



Universidad Autónoma de Querétaro
 Facultad de Ingeniería
 Doctorado en Ingeniería

**Estudio y Modelación Electroquímica de la Cinética de la Corrosión en
 Sistemas Protegidos Catódicamente por ánodos galvánicos**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
 Doctor en Ingeniería

Presenta:
 Angélica de L. del Valle Moreno.

Dirigido por:
 Dr. Miguel Martínez Madrid

SINODALES

Dr. Miguel Martínez Madrid
 Presidente

Dr. Juan Genescá Llongueras
 Secretario

Dr. Victor Manuel Castaño Meneses
 Vocal

Dr. Rogelio Rodríguez Talavera
 Propietario

Dr. Juan Bosco Hernández Zaragoza
 Propietario

Dr. Luis Miguel Apátiga Castro
 Suplente

Dra. Teresa López Lara
 Suplente

M. en I. Rene Serrano Gutiérrez
 Director de la Facultad de Ingeniería

Firma
 Firma
 Firma
 Firma
 Firma
 Firma
 Firma

Dr. Sergio Quesada Aldana
 Director de Investigación y
 Posgrado

Centro Universitario
 Querétaro, Qro.
 Enero 2005
 México

BIBLIOTECA CENTRAL
 UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

No. Adq/ H70302

No. Título _____

Clas TS

620.11223

V181E

Ej01

LIBRARY OFFICE CENTRAL
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

RESUMEN

La Protección Catódica por ánodos de sacrificio mediante termorociado de zinc, es una alternativa de muy bajo costo y altos beneficios, muy prometedora para detener la corrosión de estructuras de concreto reforzado en ambientes agresivos en los que puede darse la contaminación por iones cloruro. El problema con éste sistema de protección, estriba en su capacidad para poder suministrar el flujo adecuado de corriente de protección necesaria desde el ánodo galvánico hacia el acero embebido en el concreto. La experiencia ha demostrado que el zinc aplicado por metalización proporciona al principio, una relativamente alta corriente de protección pero esta corriente disminuye significativamente con el tiempo. Diferentes estudios han indicado que el ánodo no funciona adecuadamente a menos que se le humedezca periódicamente de manera eficiente. Este estudio investiga el mecanismo de reacción, mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) del sistema de protección catódica por ánodos termorociados a los que se les ha adicionado humectantes para modificar químicamente la superficie del ánodo y mejorar así la Protección Catódica. La investigación se llevó a cabo en probetas de concreto reforzado con una relación a/c de 0,45, contaminadas con cloruros, termorociadas con Zn y mantenidas en dos diferentes condiciones de humedad relativa (50 y 90%). Se adicionó LiBr y H₂O como agentes humectantes después de haberse establecido la Protección Catódica. Se emplearon pruebas electroquímicas de laboratorio para determinar el suministro de corriente de los ánodos y proponer un circuito equivalente para el sistema acero de refuerzo-concreto protegido catódicamente mediante ánodos termorociados de zinc. Se encontró que el LiBr mejora sustancialmente la corriente galvánica de protección pero solo temporalmente. La humedad relativa del ambiente tiene un mayor efecto que el LiBr sobre la resistividad del concreto. Los resultados de Impedancia del sistema estudiado, al ser un sistema altamente resistivo, se encuentran más allá de los límites de confiabilidad de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, por lo que se sugiere se busque alguna alternativa si se requieren estudiar sistemas en baja humedad relativa o muy altamente resistivos.

(Palabras clave: Corrosión, protección catódica, sales higroscópicas, impedancia electroquímica, circuitos equivalentes)

SUMMARY

The Cathodic Protection with sacrificial anodes by thermosprayed zinc, is a low cost, high benefit alternative that is very promising for stopping corrosion on reinforced concrete structures in aggressive environments where contamination of chloride ions is present. The problem with this system lies in its capacity to drive an adequate and constant protective current from the galvanic anode to the embedded steel reinforcement. Experience has shown that zinc applied through metallization provides at the beginning of the interconnection between the anode and the rebar, a high protective current; but this current decreases significantly with time. Different studies have indicated that the anode does not work adequately unless it is humidified periodically. This study investigates the reaction mechanism, based on Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), of the cathodic protection system by thermosprayed zinc anodes to which humectants have been added. The investigation was done on reinforced concrete probes with an w/c ratio of 0,45, contaminated with chlorides, thermosprayed with Zn and maintained in two different relative humidity conditions (50% and 90%). LiBr and H₂O were added as humectant agents after the Cathodic Protection was established. Laboratory electrochemical tests were used to determine the amount of current supplied to the steel reinforcement by the anodes and an equivalent circuit is proposed for the thermosprayed cathodically protected steel-concrete system. It was found that the LiBr notably improves the protective galvanic current, however this improvement is only temporary. Relative humidity has a greater impact than the LiBr on the concrete's resistivity. The Impedance results of the studied system, because of the high resistivity of the concrete, is limited thus a better alternative is necessary to find if a highly resistive system or low relative humidity is needed to be studied.

(Key words: Corrosion, cathodic protection, humectants, electrochemical impedance, equivalent circuits)

DEDICATORIAS

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente al Instituto Mexicano del Transporte y a la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, su invaluable apoyo en el desarrollo de este proyecto.

En particular reconozco del Dr. Miguel Martínez Madrid y del Dr. Joan Genescá Llongueras su atinada guía y experiencia para la realización de éste trabajo. Así mismo, le agradezco a la Dra. Oladis T. de Rincón y al Dr. Andrés Torres Acosta por su apoyo y acertados comentarios para enriquecerlo.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro, mi Alma Matter, la oportunidad de ser parte de su historia, en particular al Dr. Gilberto Herrera Ruiz y a la Sra. Yolanda Romero Ríos su apoyo en todo momento.

INDICE

Página

RESUMEN	i
SUMMARY	ii
DEDICATORIAS	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
INDICE DE CUADROS	vi
INDICE DE FIGURAS	vii
I. INTRODUCCION	1
II. REVISION DE LITERATURA	5
II.1 Generalidades sobre corrosión	5
II.2 Fundamentos de la protección catódica	11
II.3 Metalizado por arco eléctrico	17
II.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	20
III OBJETIVOS	43
IV. METODOLOGIA	44
Mediciones y análisis	54
III.1 Potenciales	54
III.2 Corriente galvánica	54
III.3 Potenciales de apagado instantáneo	54
III.6 Microestructura	55
III.7 Carbonatación	56
IV. RESULTADOS Y DISCUSION	57
IV.1. Efecto de la Humedad Relativa	57
IV.2. Efecto del LiBr en la Protección Catódica	61
IV.2.1 Potenciales	61
IV.2.3 Corriente galvánica	65
IV.2.4 Pruebas de decaimiento de la polarización	65
IV.2.5 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	74
IV.3.6 Microestructura	92
IV.3.7 Carbonatación	92
CONCLUSIONES	95
RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	97
LITERATURA CITADA	98
APÉNDICE	106

