta a una señal de corriente alterna, se puede llegar a elaborar modelos para explicar el fenómeno de corrosión en diferentes sistemas, como en recubrimientos orgánicos (pinturas) y corrosión en concreto.

---

## 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 SUPERFICIE DE TRABAJO

Para el desarrollo experimental de este trabajo, se seleccionó una varilla de acero de refuerzo de ~1 cm (3/8 plg) de diámetro. De esta varilla se cortaron 22 secciones de unos 12 cm aproximadamente; la mitad de estas varillas se dejaron oxidar rociándolas con agua de la llave una vez al día por un periodo de 2 semanas, para obtener con este método una capa de óxido rojo sobre el metal, mientras que el resto de las varillas se mantuvieron aisladas en un desecador. El motivo de este tratamiento fue obtener dos superficies de trabajo para el recubrimiento, una de ellas el óxido rojo (varillas oxidadas), y la otra una superficie de metal limpio (libre de óxidos). Para obtener la superficie libre de óxidos se sometieron las varillas restantes a un proceso de decapado antes de pintarlas. El decapado se llevó a cabo sumergiendo las varillas en HCl inhibido (de acuerdo a la norma ASTM G1) eliminando así el óxido negro inicial (calamina) que se encontraba en las varillas; después de la inmersión en el ácido se enjuagaban con agua de la llave, después con H<sub>2</sub>O destilada y posteriormente se secaron con acetona para evitar su oxidación.

### 2.2 ELECTROLITOS

Los electrolitos de trabajo fueron 3: (1) una solución de cloruro de sodio al 3 % en peso (NaCl 3 % wt.), elegida con el fin de simular un ambiente marino y conocer el efecto de este medio tan agresivo sobre el desempeño del recubrimiento, (2) una solución de hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) con un pH=13, tratando de simular las condiciones de la varilla dentro del concreto, donde se sabe que el pH alcanza esos valores; y por último (3) una solución mezcla de las dos anteriores 50 % y 50 % (NaCl 3% wt + Ca(OH)<sub>2</sub> con pH=13), la cual se utilizó con el fin de simular un ambiente marino en una estructura de concreto reforzado.

---

### 2.3 APLICACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

El método para la aplicación del recubrimiento fue el siguiente:

Antes de aplicar el recubrimiento a ambas superficies, estas fueron sometidas a una preparación superficial con ácido fosfórico por inmersión, por medio minuto y después fueron secadas al aire, el objetivo de esta preparación es mejorar la adherencia del recubrimiento al sustrato metálico.

Para las varillas oxidadas, cada una fue cepillada para eliminar el exceso de óxido de la superficie (únicamente limpieza mecánica) y con ello evitar el desprendimiento o mala adherencia del recubrimiento, posteriormente fueron sometidas al proceso de preparación superficial, y después sumergidas en el recubrimiento líquido por un periodo de un minuto, para después dejarlas secar al aire.

Las varillas no oxidadas, después de que fueron decapadas y secadas, se preparaban superficialmente, y se sumergían en el recubrimiento, el mismo periodo de tiempo (1 minuto) y de la misma forma también se dejaban secar al aire.

### 2.4 CELDAS DE TRABAJO

Se utilizó una barra de grafito como contra electro y de electrodo de referencia se utilizó; en todas las pruebas electroquímicas, un electrodo de calomel saturado (ECS), se emplearon varillas de acero al carbono como electrodos de trabajo. Para asegurar la reproducibilidad se trabajó por triplicado, el arreglo de la celda utilizado se muestra en la figura 2.1 (a).

Durante la realización de la prueba, cada electrodo de trabajo era conectado al equipo individualmente, de modo que solo era necesario cambiar la conexión del electrodo de trabajo y así obtener los resultados por triplicado, es necesario mencionar que mientras el electrodo de trabajo sufría polarización al momento de la prueba, los dos restantes

---

permanecían en su potencial de reposo ( $E_{rep}$ ). Un esquema de la conexión utilizada para la realización de las pruebas ( $R_p$  y EIS) se muestra en la figura 2.1 (b).

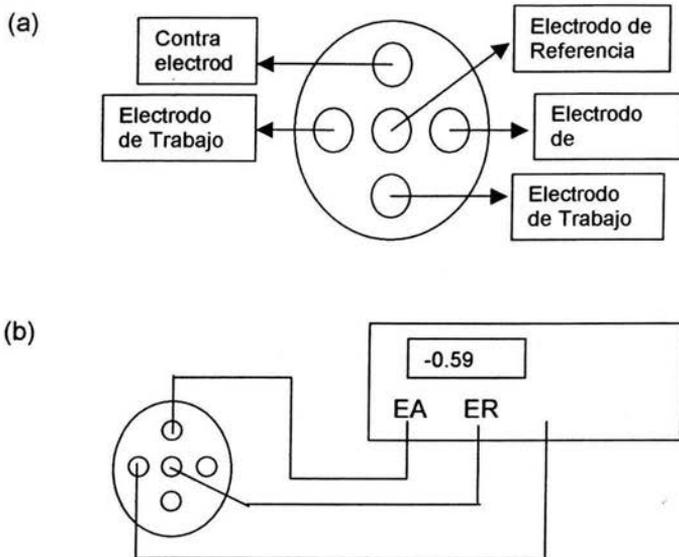


Figura 2.1 (a) Vista superior del arreglo de la celda de trabajo, (b) arreglo de la conexión para la realización de la prueba.

## 2.5 EQUIPO Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

El equipo en donde se realizaron las mediciones del potencial y se aplicó la técnica de  $R_p$  fue el VIMAR PG-2EV. Para esta técnica se midió el potencial de la varilla hasta que mostrara estabilidad; ya estable el potencial se aplicó un sobrepotencial de  $\pm 20$  mV midiéndose la respuesta del sistema en corriente (mA) a los 30 segundos de haber sido aplicado el sobrepotencial.

---

Para aplicar la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se empleó el equipo Gill, cubriendo un intervalo de frecuencia de  $10^4$  a  $10^{-2}$  Hz, con una amplitud de 10 mV, usándose además una caja de Faraday para evitar el efecto de corrientes parásitas.

En las dos técnicas el área de trabajo expuesta fue de  $\sim 18 \text{ cm}^2$ . Cabe mencionar que todas las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente  $\sim 25^\circ \text{C}$ .

El tiempo de experimentación de las varillas pintadas fue de 9 días, con un intervalo de 24 horas entre cada prueba. Adicionalmente se realizaron pruebas a varillas decapadas sin recubrimiento por un periodo de 2 días para  $R_p$  y un periodo de 3 horas (una prueba cada hora) para Impedancia; el propósito de estas pruebas era obtener un patrón de referencia del comportamiento de las varillas sin recubrimiento frente a los electrolitos de trabajo ( $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{NaCl}$ ). Debido a que la varilla sin recubrimiento sufriría, frente a los electrolitos, un fenómeno de corrosión puro, solo se realizaron las pruebas por los periodos antes mencionados ya que sólo serían útiles los valores iniciales en tales circunstancias, es decir, cuando comienza a oxidarse la varilla.

Durante los primeros días de inmersión de las probetas, tanto con superficie decapada y superficie oxidada, mostraban propiedades muy pobres, por lo que se preparó para la prueba de Impedancia una varilla (oxidada) con 4 capas de recubrimiento, y así poder observar el efecto de una capa de recubrimiento más gruesa sobre la corrosión de la varilla.

De los tres resultados obtenidos (una para cada varilla) para cada celda de trabajo, se seleccionó aquella varilla que representaba la tendencia de los resultados de las tres varillas, y este resultado se presenta en el siguiente capítulo.