INDICE DE CUADROS

Cuadro	Título	Página
1	Ventajas y limitaciones de la protección con ánodos galvánicos	16
2	Impedancia de elementos eléctricos comunes	24
3	Matriz experimental	52
4	Promedio del decaimiento de la polarización del acero de refuerzo en mV, después de 4 y 24 h de desconectadas	65
5	Valores de capacitancia y sus posibles interpretaciones	72
6	Frecuencia a la que se presenta el ángulo de fase máximo	74
7	Resultados numéricos del circuito eléctrico equivalente propuesto	85

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Efecto de la resistencia de la solución en la respuesta de la Impedancia	21
2	Círculo para un sistema controlado por activación (Círculo Randles)	27
3	Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por activación	29
4	Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión	30
5	Modelo del circuito equivalente propuesto por John et al (1981)	31
6	Modelos de circuitos equivalentes	33
7	Círculo Voight con tres constantes de tiempo	35
8	Representación esquemática de: a) Interfase acero-concreto, b) Circuito equivalente generalizado de la interfase acero-concreto y c) Diagrama de Impedancia (Nyquist).	38
9	Círculo eléctrico de la interfase acero-concreto propuesto por Hachini et al (1994)	39
10	Círculo eléctrico de la interfase acero-concreto propuesto por Wenger et al (1987)	40
11	Círculo eléctrico de la interfase acero-concreto propuesto por Newton y Sykes (1988)	41
12	Diagrama de Flujo del proyecto	45
13	a) Geometría y configuración de las probetas de ensayo. b) Tres etapas de preparación de superficie de las probetas: 1) colado, 2) limpieza con chorro de arena y 3) termorociado con Zn.	48

INDICE DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
14	Termorociado de las probetas con Zn	49
15	Componentes de las celdas de Humedad Relativa controlada.	50
16	Proceso de envejecimiento: a) Construcción del potencióstato, b) Probetas agrietadas c) Detalle del proceso de corrosión acelerada.	51
17	Comparación del efecto de la humedad relativa vs. el efecto de la adición de humectantes.	59
18	Potenciales en función del tiempo para las probetas de la celda de humedad relativa de 50%.	61
19	Potenciales en función del tiempo para las probetas de la celda de humedad relativa de 90%.	62
20	Potenciales en función del tiempo para las probetas agrietadas de la celda de humedad relativa de 50%.	63
21	Potencial de apagado instantáneo para el Fe y el Zn en la celda de humedad relativa de 50%.	66
22	Potencial de apagado instantáneo para el Fe y el Zn en la celda de humedad relativa de 90%.	67
23	Promedio de la corriente galvánica para los especímenes en las celdas de humedad relativa del 50%	68
24	Promedio de la corriente galvánica para los especímenes en las celdas de humedad relativa del 50%	69

INDICE DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
25	Relación corriente catódica del blanco/corriente catódica del humectante en función del tiempo para a) Probetas de la celda de 50% HR y b) probetas de celda de 90% de HR.	70
26	Promedios de las pruebas de decaimiento de la polarización de los especímenes galvánicos como una función del tiempo, 24 días después de la aplicación de la Protección Catódica, para las celdas de 50 y 90% Humedad relativa.	71
27	Promedios de las pruebas de decaimiento de la depolarización de los especímenes galvánicos como una función del tiempo, 145 días después de la aplicación de la Protección Catódica, para las celdas de 50 y 90% Humedad relativa.	72
28	Diagrama de Nyquist para la probeta 4 de la celda de humedad relativa de 50% antes de la adición de LiBr	77
29	Diagrama de Nyquist para la probeta 4, Día 301: Protección Catódica sin adición de LiBr, Día 321: Adición de LiBr, Día 358: Pérdida de la eficiencia de LiBr. Celda de Humedad relativa de 50%	78
30	Diagrama de Nyquist para la probeta 13 de la celda de Humedad relativa de 90% antes de la adición de LiBr	79
31	Diagramas de Nyquist y Bode para la probeta 13, Día 302: Protección Catódica sin adición de LiBr, Día 322: Adición de LiBr, Día 358: Pérdida de la eficiencia de LiBr. Celda de Humedad relativa de 90%	80
32	Comparación de los Diagramas de Nyquist para las probetas que se les adicionó LiBr de las celdas de Humedad relativa de 50 y 90%	81

INDICE DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
33	Comparación de los Diagramas de Bode para las probetas que se les adicionó LiBr de las celdas de Humedad relativa de 50 y 90%	82
34	a) Circuito Físico del sistema de Protección Catódica estudiado b) Circuito equivalente propuesto para el sistema de Protección Catódica	85
35	Respuesta de la simulación del circuito equivalente propuesto para las probetas de la celda de 50% de humedad relativa.	90
36	Respuesta de la simulación del circuito equivalente propuesto para las probetas de la celda de 90% de humedad relativa.	91
37	Metalografía de la interfase ánodo de zinc-concreto, 5 años después del temoreciado, Celda de 50% Humedad relativa.	93
38	Carbonatación de las probetas de las celdas de 50% y 90%.	94

SIMBOLOGÍA

Zn	=	Zinc
PC	=	Protección Catódica
a.c.	=	corriente alterna
EIS	=	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
NaOH	=	Hidróxido de sodio
Ca(OH) ₂	=	Hidróxido de calcio
SO ₂	=	Bióxido de azufre
CO ₂	=	Bióxido de carbono
Cl ⁻	=	Iones Cloruro
V	=	Potencial
I	=	Corriente
R	=	Resistencia
Z	=	Impedancia
ΔV	=	Diferencia de potencial
ΔI	=	Diferencia de corriente
ω	=	Frecuencia angular
L	=	Inductancia
C	=	Capacitancia
C _{dl}	=	Capacitancia de la doble capa
C _f	=	Capacitancia de la interfase acero-concreto
j	=	√-1
di/dt	=	diferencial de la corriente respecto al tiempo
R _p	=	Resistencia a la Polarización
R _{tc}	=	Resistencia a la transferencia de carga
B	=	Constante, 26-52 mV en concreto reforzado
R _e	=	Resistencia del electrolito
R _s	=	Resistencia de la solución
R _m	=	Resistencia de la matriz

R_f	=	Resistencia de la interfase acero-concreto
Z'	=	Impedancia real
Z''	=	Impedancia imaginaria
W	=	Elemento Warburg
R_0	=	Resistencia de la matriz
$R_{d\#}$	=	Resistencia dispersión
R_1	=	Resistencia de la interfase
$C_{\#}$	=	Capacitancia
R_2	=	Resistencia de los productos residuales
ER	=	Electrodo de referencia
EA	=	Contraelectrodo
Ti	=	Titanio
RuO_2	=	Óxido de rutenio
LiBr	=	Bromuro de litio
FRA	=	Analizador de respuesta en frecuencia
H_2O	=	Agua
HR	=	Humedad relativa
R_p	=	Resistencia a la polarización

I. INTRODUCCION

El daño que ocasiona la corrosión en la infraestructura de concreto es un problema multimillonario en prácticamente todos los países del mundo. En un estudio llevado a cabo en Estados Unidos y Japón, la Federal Highway Administration (FHWA, 1998) encontró que del 3 al 4 % del Producto Nacional Bruto (PNB) puede atribuírsele directa o indirectamente a costos de corrosión.