---

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ )

Para la superficie decapa sin recubrimiento se obtuvieron los siguientes resultados:

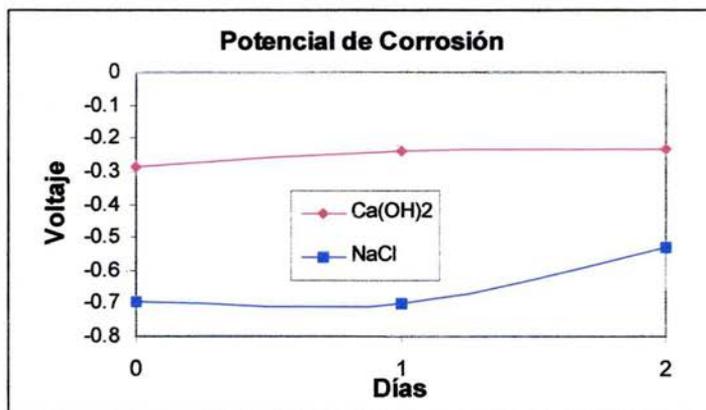


Figura 3.1.1 Potencial de corrosión de varillas decapadas sin recubrimiento en  $\text{NaCl}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$  contra ECS.

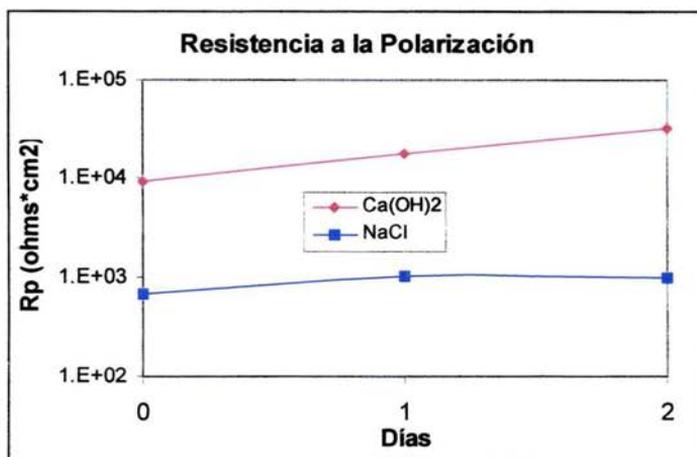


Figura 3.1.2  $R_p$  de varillas decapadas sin recubrimiento en  $\text{NaCl}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$

Los resultados para las varillas oxidadas y decapadas con recubrimiento son:

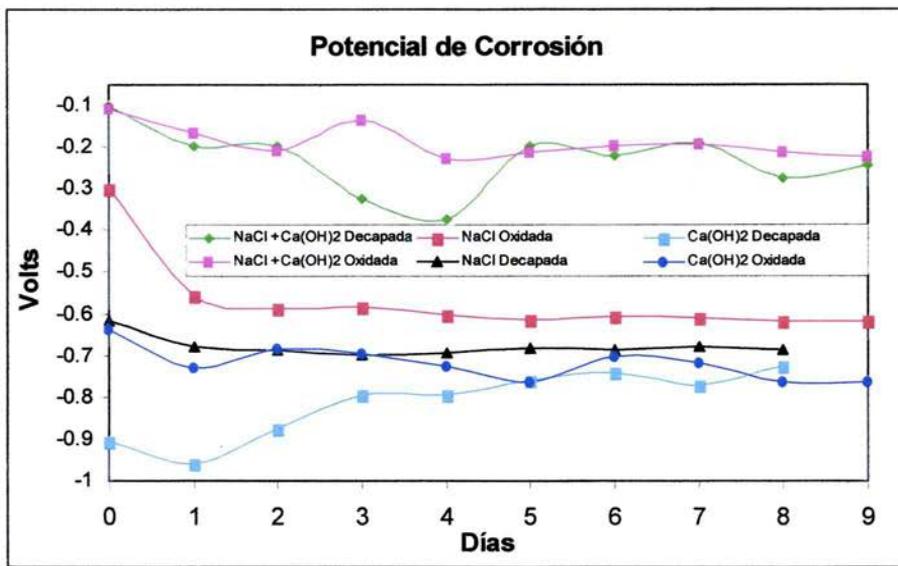


Figura 3.1.3 Potencial de corrosión de las varillas (oxidadas y decapadas) con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos contra ECS

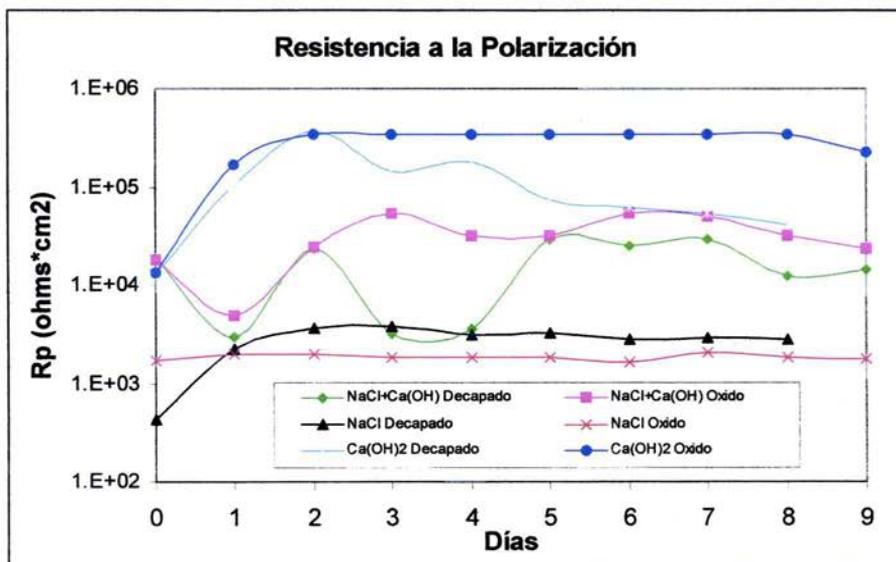


Figura 3.1.4 Rp de las varillas (oxidadas y decapadas) con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

Separando las varillas de acuerdo a la superficie se tienen los siguientes resultados:

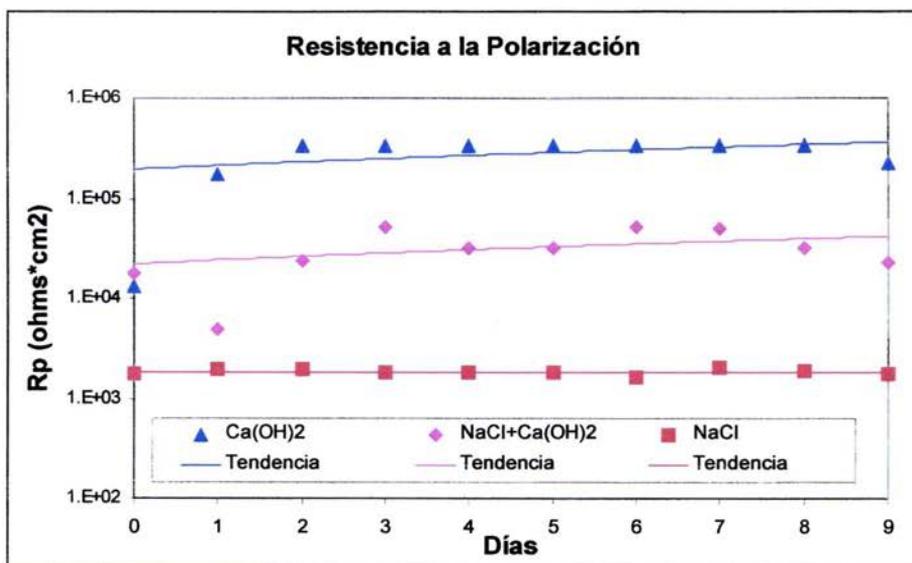


Figura 3.1.5 Rp de las varillas con superficie oxidada con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

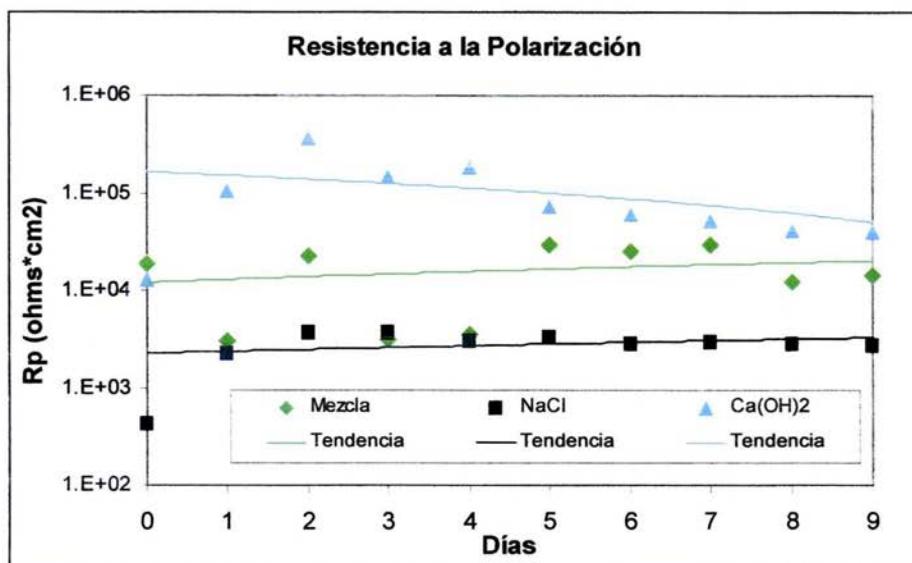


Figura 3.1.6 Rp de las varillas con superficie decapada con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

---

### 3.2 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los resultados para la varilla sin recubrimiento en  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{NaCl}$  son:

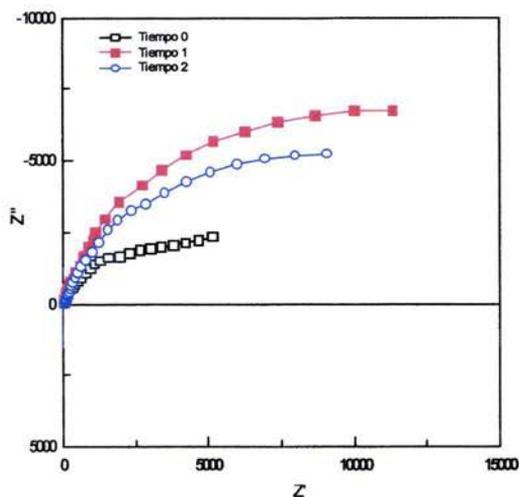


Figura 3.2.1 Diagrama de Nyquist para la varilla sin recubrimiento en  $\text{Ca(OH)}_2$

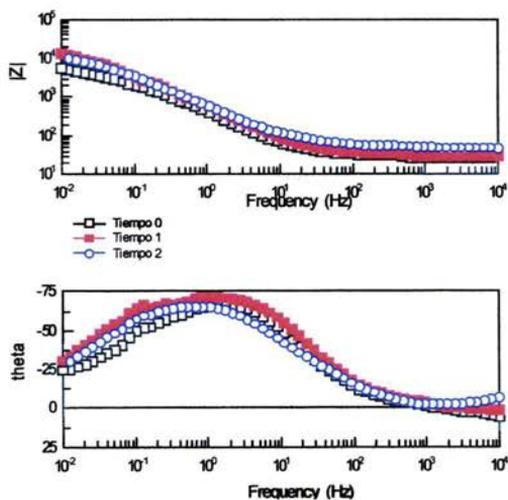


Figura 3.2.2 Diagrama de Bode para la varilla sin recubrimiento en  $\text{Ca(OH)}_2$

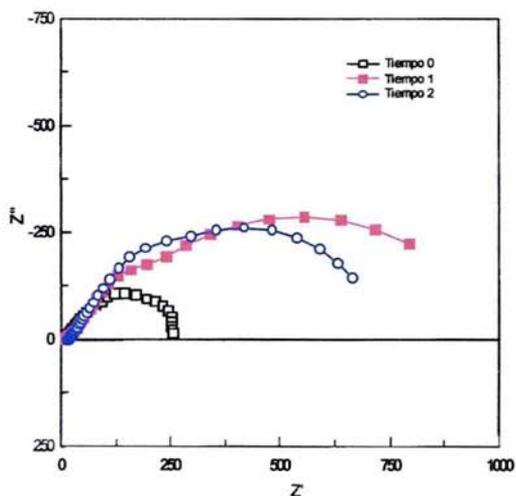


Figura 3.2.3 Diagrama de Nyquist para la varilla sin recubrimiento en NaCl

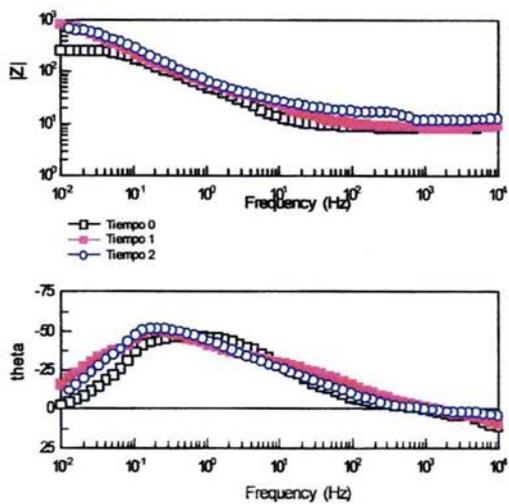


Figura 3.2.4 Diagrama de Bode para la varilla sin recubrimiento en NaCl

Los resultados obtenidos con las a varillas oxidadas con recubrimiento son:

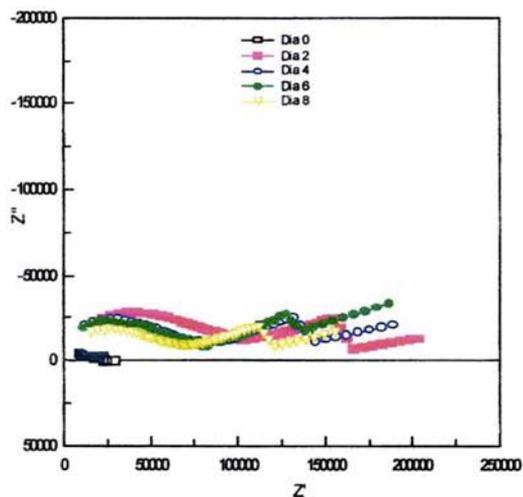


Figura 3.2.5 Diagrama de Nyquist para la varilla con superficie oxidada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

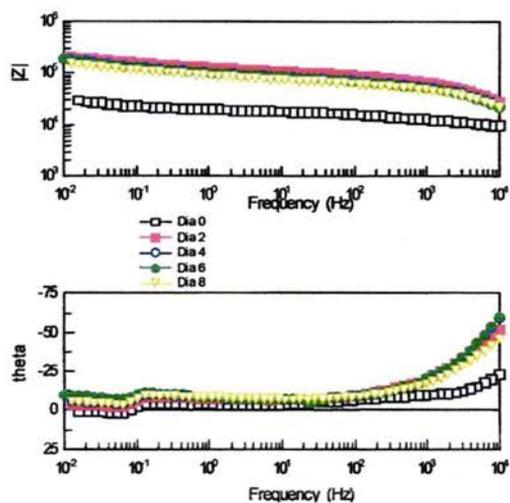


Figura 3.2.6 Diagrama de Bode para la varilla con superficie oxidada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

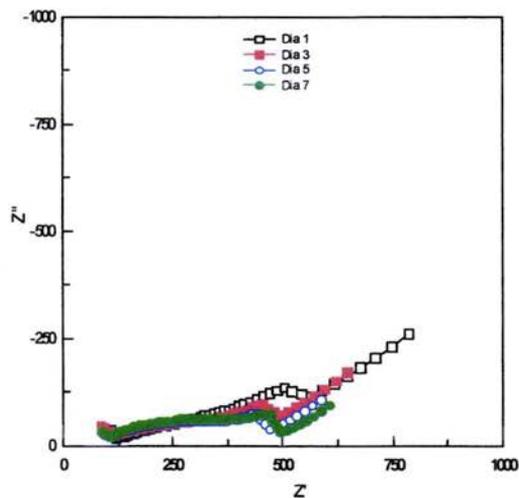


Figura 3.2.7 Diagrama de Nyquist para la varilla con superficie oxidada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$