La protección contra la corrosión es frecuentemente una consideración esencial en la selección de aceros para una aplicación estructural dada, ya que la corrosión reduce la capacidad de carga de un componente por la reducción en tamaño del mismo (generalmente en la sección transversal) o por picaduras, las cuales no sólo reducen la sección transversal, sino que también producen concentradores de esfuerzos que pueden iniciar grietas. Obviamente, cualquier medida que reduzca o elimine la corrosión, extenderá la vida de un componente e incrementará la confianza en él.

La corrosión de las armaduras en el concreto está reconocida como una de las principales contribuciones en el deterioro de concreto armado. La técnica de Protección Catódica (PC) ha demostrado ser de una alta efectividad para la prevención de la corrosión del acero en el concreto, especialmente en ambientes agresivos en los que puede darse la contaminación por iones cloruro (SHRP 93a, 93b). Así, durante los últimos años, se han desarrollado diferentes sistemas de Protección Catódica utilizando diferentes tipos de ánodos con el objeto de poder suministrar la corriente de protección necesaria al acero de refuerzo embebido en concreto.

En 1983 los investigadores del Departamento de Transporte de California (CALTRANS) estudiaron diferentes tipos de recubrimientos para su uso como ánodos en el concreto (Carelo 1989, Apostolos 1987). Los resultados de este estudio, realizado sobre quince sistemas, indicaron que el zinc aplicado por

rociado térmico proporcionaba la mejor combinación de costo, efectividad y menor velocidad de consumo del recubrimiento durante la operación del sistema de protección catódica.

Los Recubrimientos de Zn metálico mediante arco eléctrico han encontrado una buena aplicación en estructuras tales como puentes, principalmente porque estos recubrimientos pueden ser aplicados fácilmente en las superficies de las subestructuras independientemente de la complejidad de su forma. Una investigación llevada a cabo en 1994 permitió identificar 22 sistemas en 7 estados de los EUA y 2 países que empleaban ánodos de Zn aplicados por metalización sobre una superficie total de 46,000 m² de concreto (Lankard 1994). La coloración grisácea y el poco espesor de estos recubrimientos los han hecho de particular interés para las superficies arquitectónicamente complejas encontradas en los puentes de valor histórico (McGill, 1987). La baja resistividad del Zn (cerca de 106 veces más conductor que los recubrimientos base carbón) permite mantener una distribución uniforme de corriente. Asimismo, el valor inherentemente negativo del potencial de las aleaciones de Zn le permite trabajar de manera opcional como ánodo galvánico evitando el uso de sistemas de protección catódica por corriente impresa que son más costosos y necesitan mayor mantenimiento. Otras ventajas de este sistema de protección catódica incluyen: buena velocidad de aplicación, alta adherencia al sustrato, alta resistencia a la abrasión, no requiere tiempo de secado o de curado, el calor se disipa inmediatamente y puede ser aplicado en condiciones ambientales frías y sobre sustratos fríos (Tudor, 1998).

La habilidad del Zn para funcionar como ánodo galvánico permite simplificar los sistemas de Protección Catódica, ya que no son necesarios ni rectificadores, ni fuentes de corriente alterna, etc. Esta sencillez reduce tanto los costos iniciales como los de mantenimiento. Una aplicación interesante de este tipo de protección catódica está en los sistemas de acero de presfuerzo, ya que por sus condiciones de operación se elimina prácticamente el problema de

fragilización por hidrógeno. Reconociendo estas ventajas, la Federal Highway Administration de EUA propuso desde 1992 (BAA 1989) el estudio y desarrollo de la tecnología de protección catódica por ánodos galvánicos para su aplicación en componentes de puentes tanto de concreto reforzado como concreto presforzado. Como resultado de esta propuesta, se desarrollaron dos nuevos tipos de sistemas de protección catódica por ánodos galvánicos:

1. Un sistema Zn/hidrogel, consistente de láminas delgadas de Zn las cuales están en contacto con la superficie del concreto por medio de un conductor iónico adhesivo tipo hidrogel (Bennet, 1996).
2. Una aleación Zn-Al aplicada por termorociado que puede suministrar la corriente de protección necesaria (Funahashi, 1997).

El problema de estos sistemas de protección estriba en su capacidad para poder suministrar el flujo de corriente de protección necesaria desde el ánodo galvánico hacia el acero embebido en el concreto de manera constante y eficiente. La experiencia ha demostrado que el zinc aplicado por metalización proporciona una relativamente alta corriente de protección al principio, pero esta corriente disminuye significativamente con el tiempo. La cantidad de corriente que circula depende de varios factores entre los que hay que tomar en cuenta la resistividad del concreto (la cual a su vez es función de la calidad y composición del concreto, la contaminación por cloruros, contenido de humedad y temperatura), el espesor de la cubierta de concreto sobre el refuerzo del acero, la capacidad de drenaje de corriente del ánodo y la frecuencia de humectación. Diferentes estudios han indicado que el ánodo no funciona adecuadamente a menos que se le humedezca periódicamente (Powers 1992 y Sagüés 1994).

La investigación llevada a cabo sobre unos 46,000 m² de superficie de concreto protegida con ánodos de Zn aplicados por metalización, proporcionó el dato de que al menos la mitad estaba siendo usada en forma de corriente impresa (Lankard, 1994). Los ánodos que trabajaron exitosamente en forma galvánica estaban invariablemente instalados en o cerca de la zona de "salpique" o de marea en agua de mar, resultando como consecuencia mojados periódicos con el agua de mar.

Actualmente se emplean diversas técnicas electroquímicas tanto de corriente directa (Resistencia al polarización, curvas de polarización, potencioestáticas y galvanostáticas y extrapolación de Tafel) como de corriente alterna (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Ruido Electroquímico) para estudiar el mecanismo de corrosión de las armaduras embebidas en concreto. El uso de técnicas de corriente alterna (a.c.) como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), se ha incrementado en las últimas décadas.

II. REVISION DE LITERATURA

En este capítulo se presentan de manera secuencial las bases teóricas que sustentan este trabajo, de éste modo se tratarán en el siguiente orden los principales temas:

Generalidades sobre corrosión en concreto, fundamentos de la protección catódica, aspectos principales de la técnica de metalizado por arco eléctrico y bases de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

II.1 Generalidades sobre corrosión

La corrosión de las armaduras metálicas en el concreto consiste en la oxidación destructiva del acero, por el medio que lo rodea. El concreto reforzado es un material compuesto que combina acero y concreto, en el cual el concreto constituye una protección contra la corrosión al acero, esto se debe principalmente a la reacción alcalina asociada con la hidratación del cemento la cual tiene un alto valor de pH (de 12.5 a 13.6) protegiendo al acero por pasivación del mismo. Debido a la resistencia a la difusión, el concreto constituye una barrera física que dificulta el paso a agentes promotores de la corrosión como oxígeno, dióxido de carbono y cloruros hacia la armadura (Nurnmerger, 1983).

Los tipos de corrosión más frecuentes en las armaduras son tres:

1. Corrosión generalizada. Se debe principalmente a la carbonatación. El proceso de carbonatación sucede por las reacciones de los compuestos básicos de la fase acuosa del concreto, como NaOH, KOH y especialmente Ca(OH)_2 con los componentes ácidos de la atmósfera, tales como SO_2 y CO_2 , que es el más abundante y del cual deriva el nombre de carbonatación; los productos de estas reacciones son carbonatos, sulfatos y agua, con el consecuente descenso en la alcalinidad del concreto.

2. Corrosión localizada. Se da principalmente por la acción de agentes desencadenantes como los iones sulfato, sulfuros y cloruros (iones despasivantes), siendo éstos últimos los más agresivos. Los cloruros destruyen de forma puntual la película protectora pasiva formada sobre el acero por la alcalinidad del medio circundante. Estos iones pueden estar en el concreto porque se añaden a la mezcla y por tanto estén presentes en el agua o en la arena, o porque penetren desde el exterior a través de la red de poros en estructuras en ambientes marinos.

3. Corrosión bajo tensión. Se caracteriza por ocurrir en aceros sometidos a altos esfuerzos en un ambiente altamente agresivo, lo que resulta en microgrietas, las cuales al progresar su crecimiento, pueden generar fracturas del metal. La corrosión bajo tensión es muy específica y se da generalmente por mala calidad del concreto o por la presencia de iones sulfuro.

El concreto puede ser protegido de la corrosión por cloruros en tres formas:

1. Sellando la superficie del concreto para prevenir el ingreso de los iones cloruro.
2. Modificando el concreto para reducir su permeabilidad, incrementando consecuentemente el tiempo que le toma a los cloruros el alcanzar la armadura.
3. Proteger las armaduras para reducir los efectos de los cloruros cuando lleguen a ella usando materiales de refuerzo resistentes a la corrosión.

Sin embargo, las buenas prácticas de ingeniería deben ser el primer paso para la protección de las estructuras contra la corrosión, durante la manufactura se deben considerar las siguientes prácticas (Holland, 1992):

1. Limitar la introducción de los cloruros como parte de la mezcla de concreto.
2. Mantener una relación agua/cemento tan baja como sea posible.

3. Proporcionar suficiente espesor al recubrimiento del concreto sobre las armaduras.
4. Proporcionar un curado adecuado.
5. Consolidar el concreto completamente.
6. Usar concreto postensado para minimizar agrietamiento, cuando sea aplicable.
7. Incluir planes para reparación de grietas, asumiendo que el concreto se va a agrietar

Los mecanismos de deterioro son, generalmente, desarrollados a través del tiempo y afectan directamente a la vida útil o de servicio de la estructura. El deterioro atraviesa dos fases:

1. Iniciación, es el tiempo que tarda el agente agresor en atravesar el recubrimiento de concreto y llegar a la película protectora de la armadura. La carbonatación, la penetración de iones cloruro y la acumulación de sulfatos, se desarrollan durante la fase de iniciación, los dos últimos son acelerados por ciclos de humedecido/secado. El establecimiento de un límite seguro de concentración de iones cloruro es difícil debido a su dependencia de la humedad relativa, la permeabilidad del mismo y el contenido del cemento. Un valor aceptado de concentración de iones cloruro es 0.4% con relación al peso de cemento, ó 0.05-0.1% en relación con el peso de concreto.
2. Propagación, caracterizada por el deterioro acelerado acumulativo hasta alcanzar un nivel inaceptable del mismo. Los factores que aceleran la propagación del deterioro son el contenido de humedad y el contenido de oxígeno que rodean la armadura. El concreto absorbe humedad muy rápidamente, pero se seca muy despacio debido a que la humedad se almacena en los poros de la estructura. Cuando los poros están saturados de humedad, existe una resistividad mínima y se facilita la formación de la pila de corrosión, sin embargo el oxígeno tendrá primero que disolverse en el agua para poder alcanzar la armadura, si este es el caso, las velocidades de

corrosión serán de moderadas a bajas. Este es el caso de estructuras marinas situadas a cierta profundidad. Los poros que presentan contenido de humedad alto, pero sin saturación, son los que presentan velocidades de corrosión máximas debido a la baja resistividad que presenta la estructura, por lo que el oxígeno difunde fácilmente a través de la estructura del concreto y llega a las armaduras. Cuando se inicia la corrosión, la velocidad será significativa sólo para una oferta dada de oxígeno y por arriba de un mínimo de humedad (Aguilar, 1997).

La corrosión ocurre como resultado de la formación de una celda electroquímica, la cual consiste de cuatro elementos principales:

1. Ánodo, donde ocurre la oxidación.
2. Cátodo, donde ocurre la reducción.
3. Conductor metálico, donde la corriente eléctrica es el flujo de electrones
4. Electrolito, donde la corriente eléctrica es generada por el flujo de iones en un medio acuoso. En presencia de humedad, el concreto actúa como electrolito

La corrosión del acero en concreto contaminado con cloruros se lleva a cabo como sigue (Costa, 1998):

1. Reacción anódica:

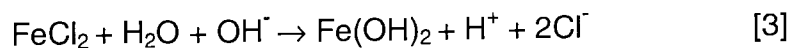
El hierro cambia a un ion cargado positivamente y libera electrones al ánodo:



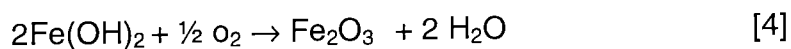
El ion hierro y el ion cloro se combinan para producir un cloruro de hierro complejo en el ánodo como sigue:



En condiciones alcalinas, el cloruro de hierro complejo reacciona con agua, hidrólisis, y el ion hidroxilo (del cátodo) en el sitio de corrosión y forma un hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), dejando los iones cloruro en el poro del agua en el ánodo. El hidróxido de hierro es la forma inicial de la corrosión del acero y tiene un color negro verdusco. El ion cloruro en el agua del poro es ahora libre de reaccionar con más hierro y continuar el proceso de corrosión.

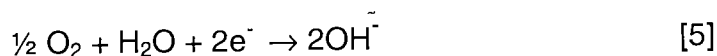


El hidróxido de hierro y el oxígeno presente en el poro de agua del concreto en el ánodo, reaccionan para formar el óxido rojizo característico (Fe_2O_3)



2. Reacción Catódica

Para mantener el equilibrio, los electrones liberados en el ánodo, se mueven a través del acero y son consumidos en el cátodo, suponiendo que existen humedad y oxígeno. Como resultado, en el cátodo, o sitio de no corrosión, se forman iones hidroxilo:



Los iones hidroxilo producidos, se difunden en el ánodo y toman parte en el proceso de corrosión.