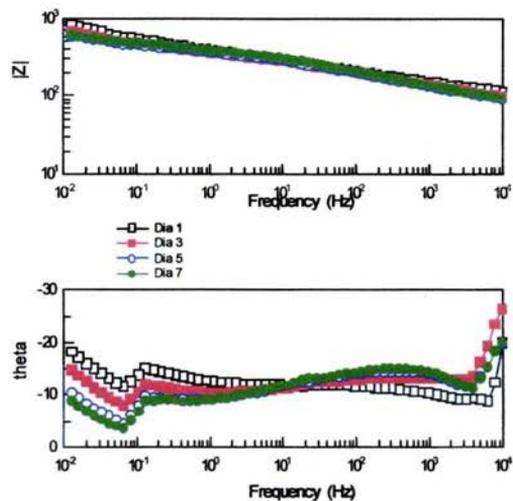


Figura 3.2.8 Diagrama de Bode para la varilla con superficie oxidada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$

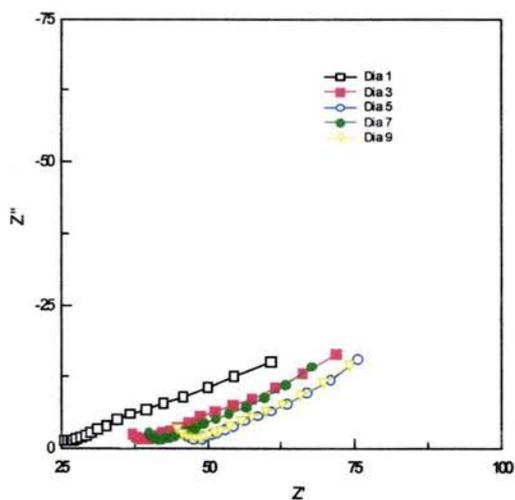


Figura 3.2.9 Diagrama de Nyquist para la varilla con superficie oxidada en NaCl

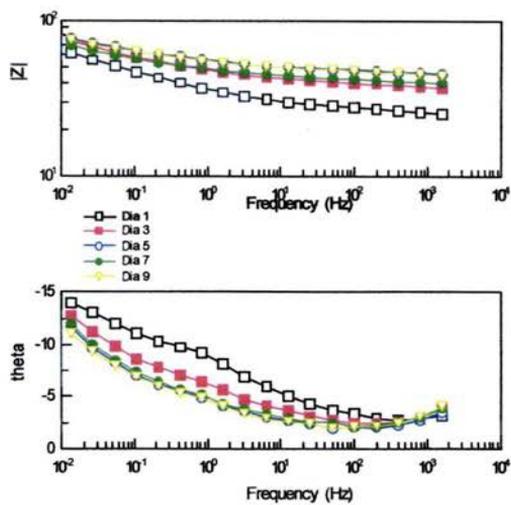


Figura 3.2.10 Diagrama de Bode para la varilla con superficie oxidada en NaCl

---

Con las varillas de superficie decapada con recubrimiento se obtuvo:

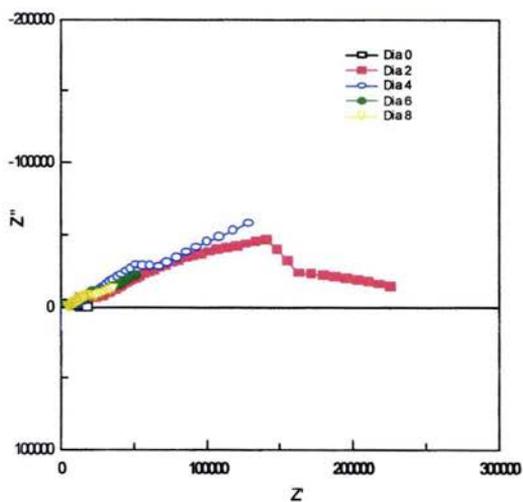


Figura 3.2.11 Diagrama de Nyquist para la varilla con superficie decapada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

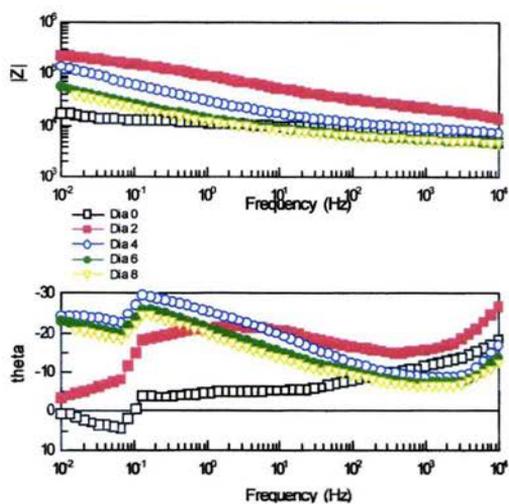


Figura 3.2.12 Diagrama de Bode para la varilla con superficie decapada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

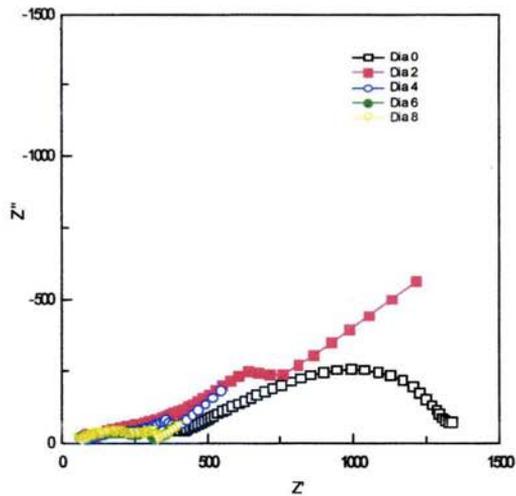


Figura 3.2.13 Diagrama de Nyquist para la varilla con superficie decapada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$

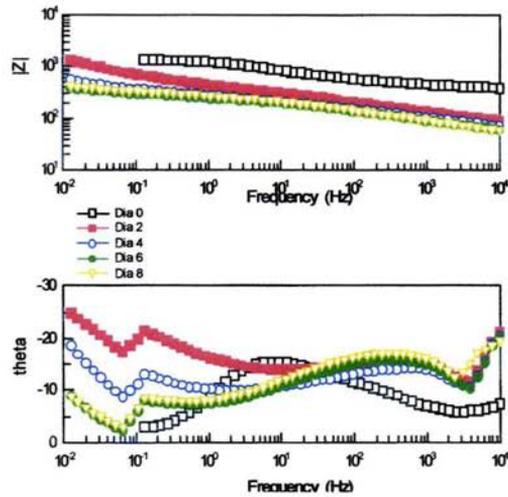


Figura 3.2.14 Diagrama de Bode para la varilla con superficie decapada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$

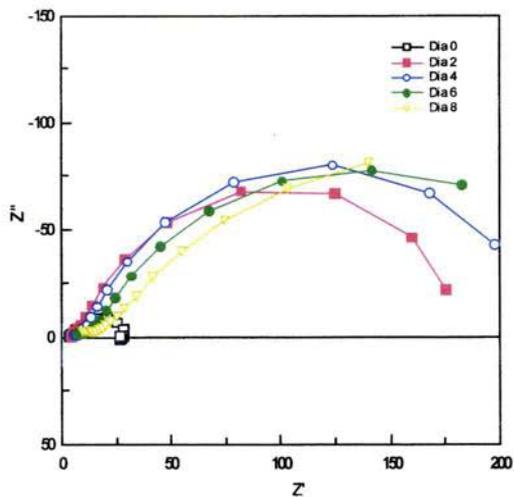


Figura 3.2.15 Diagrama de Nyquist para la varilla con superficie decapada en NaCl

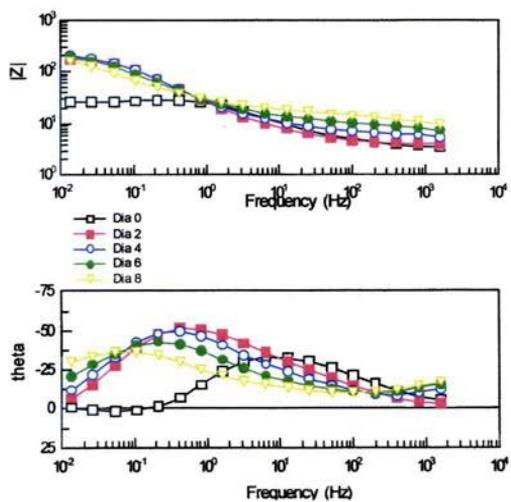


Figura 3.2.16 Diagrama de Bode para la varilla con superficie decapada en NaCl

---

Para las varillas con 4 capas de recubrimiento se obtuvieron los siguientes valores:

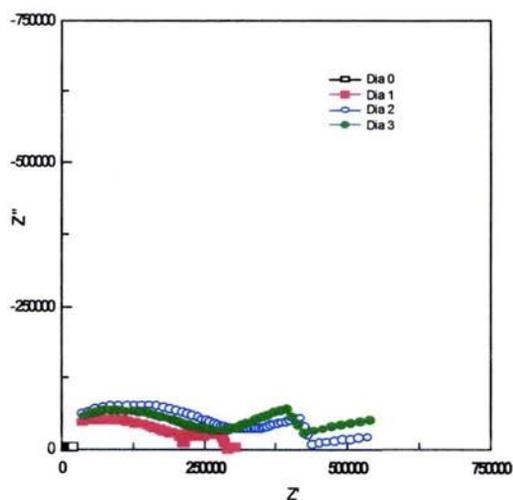


Figura 3.2.17 Diagrama de Nyquist para la varilla con 4 capas de recubrimiento en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

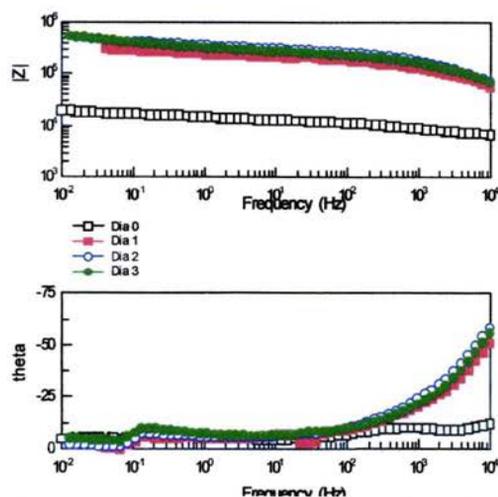


Figura 3.2.18 Diagrama de Bode para la varilla con 4 capas de recubrimiento en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

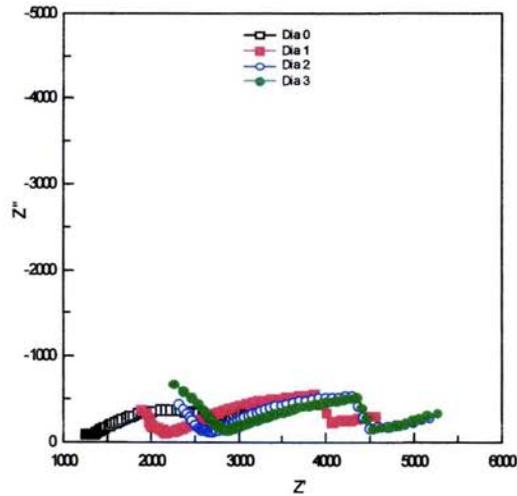


Figura 3.2.19 Diagrama de Nyquist para la varilla con 4 capas de recubrimiento en NaCl

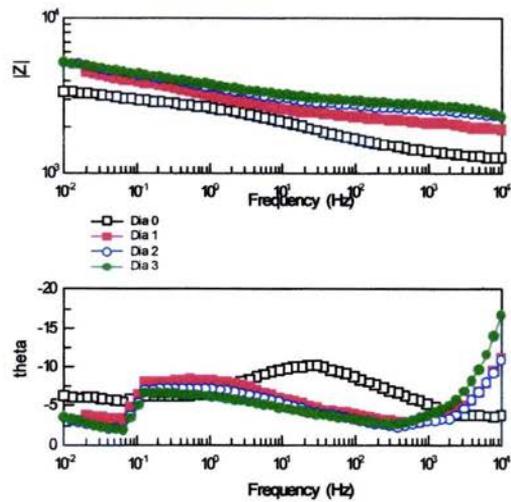


Figura 3.2.19 Diagrama de Bode para la varilla con 4 capas de recubrimiento en NaCl

### 3.3 IMPEDANCIA vs RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

De las gráficas de Bode (de Impedancia), de los diagramas de  $|Z|$  vs log frecuencia, se sacaron los valores de las impedancias ( $Z$ ) y se graficaron en función del tiempo. Los valores de las impedancias, que tienen las mismas unidades que la  $R_p$  ( $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$ ), se tomaron a las frecuencias mas bajas ( $10^{-2}$ ), para poder así compararlas con los valores de  $R_p$ .

Los valores obtenidos de las impedancias en función del tiempo son:

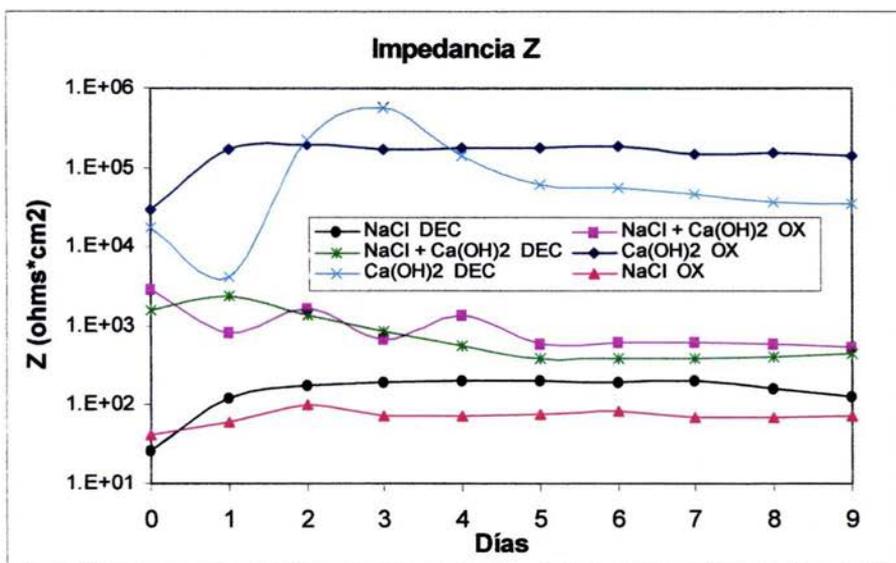


Figura 3.3.1 Impedancia ( $f=10^{-2}$ ) de las varillas con superficie decapada y oxidada con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

Las gráficas donde se comparan los valores obtenidos para las dos diferentes técnicas en base a la superficie de trabajo, se muestran a continuación:

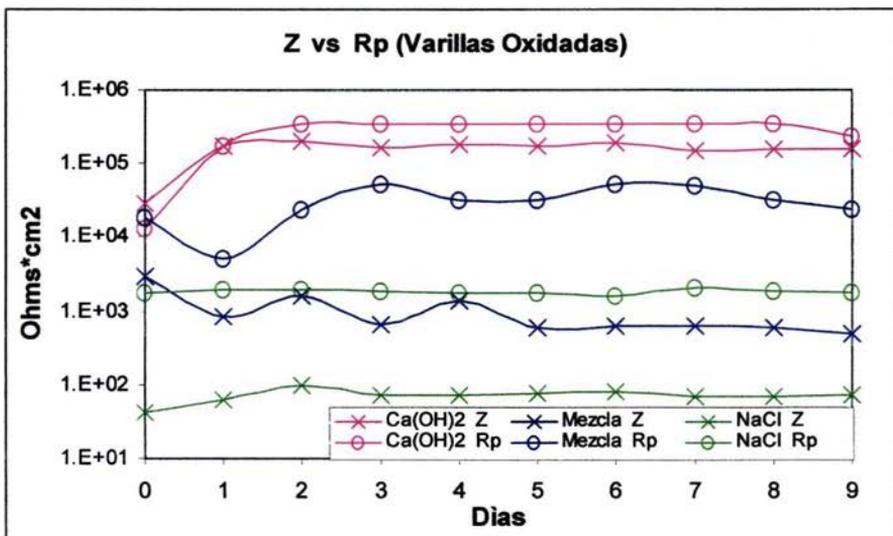


Figura 3.3.2 Impedancia y Rp de las varillas con superficie oxidada con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