3. Electrolito

El concreto húmedo actúa como un electrolito y permite la corrosión. Un concreto totalmente seco no permite reaccionar a los iones ni es lo suficientemente conductivo para permitir que fluya la corriente de corrosión. Sin

embargo, en presencia de humedad, la resistividad del concreto baja dramáticamente, de 6 000 000 ohm-cm para concreto seco, hasta 7 000 ohm-cm para concreto saturado de humedad. La presencia de sal en el concreto, también baja la resistividad. Mediciones en campo han mostrado que una resistividad del concreto de 50 000 – 70 000 ohm-cm es el nivel, arriba del cual la corrosión puede considerarse despreciable.

4. Oxígeno

El oxígeno es un factor esencial en el proceso de corrosión. El oxígeno se difunde a través del agua de los poros del concreto. El oxígeno es un elemento necesario para que ocurra la reacción catódica, sin embargo, no es necesario para la reacción anódica.

El concreto debe ser sólido, homogéneo, compacto, resistente y poco poroso para que garantice, además de las sollicitaciones mecánicas requeridas, la protección de la armadura de la estructura, de las acciones agresivas de los agentes externos. El concreto que envuelve las barras de acero de una armadura debe cumplir dos funciones:

1. Crear una barrera física que se opone a la penetración de los agentes agresivos externos.
2. Crear una capa pasivante sobre el acero - en virtud de su alcalinidad - que lo mantiene protegido durante un tiempo indefinido.

Para que se inicie y mantenga la corrosión del acero, existen dos mecanismos generalmente aceptados:

1. Reducción de la alcalinidad por lixiviación de las sustancias alcalinas, o neutralización parcial con bióxido de carbono u otra sustancia ácida.

2. Acción electroquímica que involucra al ion cloruro en presencia de oxígeno.

Es importante resaltar que sin la presencia simultánea en el concreto de oxígeno y humedad no es termodinámicamente posible la corrosión y, sin una cantidad mínima crítica, no es posible que se desarrolle con una velocidad apreciable. Ambos factores tienen un carácter ambivalente, pues cuando las armaduras están pasivadas, una cierta cantidad de oxígeno y humedad pueden servir para engrosar la capa pasivante, pero cuando las armaduras se corroen activamente, actúan acelerando notablemente el ataque. En su ausencia, sin embargo, lo detienen completamente.

II.2 Fundamentos de la protección catódica

Se considera a Sir Humphry Davey como el pionero en la utilización de la protección catódica (PC) con fines anticorrosivos, sin embargo, es probable que Michael Faraday haya sido quien hizo la mayoría del desarrollo. Davey aplicó por primera vez la Protección Catódica en 1824, para proteger el recubrimiento de cobre de los buques de guerra británicos utilizando bloques de hierro. Con estas medida, aunque se lograba disminuir eficazmente la corrosión del cobre, se reducía también notablemente el poder antincrustante del casco del buque, por lo que fue rechazada por el Almirantazgo Británico. Posteriormente en 1890 Thomas Edison desarrollo una patente de protección catódica con ánodos inertes. Es sin embargo en 1950 cuando esta técnica de protección adquiere de nuevo auge, esta vez debido a Barnard, del Departamento de Defensa de Canadá, al especificar un sistema de protección catódica aplicable en la práctica y económicamente rentable. En 1957 Stratfull aplicó por primera vez la Protección Catódica a estructuras no subterráneas, como parte de un proyecto de investigación de reparación de puentes que sufrían daños por las sales de deshielo. Desde esta época, los progresos se fueron sucediendo con rapidez dando paso de los sistemas convencionales de ánodos de sacrificio a otros más sofisticados de protección catódica por corriente impresa.

En un comunicado, la FHWA (1982), estableció a la protección catódica como el único sistema de rehabilitación que verdaderamente detiene la corrosión en puentes contaminados por cloruros, independientemente del contenido de éstos, ya que permite que la estructura se comporte como cátodo. En la práctica, en general por razones técnicas y económicas, no se llega a detener la corrosión sino a alcanzar una disminución de la velocidad de corrosión que garantice el tiempo de servicio.

El desarrollo de la técnica de Protección Catódica llevó a la creación de la Asociación de Protección Catódica en Estados Unidos en 1936, la cual sirvió como el punto de partida para la creación de la NACE (National Association of Corrosion Engineers), institución más importante y reconocida mundialmente en el campo de la prevención y control de la corrosión.

La protección catódica opera al producir un flujo de corriente directa de una fuente externa a la estructura metálica que se quiere proteger (cátodo). Cuando la corriente es adecuada y propiamente distribuida, la corrosión puede ser mitigada y la estructura es protegida catódicamente. Para que el sistema de protección catódica funcione, la corriente debe descargarse del ánodo al electrolito, al descargar la corriente el ánodo se corroe. La protección catódica no elimina la corrosión, sino que la transfiere de la estructura protegida a un lugar más barato, consumible, no peligroso: el ánodo.

La protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio, se realiza con tres metales característicos: Zinc (Zn), Magnesio (Mg) y Aluminio (Al). El Zinc es el material anódico clásico. Los ánodos de aleaciones de magnesio se emplean principalmente en la protección de estructuras que requieren de una polarización rápida o en medios agresivos de resistividad alta como los suelos. El aluminio, no obstante sus magníficas propiedades electroquímicas, tiene el inconveniente de existir pocas aleaciones adecuadas para ánodos de sacrificio.

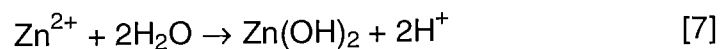
Basándose en la serie electroquímica de los metales, un metal tendrá carácter anódico respecto a otro si se encuentra arriba de él en dicha serie. Así por ejemplo, el hierro será anódico respecto al cobre y catódico con relación al zinc. El metal que actúa como ánodo se sacrifica (disuelve) en favor del metal que actúa como cátodo, por esto el sistema se le denomina Protección Catódica con Ánodos de Sacrificio.

La Protección Catódica por ánodos de sacrificio se usa para disminuir o parar la corrosión, esto se logra al proporcionar electrones a la estructura a protegerse. Un metal más electronegativo que el acero de refuerzo conectado a la estructura fuerza los electrones del ánodo de sacrificio (el Zn termorociado) a través del circuito de acero de refuerzo, mientras una corriente neta positiva fluye a través del electrolito (concreto) hacia el refuerzo.