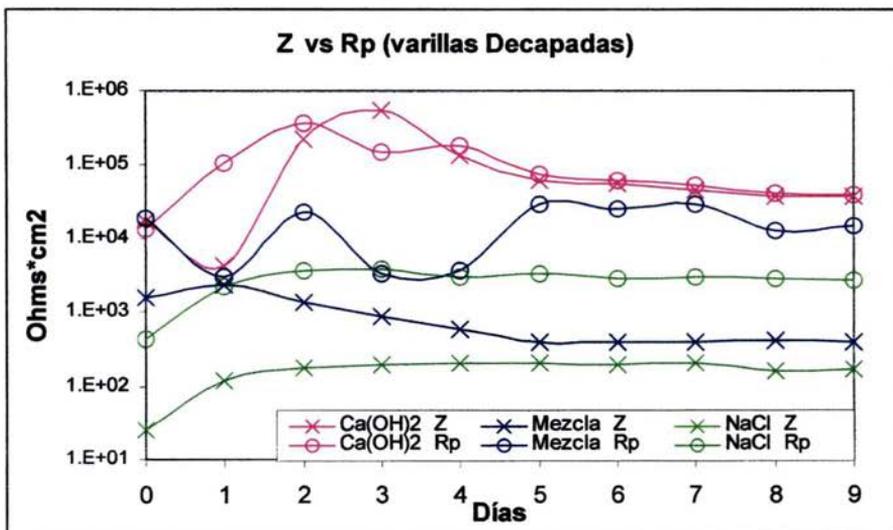


Figura 3.3.3 Impedancia y Rp de las varillas con superficie decapada con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

---

#### 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El primer punto que se puede obtener inmediatamente al empezar a analizar los resultados de la  $R_p$  (figura 3.1.4), es que el recubrimiento, en las dos superficies de estudio, no está cumpliendo sus funciones protectoras, ya que los valores obtenidos de  $R_p$  son bajos ( $< 10^7$  ohms\*cm<sup>2</sup>) para considerarse un recubrimiento protector<sup>(25,26)</sup>. Es necesario recordar que la  $R_p$  es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión (ec. 1.5.1.1). De hecho un buen recubrimiento anticorrosivo sería uno que impidiera el contacto del electrolito con el metal, impidiendo de esta manera la medición de un potencial estable en el sistema, y en el sistema bajo estudio se pudo obtener medidas del potencial (estable) desde el primer día de inmersión en el electrolito, lo que afirma aun más el hecho de que el recubrimiento no está protegiendo al metal.

Analizando los resultados en base en el tipo de superficie se puede notar, en el caso de la superficie oxidada (figura 3.1.5), que para la varilla sumergida en Ca(OH)<sub>2</sub> se obtuvieron los más altos valores de  $R_p$ ; lo que indica una velocidad de corrosión más baja. Del día 0 al 2 se observa un incremento en el valor de la  $R_p$ , en una orden de magnitud (de 20 000 a 350 000 ohm\*cm<sup>2</sup>) para posteriormente mantenerse constante hasta el día 8, y en el día 9 mostrar una pequeña disminución. El aumento en el valor de los primeros días puede deberse a la formación y estabilización de la capa de óxido, este óxido empieza a sellar las posibles heterogeneidades de la capa de recubrimiento. La formación y estabilidad de la capa de óxido es promovida por la alta alcalinidad de la solución (pH =13).

En el caso de la varilla con superficie oxidada inmersa en la mezcla de las dos soluciones (50% NaCl + 50% Ca(OH)<sub>2</sub>), se presentan valores intermedios de  $R_p$  de los que se observan en cada una de las soluciones. (figura 3.1.4). Se pueda observar, analizando la gráfica de la figura 3.1.5, que la  $R_p$  presenta oscilaciones, estas empiezan desde el día 0 hasta el día 4. A partir de este día estas oscilaciones empiezan a disminuir claramente. Como se analizó en el párrafo anterior, el Ca(OH)<sub>2</sub> ayuda a formar y estabilizar una capa de óxido protectora sobre la varilla elevando los valores de la  $R_p$ , pero la presencia de cloruros

---

(NaCl) rompe esta película dejando que el metal se oxide de nuevo, por lo que la  $R_p$  disminuye. Nuevamente el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ayuda a formar y estabilizar una capa de óxido protectora, pero la presencia de cloruros vuelve nuevamente a romper esta película. En otras palabras, parece presentarse una “lucha” entre las dos especies donde una intenta estabilizar el sistema mientras que la otra aporta inestabilidad.

Analizando ahora el caso de la varilla sumergida en NaCl (3 % en peso) en la figura 3.1.5, se observa que aquí se presentan los valores más bajos de  $R_p$  ( $\sim 2000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ); este es un valor constante a lo largo de los 9 días de experimentación. La presencia de cloruros no permite la estabilidad del óxido y este valor de  $R_p$  indica que el sustrato se está corroyendo. Este es un valor muy pobre para tratarse de un recubrimiento protector, comparando este valor con el de la varilla sin recubrimiento (figura 3.1.2) se observa que el aumento en la  $R_p$  debido a la presencia del recubrimiento es de  $700 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$  (sin recubrimiento) a  $2000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$  (con recubrimiento), este aumento tan pobre en la  $R_p$  demuestra como se mencionó desde un principio, que el recubrimiento no está protegiendo de una manera adecuada al metal, ya que casi se podría afirmar que no existe tal película analizando solo el resultado electroquímico.

Para el caso de las varillas con la superficie decapada (sin óxido) con recubrimiento, los valores obtenidos de la  $R_p$  en los tres electrolitos diferentes se presentan en la figura 3.1.6. En esta gráfica se puede observar que al igual que en el caso de la superficie oxidada, los valores más altos de  $R_p$  se presentan cuando la varilla está sumergida en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , aquí llega a un valor máximo al segundo día, tal vez debido a que a partir de ese día se alcanzó un contacto total del electrolito con el sustrato y después de este día empieza la oxidación del metal, por lo que los valores de  $R_p$  empiezan a disminuir. En cualquier caso, el aumento de la  $R_p$  viene como resultado de la oxidación del sustrato, lo cual implica que el recubrimiento al no proteger permite la formación de óxido que sella la película aplicada. Si se trata de una capa porosa que protege, ¿podría ser empleada como tratamiento de conversión y ofrecer anclaje?

---

La mezcla de NaCl y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vuelve a tener efecto similar al que se obtuvo con la superficie oxidada, pero en este caso las oscilaciones que se presentan en los valores de la  $R_p$  de la varilla decapada llegan hasta el día 5. Estas oscilaciones, que llegan a ser hasta de un orden de magnitud, son provocadas por la formación de la película de óxido protectora y el rompimiento de la misma debida a la acción de los cloruros en el medio.

La varilla sumergida en NaCl vuelve a presentar los valores más bajos de  $R_p$  y se puede observar (figura 3.1.6) que se tiene un aumento en la  $R_p$  del día 0 al día 2; este aumento de la  $R_p$  puede deberse a que el óxido formado en un principio sella las imperfecciones de la capa de la película protectora, para después obtener un valor constante.

Comparando el comportamiento de las varillas sin recubrimiento en los dos electrolitos ( $\text{NaCl}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para establecer una referencia del comportamiento de las varillas con recubrimiento, estos resultados se presentan en la figura 3.1.2. Se observa en esta gráfica que los valores de  $R_p$  en NaCl son muy similares a los que se presentan con recubrimiento, reafirmando nuevamente que el recubrimiento no está protegiendo al metal, lo que lleva a pensar que las propiedades protectoras en NaCl, son muy pobres.

El comportamiento de la varilla sin recubrimiento en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  muestra un aumento de la  $R_p$  en función del tiempo, debido a la formación y estabilidad de una película de óxido protectora. En comparación con los valores de la varilla con recubrimiento, llega a haber una diferencia de casi 2 órdenes de magnitud, lo que indica claramente que el comportamiento es mejor, pero en general siguen siendo valores muy pobres para un recubrimiento protector.

En la gráfica del potencial de corrosión (figura 3.1.3), se observa que éste presenta un comportamiento similar al observado en la gráfica de la  $R_p$  (figura 3.1.4); para el caso de las varillas sumergidas en NaCl se presentan valores constantes del potencial a lo largo del tiempo. Para la mezcla de los electrolitos, se presentan también oscilaciones en los primeros días, aunque no son tan marcadas como en el caso de la  $R_p$ . Un punto importante

a destacar en esta gráfica es el cambio de los valores en los potenciales con base en los electrolitos de prueba; se esperaría que los valores nobles (positivos) del potencial se tendrían en el  $\text{Ca(OH)}_2$  ya que el elevado pH estabiliza la capa óxido, los valores intermedios se esperarían en la mezcla ( $\text{NaCl} + \text{Ca(OH)}_2$ ) y los valores más negativos en el  $\text{NaCl}$ , ya que este mantendría activa la varilla todo el tiempo. Pero como puede observarse en la gráfica los valores más nobles se presentan en la mezcla, los intermedios se obtuvieron con el  $\text{NaCl}$  y los más negativos con el  $\text{Ca(OH)}_2$ , un cambio en los valores del potencial en un diagrama de Evans puede deberse a dos posibles factores 1) que la línea o curva de oxidación, que en este caso corresponde a la oxidación del hierro, se despolarice y así ocurra un cambio en la pendiente, o 2) que la curva o línea de reducción, dentro de un sistema controlado por difusión, disminuya en función de la cantidad de oxígeno presente en la solución (corriente límite), a menor cantidad de oxígeno más negativo se vuelve el potencial. Para este sistema debido a que no hay despolarización en la reacción de oxidación, el cambio de los valores de potencial, de acuerdo con los que se esperaría en teoría, se puede atribuir a la cantidad la cantidad de oxígeno disuelto en cada solución, esto se representa en la siguiente figura 4.1:

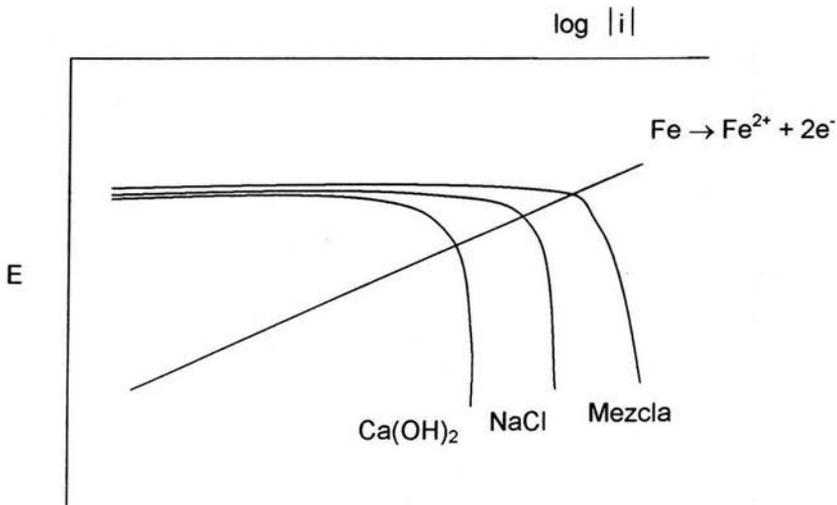


Figura 4.1 Diagrama de Evans

---

Los diagramas de impedancia obtenidos en los diferentes electrolitos y con las dos superficies de estudio reafirman los comentarios realizados sobre las varillas en función de la  $R_p$ , ya que al igual que ésta los valores de impedancia son muy pobres para tratarse de un recubrimiento protector. Leidheiser y Mayne han establecido que la resistencia de un recubrimiento debería estar por arriba de  $10^7 \text{ Ohm.cm}^2$  para poder considerarlo como protector.

En la figura 3.2.5, que representa el comportamiento de la varilla oxidada en  $\text{Ca(OH)}_2$ , se puede observar en el diagrama de Nyquist que al final de los semicírculos (a excepción del día 0) se presenta una recta a  $45^\circ$  en relación al eje  $Z'$ , esta recta indica que se trata de un sistema controlado por difusión. Esta difusión se lleva a cabo dentro de las heterogeneidades de la película en los primeros días y una vez oxidada la varilla, la difusión se controla en la capa de óxido formada sobre la varilla y no sobre la capa de recubrimiento, ya que ésta es una barrera muy pobre. En el diagrama de Bode (figura 3.2.5), en la gráfica de  $\log f$  vs  $Z$ , se observa a bajas frecuencias que la impedancia presenta el mismo comportamiento de la  $R_p$  e incluso los valores son muy similares, el día 0 se presenta el valor más bajo, y los siguientes días aumenta un orden de magnitud y presenta un valor constante, para volver a decaer un poco en el último día. Este comportamiento se vuelve a asociar con la formación y estabilización de la capa de óxido ayudado por el alto pH.

Para la misma superficie pero ahora en la mezcla (figura 3.2.7) se observa el mismo comportamiento que en la impedancia de la varilla anterior. El diagrama de Nyquist presenta un comportamiento difusivo en los valores más bajos de la frecuencia (parte derecha de la gráfica). Se puede observar que esta impedancia difusiva es mayor en este caso, la sección recta con un ángulo de  $45^\circ$  es mayor comparada con el diagrama anterior (figura 3.2.5) y en el diagrama de Bode (figura 3.2.8) se observa que la impedancia presenta oscilaciones, aunque estas oscilaciones no son tan marcadas como en el caso de la  $R_p$ .

---

El comportamiento que tiene la varilla con la superficie oxidada en NaCl en la figura 3.2.13 vuelve a mostrar, en el diagrama de Nyquist, la forma característica de un sistema difusivo (una línea recta a 45°). La impedancia observada en el diagrama de Bode en bajas frecuencias tiene valores muy aproximados a los de  $R_p$ , y estos igualmente no tienen mucha variación; es decir, se puede considerar constante. Al igual que la  $R_p$ , estos valores de impedancia son los más bajos y el hecho de que sean constantes indica que la varilla se está corroyendo de una manera constante. Comparando los valores de la impedancia de la varilla sin recubrimiento (figura 3.2.4), ésta última presentó valores un poco más altos que la varilla con recubrimiento en el mismo medio (NaCl).

La varilla decapada inmersa en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presenta comportamiento difusivo (figura 3.2.11); esta difusión durante los primeros días se lleva a cabo en las heterogeneidades de la película, pero como ésta tiene unas propiedades muy pobres, la varilla se oxida con facilidad, y en los siguientes días la difusión ocurre a través de la capa de óxido formada en la varilla. En el diagrama de Bode (figura 3.2.12) se observan las mismas etapas que se presentaron en la  $R_p$ , del día 0 al 2 se eleva el valor de la impedancia para después ir decreciendo, este tipo de comportamiento es debido a la formación en los primeros días de la capa de óxido, después la disminución en los valores indican que la varilla se empieza a oxidar más rápido.

El espectro de impedancia (figura 3.2.13) de la varilla con superficie decapada en la mezcla de los electrolitos vuelve a presentar la forma característica de difusión a partir del día 1. Comparando los valores de la impedancia en el diagrama de Bode con los valores de  $R_p$ , se observó un comportamiento diferente, aquí los valores no presentaron oscilación, la impedancia fue disminuyendo conforme avanzó el tiempo. Esto pudo deberse a que aquí la capa de óxido formada en la varilla no alcanzó a estabilizarse, por lo que la corrosión siguió aumentando (figura 3.2.14).