En las condiciones alcalinas de concreto sano, el Zn se disuelve para forma iones zincato, sin embargo bajo Protección Catódica la interfase Zn-concreto se hace cada vez menos alcalina y la reacción del ánodo se da por:



Los hidróxidos de Zn se precipitan en la interfase Zn-concreto para formar lo que se denomina como "capa de óxido de Zn"



Como puede verse en esta reacción, el pH de la interfase disminuirá al continuar la Protección Catódica. Bajo condiciones de baja humedad el hidróxido de Zn puede convertirse a óxido de Zn por una reacción de deshidratación



Estos óxidos e hidróxidos de zinc pueden tener reacciones de mineralización secundarias con otros componentes del concreto tales como iones cloruro, sulfatos o carbonatos. Al pasar el tiempo, los minerales más estables predominarán en la "capa de óxido de zinc".

Propiedades que se espera cumpla un ánodo de sacrificio:

1. Tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero a -0.80 V vs Ag/AgCl. Sin embargo el potencial no debe ser demasiado negativo, ya que esto propiciará un gasto excesivo de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar entre -0.95 y -1.7 V. Respecto al electrodo Ag/AgCl.

2. 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.

3. El metal debe tener un elevado rendimiento electrónico expresado en amperes-hora por Kg de material (A-hr/Kg), lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.

4. En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.

5. El metal deberá ser de fácil adquisición y deberá de poder fundirse en diferentes formas y tamaños.

6. El metal debe tener un costo razonable, para que junto con las características electroquímicas deseadas, se obtenga una protección efectiva a bajo costo por Ampere-año.

Las cuatro propiedades que permiten valorar la calidad de una aleación para ser empleada como ánodo de sacrificio son: potencial de disolución, rendimiento de corriente, polarizabilidad y homogeneidad en la corrosión del ánodo. Asimismo, su influencia se extiende a los productos de corrosión formados en el ánodo durante su actuación: porosidad, adherencia, dureza, conductividad eléctrica, etc... En los ánodos de zinc, las impurezas más perjudiciales son el hierro (Fe) y el plomo (Pb). Se ha encontrado que el hierro en porcentajes superiores al 0,01 causa la pérdida de actividad del ánodo. La adición de pequeños porcentajes de Al, aluminio-cadmio (Al-Cd) o aluminio-silicio (Al-Si), contrarrestan los efectos del Fe como impureza. Entre los elementos de aleación utilizados con resultados satisfactorios, para mejorar el comportamiento general de los ánodos de sacrificio de Zn, se encuentran principalmente el litio (Li), el cromo (Cr), el magnesio (Mg), el aluminio (Al) y el cadmio (Cd). (Ávila, 2003)

El gran empleo del Zn como ánodo de sacrificio está justificado porque el valor relativamente alto de su potencial de disolución, le confiere un alto rendimiento de corriente. Uno de los factores limítrofes del empleo del Zn es su uso en resistividades inferiores a los 5,000 ohms-cm, también hay que cuidar que su empleo en presencia de aguas dulces a temperaturas arriba de los 65 °C, ya que en estas condiciones puede invertir su polaridad y hacerse catódico con relación al acero. Como ánodo de sacrificio se emplea masivamente para la Protección Catódica en agua de mar: buques, andenes marítimos, refuerzos metálicos, diques flotantes, boyas, plataformas de perforación petroleras, depósitos de agua, condensadores, etc.

Genescá et al (1986) hacen un resumen (véase la Tabla1) de las ventajas y desventajas de la protección con ánodos galvánicos. En esencia, la protección con ánodos de sacrificio se ha utilizado hasta ahora, cuando se requiere de una corriente pequeña y la resistividad del medio agresivo es baja

TABLA 1. Ventajas y limitaciones de la protección con ánodos galvánicos.

VENTAJAS	LIMITACIONES
<ul style="list-style-type: none"> • Fácil de instalar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Corriente suministrada limitada.
<ul style="list-style-type: none"> • No se necesita de una fuente de corriente continua ni de un regulador de voltaje. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ineficaz en ambientes de resistividad elevada
<ul style="list-style-type: none"> • No provoca problemas de interferencia. 	<ul style="list-style-type: none"> • Costo inicial alto.
<ul style="list-style-type: none"> • Bajo costo de mantenimiento. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto consumo de ánodos para estructuras enterradas mal revestidas y sin revestimiento en agua de mar.
<ul style="list-style-type: none"> • Permite obtener una distribución de corriente uniforme. 	
<ul style="list-style-type: none"> • Se puede aumentar el número de ánodos cuando el sistema está en operación. 	

La vida de servicio de los ánodos se puede calcular mediante la ecuación

$$t = \frac{W * f * e}{(I_a * C_r)} \quad [9]$$

la cual es una forma de la Ley de Faraday, donde:

- t = vida del ánodo en años
- I_a = corriente de salida del ánodo en amperes
- W = peso del ánodo en Kg
- f = factor de utilización (entre 0 y 1)

- e = factor de eficiencia relacionado con la autocorrosión (entre 0 y 1)
- C_r = velocidad de consumo en Kg/A-año, que incluye la constante de Faraday (96 500 Coulombs/equivalente)

Una consecuencia inevitable del uso de la Protección Catódica es la acidificación, o reducción de la alcalinidad del concreto en la zona adyacente al ánodo. La corrosión acelerada, o la Protección Catódica de largo plazo, han confirmado la producción de productos de la reacción del ánodo que contribuyen a la acidificación de la interfase concreto-ánodo y modificación localizada de la pasta de cemento (Bertolini, 2000). Weale en 1992 encontró que el pH de la interfase de un ánodo de titanio activado cambió a pH 10 en 40 días a $0,1 \text{ A/m}^2$, a pH 8,7 a 1 A/m^2 y pH 6 a 2 A/m^2 .

Otro efecto importante de la Protección Catódica es la redistribución de cloruros en el concreto entre el refuerzo y el ánodo. Mediciones de diversos perfiles de cloruros han demostrado que densidades de corriente pequeñas, de $0,01 \text{ A/m}^2$ ocasionan una pequeña migración de los cloruros, a $0,05 \text{ A/m}^2$ sin embargo, se ha encontrado que existe depleción completa de cloruros en la vecindad del refuerzo. Covino et al (2002) encontraron que la concentración total de cloruros se reducía en el refuerzo y se incrustaba como sales en la superficie del ánodo termorociado.

II.3 Metalizado por arco eléctrico

La protección catódica, especialmente cuando se usa en combinación con el rociado térmico para obtener una distribución de corriente más uniforme a las armaduras, puede minimizar efectos estructurales de daños inducidos por cloruros y prevenir daños por corrosión futuros si son propiamente mantenidos.

El uso de ánodos termorociados se ha incrementado debido especialmente a las mejoras tecnológicas, especialmente en la velocidad de rociado, eficiencias y movilidad del operador. Se han empleado ánodos de zinc

termorociados en un número importante de estructuras de concreto reforzado (Carello, 1989, Jackson, 1998, Kessler, 1990) alrededor del mundo y los casos de éxito y prolongación de la vida de dichos puentes han ido mejorando de las expectativas iniciales de 5-10 años hasta llegar a 25+ años.