La varilla con superficie decapada, ahora sumergida en NaCl, a diferencia de todos los diagramas de impedancia anteriores, no presenta en el diagrama de Nyquist (figura 3.2.15),

---

la forma de un comportamiento difusivo (no se observa la línea recta a  $45^\circ$ ). Esta forma de un semicírculo es característica de un metal sin recubrimiento, con lo que se deduce que el recubrimiento no está protegiendo al metal, al menos en este electrolito es más notorio este comportamiento.

Los diagramas de impedancia de las varillas con cuatro capas de recubrimiento vuelven a presentar a partir del día 1 una forma difusiva en el diagrama de Nyquist (figura 3.2.17). La impedancia dentro del diagrama de Bode (figura 3.2.18) presenta un aumento notorio en sus valores, este aumento llega a ser de hasta 4 órdenes de magnitud. Es notorio el aumento de las propiedades del recubrimiento con 4 capas, pero el uso de 4 capas no es adecuado desde el punto de vista económico, ya que se consume más material y tiempo para su aplicación.

En las gráficas de  $Z$  vs  $R_p$  (figuras 3.3.2 y 3.3.3) se observa que los valores obtenidos para las dos técnicas presentan las mismas tendencias, pero debido a que la técnica de Impedancia es una técnica descriptiva, se puede obtener un valor más exacto de la verdadera resistencia del recubrimiento, en cambio la técnica de  $R_p$ , que es una técnica inclusiva, agrupa todos los valores en solo resultado.

Como se mencionó desde un principio, los resultados obtenidos indicaban que se trata de un recubrimiento con propiedades muy bajas. En los tres electrolitos manejados en esta evaluación, el NaCl fue el más agresivo, de hecho el cambio en el valor de la  $R_p$  y la impedancia con recubrimiento, comparado con los valores sin recubrimientos es casi nulo (menos de una orden de magnitud).

La presencia de una capa de óxido como preparación superficial antes de la aplicación del recubrimiento mejoró, en los tres electrolitos, las propiedades del recubrimiento. Esta puede tener dos funciones, una mejor superficie de agarre para la película y como otra capa protectora sobre el metal.

---

## 5 CONCLUSIONES

- Las propiedades protectivas del recubrimiento son malas, por lo que éste no puede ser considerado un recubrimiento protector. Las malas propiedades pueden atribuirse a dos factores, 1) a que la capa protectora aplicada sobre la varilla sea muy delgada y no pueda llegar a ser una verdadera barrera, aunque el método de aplicación del recubrimiento sea el recomendado por el fabricante, y 2) que el recubrimiento alcance un espesor adecuado pero el recubrimiento deje huecos (discontinuidades) en el momento de la solidificación, por lo que inclusive esta capa puede llegar a utilizarse como una promotora de la adherencia.
- La presencia de cloruros en el medio es muy agresiva para esta película, estos provocan una corrosión localizada en las fracturas de la película, llevando a un posible mecanismo de acidificación local, generándose una muy pobre protección de la varilla.
- En cambio un pH básico ayuda a la estabilización de una capa de óxido protectora que ayuda a sellar las imperfecciones del recubrimiento, elevando los valores de la impedancia total del sistema.
- Una preparación superficial del tipo óxido rojo favorece las propiedades del recubrimiento mejorando el anclaje de la película.
- Los diagramas de Nyquist presentan a bajas frecuencias una línea recta a  $45^\circ$ , lo cual es característico de un sistema controlado por difusión. Excepto por el diagrama de la varilla decapada en NaCl 3% wt., en donde se forma un semicírculo completo que es característico de un sistema de transferencia de carga.

---

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- García E. M., J. M. Malo y Ch. J. Uruchurtu "Técnicas electroquímicas aplicadas al control y seguimiento de la corrosión", 1ª. Ed. México. IMICORR, 1990.
- 2.- Ávila J. "Estudios diversos de corrosión electroquímica en refuerzos metálicos embebidos en mortero", en 1er. Taller Internacional de Corrosión, Mérida, México, CONACYT-Cinvestav, 1992, p 127.
- 3.- Feliu S. y Andrade M. C. "Corrosión y Protección Metálicas" Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas 1991-1999, pp 59 - 132.
- 4.- Broomfield J. P. "Steel Corrosión in Concrete: Understanding, Investigation and Repair" London, E. & F.N. Spon 1997.
- 5.- Jones D. A. "Principles and Prevention of Corrosion" New York: Macmillan, 1992, pp 439 - 455, 476 - 495.
- 6.- Gordon P. Bierwagen "Organic Coatings for Corrosion Control" Washintong, DC: American Chemical Society 1998, pp 1 - 16.
- 7.- Del Valle Moreno A., Pérez López T., y Martínez Madrid M. "El Fenómeno de la Corrosión en Estructuras de Concreto Reforzado" IMT, Publicación Técnica 182.
- 8.- Walter G. W. "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals" Corrosion Science, 1986, Vol. 26, No. 9.
- 9.- Hladky K., Callow L. M. and Dawson J. L. "Corrosion Rates form Impedancia Measurements: An Introduction" British Corrosion Journal, 1980 Vol. 15, No. 1.

- 
- 10.- Mansfeld F. "Don't Be Afraid of Electrochemical Techniques – But Use Them with Care" *Corrosion Science*, December 1988, Vol. 44, No. 12.
- 11.- Oliveira C. G., Ferreira M. G. S. "Ranking high-quality paint system using EIS. Part I: intact coatings" *Corrosion Science* 45, 2003, pp 123 – 138.
- 12.- Oliveira C. G., Ferreira M. G. S. "Ranking high-quality paint system using EIS. Part II: defective coatings" *Corrosion Science* 45, 2003, pp 139 – 147.
- 13.- EG & G "Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)" Princeton Applied Research, Application Note AC-1, pp 1 – 11.
- 14.- Brinker C. J., Sherer G. W. "Sol-gel science: the physics and chemistry" Boston: Academic, 1990, pp 1 – 13, 787 – 801, 839 – 851.
- 15.- Klein L. C. "Sol-gel technology for thin films, fibers, performance" Park ridge, New Jersey: Noyes, 1988.
- 16.- Castañeda López H. "Estudio del proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto mediante la técnica de Impedancia" Tesis, UNAM, 1994.
- 17.- Rodríguez Gómez F. J. "Resistencia a la Polarización" *Técnicas Electroquímicas para el Estudio de la Corrosión*.
- 18.- Mendoza Flores J., Durán Romero R., Genesca Llongueras J. "Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión" *Técnicas Electroquímicas para el Estudio de la Corrosión*.
- 19.- Genesca Llongueras J., Avila J. "Más allá de la Herrumbre I" *La Ciencia desde México*, Fondo de Cultura Económica.

---

20.- Genesca Llongueras J., Avila J. "Más allá de la Herrumbre 2" La Ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica.

21.- Van den Bergh K., VandenKerckhove R., De Schutter G., Taerwe L., and Temmerman E. "Electrochemical behaviour of reinforcing steel exposed to alkaline solutions containing chloride and sulphate anions" 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Reserch, 2000, Paper No. 12.

22.- Alcocer I. "Carbonatación en estructuras de Concreto" Tesis, UNAM, 1994.

23. Castro P. "Corrosión y difusión por iones cloruro en concreto reforzado" Tesis doctoral, UNAM, 1995.

24.- D. John, P. C: Cearson and J. L. Dawson "Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions" British Corrosion Journal, 1980, Vol. 16 No. 2.

25.- M.W. Kendig, H. Leidheiser Jr, "The electrical properties of protective polymer coatings as related to corrosion of the substrate", J. Electrochem. Soc. Vol. 123 (7), 982-989 (1976).

26.- J.E.O. Mayne, D.J. Mills, "The effect of the substrate on the electrical resistance of polymer films", J. Oil Col. Chem. Assoc (JOCCA) Vol. 58, 155-159 (1975).

27.- F. J. Rodriguez, L. Fedrizzi, R. de Maggio, F. Deflorian, S. Rossi Journal of Corrosion Science & Technology, Vol. 2, 1999.