El metalizado, o rociado térmico, se desarrolló en 1920, pero fue hasta los 80's cuando se generalizó su uso, cuando los avances tecnológicos cambiaron de ánodos de diferentes geometrías, pero limitada habilidad para transferir uniformemente la corriente al refuerzo, a ánodos termorociados, los cuales permiten una distribución homogénea de la corriente desde el ánodo al refuerzo manteniendo al mismo tiempo la forma de la estructura. En 1989, la Concrete Society predijo que éste tipo de ánodos tendrían una vida de servicio de 10 años para un espesor de 200 μm , a una densidad de corriente de 0,007 A/m^2 , una velocidad de consumo de 808 Ah/Kg y un factor de eficiencia de 2.

El metalizado consiste en la aplicación de una capa de metal en un sustrato propiamente preparado. Esto se obtiene al fundir el metal y rociándolo en la superficie a ser cubierta. Cuando se emplea como ánodo de sacrificio, además de proporcionar una barrera entre la estructura y el ambiente corrosivo, el material rociado protegerá al metal en superficies expuestas. Los métodos de rociado térmico disponibles son: Flama (combustión), Arco Eléctrico y Plasma.

De acuerdo con Van den Berge (1998), el proceso de rociado térmico por Arco Eléctrico consiste en la alimentación continua de dos alambres metálicos aislados a la pistola de rociado a una velocidad uniforme. Se aplica una diferencia de potencial a los alambres, lo que provoca un arco controlado en la intersección de los alambres, en donde ocurre la fusión de los mismos. Un chorro de aire comprimido o un gas inerte como nitrógeno o argón, atomiza los cables fundidos, proyectándolos hacia el sustrato. El metal fundido se adhiere al sustrato, produciendo una capa de alta calidad y alta adhesión. Las características de la capa resultante pueden ser modificadas un poco ajustando la densidad de

corriente y el flujo de aire comprimido. El aire comprimido causa oxidación de las partículas metálicas, resultando en una gran cantidad de óxidos metálicos en el recubrimiento, esto causa una mayor dureza, sin embargo, este incremento en dureza también incrementa la resistencia al desgaste. Se emplean diferentes cabezas y ángulos de intersección de los alambres para variar el tamaño de las partículas rociadas, si se incrementa el voltaje, se aumenta la distancia entre el arco lo que provoca partículas de mayor tamaño, a partículas más pequeñas, la superficie rociada será más tersa y la capa rociada será más densa, por lo tanto, es recomendable mantener el voltaje al mínimo nivel manteniendo una buena estabilidad del arco (Lieberman, 1984).

De acuerdo con la Steel Structures Painting Council (1991), la protección activa del Zn depende de la cantidad de Zn libre disponible, o sea la protección permitida de la capa de Zn es proporcional a su espesor, el cual típicamente es de 150 micrómetros, sin embargo puede rociarse hasta obtener un espesor de 350 micrómetros sin correr riesgos de delaminación.

Weale (1992), reportó que durante el uso de la Protección Catódica mediante ánodos de Zn metalizados, se observa un producto de corrosión blancuzco que se desarrolla en la interfase entre el Zn y el concreto, el cual hace que la capa metalizada de Zn pierda adherencia, dejando una capa de ese producto de corrosión adherida al concreto. La migración del Zn se acelera por la Protección Catódica y se acumulan iones de Zn en el concreto adyacente al cátodo. La adhesión Zn a concreto se mejora inicialmente por la formación de Hidróxidos de Zn, pero disminuye en el tiempo cuando el espesor de los productos de corrosión excede un valor crítico.

II.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las técnicas electroquímicas empleadas en la estimación de la corrosión varían desde las más simples, medición de un potencial electroquímico, siguiendo en complejidad las técnicas de corriente directa (DC) como las curvas de polarización, potencioestáticas y galvanostáticas, resistencia de polarización y extrapolación de Tafel, hasta las más complejas, en corriente alterna, como el ruido electroquímico y la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

EIS tiene como ventajas sobre los métodos de corriente directa, la habilidad para corregir los valores altos de resistencia de la solución y que la obtención del espectro completo de impedancia genera confianza en el valor límite de la impedancia a valores de frecuencia bajos. El uso de la impedancia se recomienda por su característica de poder trabajar en condiciones estacionarias con una baja señal de perturbación y un amplio intervalo de frecuencias, lo que permite analizar un sistema electroquímico y sus diferentes componentes.

Una de las limitaciones de la técnica de EIS es la dependencia del efecto de la resistividad de la solución como lo describen Cottis y Turgoose (1999) en la Figura 1, ya que al aumentar la resistencia, disminuye la capacidad para distinguir las características de impedancia del sistema (Ángulo de fase, módulo), haciéndola inservible para los propósitos que se proponen.

Las interfases electroquímicas, como la superficie de un electrodo que se corroe, pueden ser interpretadas como los elementos de un circuito eléctrico: resistencia, capacitancia e inductancia. Si un voltaje alterno se aplica a ese circuito, la corriente resultante puede entonces ser determinada usando la Ley de Ohm: $V = IR$, siempre y cuando la resistencia sea reemplazada por la expresión de reactancia, X , del elemento en cuestión. La reactancia de un inductor puede expresarse de varias formas, pero puede en forma general, ser entendida como la resistencia, con magnitud y dirección (ángulo de fase), de un circuito a una onda alterna (Cottis, 1999).

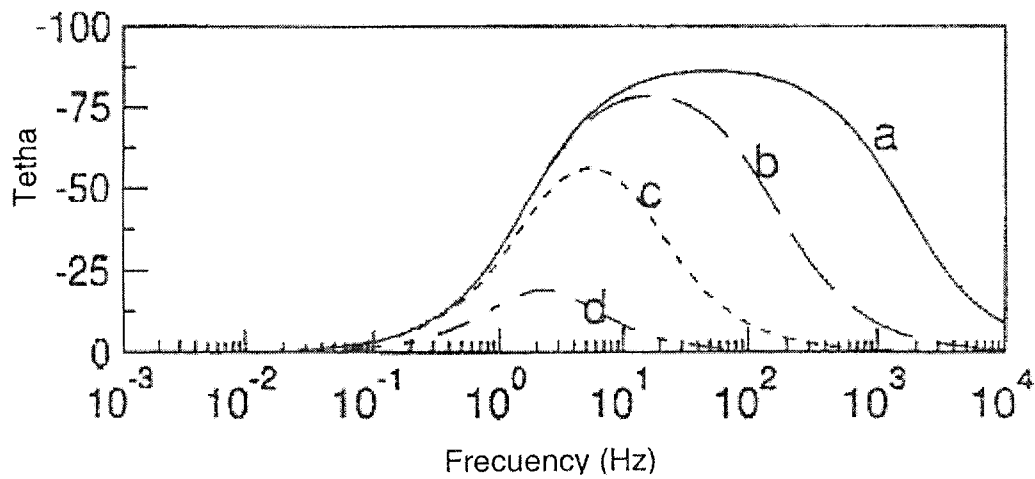
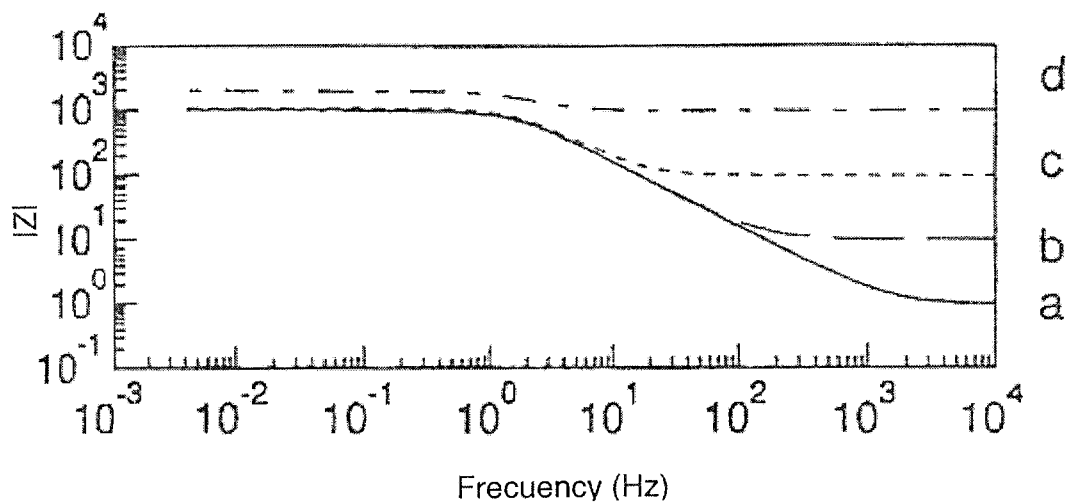


Figura 1. Efecto de la resistencia de la solución en la respuesta de Impedancia. a) $R_s = 1 \Omega$, b) $R_s = 10 \Omega$, c) $R_s = 100 \Omega$, d) 1000Ω

Si un voltaje directo se aplica a un circuito eléctrico, la corriente resultante puede calcularse usando la Ley de Ohm:

$$V = IR \quad [10]$$

En donde:

V = Potencial

I = Corriente

R = Resistencia

Similarmente, al aplicar un voltaje alterno, la corriente resultante puede calcularse mediante la ecuación 11:

$$Z = \frac{\Delta V(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad [11]$$

En donde:

Z = Impedancia

ΔV = Diferencia de potencial

ΔI = Diferencia de corriente

ω = Frecuencia angular

$$y \quad V = V_{\text{máx}} \text{ sen } \omega t \quad [12]$$

$$I = I_{\text{máx}} (\text{sen } \omega t + \phi) \quad [13]$$

En donde

$V_{\text{máx}}$ = Potencial máximo

$I_{\text{máx}}$ = Corriente máxima

t = Tiempo

ϕ = Ángulo de fase

Así, la señal circula a través de la resistencia del electrolito y del capacitor y se registra la resistencia a la transferencia de carga, esta se combina con el ángulo de fase ϕ , que toma valores cercanos a cero e indica la Impedancia medida correspondiente a una resistencia, al disminuir la frecuencia, el capacitor tardará

tardará más en permitir el flujo de corriente y tendrá una caída de potencial. Si la caída de potencial es menor que la Resistencia a la transferencia de carga, la corriente circulará por el capacitor iniciándose un decremento en el ángulo de fase ϕ . Al continuar disminuyendo la frecuencia, la pérdida de potencial será mayor en el capacitor y llegará el momento en que compita con la resistencia a la transferencia de carga, a éstos valores de frecuencia, el ángulo de fase toma un máximo y toma valores menos negativos.

Los resultados obtenidos de espectros de impedancia de concreto reforzado son comúnmente representados como gráficos Nyquist y/o Bode, éstos muestran generalmente más de una constante de tiempo, frecuentemente tres, las cuales llevan a diferenciar tres regiones principales: altas, medias y bajas frecuencias. La región de alta frecuencia corresponde a frecuencias mayores a decenas de Hertz, la región de frecuencias medias corresponde al rango de Hertz y la región de bajas frecuencias corresponde a la parte del espectro a frecuencias menores a décimas de Hertz.

La respuesta del sistema concreto-refuerzo en la región de altas frecuencias se relaciona a las propiedades de la matriz de concreto o a las propiedades de la interfase. En la región de frecuencias medias, se desarrolla el proceso de corrosión, mientras que la respuesta en la región de frecuencias bajas corresponde al proceso de oxido-reducción que se lleva a cabo en la capa pasivada. (Keddarn 1997).

Se han propuesto diversos circuitos hipotéticos, consistentes de elementos con propiedades eléctricas bien definidas, para describir la respuesta del sistema acero-concreto a un rango de señales posibles. Los circuitos eléctricos equivalentes se han usado extensivamente para representar interfases de corrosión debido a que se conoce perfectamente la respuesta de un componente eléctrico común (resistencias, capacitores e inductores) a la aplicación de un potencial y de una corriente, lo que facilita el análisis del circuito

electroquímico problema. La Tabla 2 lista los componentes de un circuito común y las ecuaciones para la relación corriente-voltaje y la impedancia.

TABLA 2. Impedancias de elementos eléctricos comunes

Componente	Corriente vs Voltaje	Impedancia
Resistor	$V = IR$	$Z = R$
Inductor	$V = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C dV/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Se puede apreciar que la impedancia de un resistor es independiente de la frecuencia y tiene sólo componente real. Debido a que no existe componente imaginario de la impedancia, la corriente a través de un resistor está siempre en fase con el voltaje.

La impedancia de un inductor se incrementa al incrementarse la frecuencia. Los inductores tienen sólo la componente imaginaria, por lo tanto la corriente siempre está adelantada 90° respecto al voltaje.

La impedancia contra la frecuencia de un capacitor es opuesta a la de un inductor. La impedancia de un capacitor decrece al aumentar la frecuencia. Los capacitores tienen sólo la componente imaginaria de la impedancia, por lo tanto la corriente a través de un capacitor esta retrasada 90° respecto al voltaje.

Es habitual usar métodos electroquímicos en la determinación no destructiva de la velocidad de corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. Muchos métodos se basan en el análisis de la respuesta de sistema acero-concreto a diferentes señales eléctricas.

El valor de la Corriente de Corrosión se calcula con la bien conocida ecuación de Stern-Geary:

$$I_{\text{corr}} = B/R_p \quad [14]$$

Donde:

R_p = Resistencia a la Polarización, que debe coincidir con la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc})

B = constante, aproximadamente 26-52 mV en concreto reforzado.

El valor de R_{tc} debe ser deducido de la respuesta acero-concreto a las señales eléctricas aplicadas, para lo cual es necesario diferenciar entre los efectos de R_{tc} y otros efectos que pueden ejercer alguna influencia en la respuesta. Es por esto que es de gran ayuda el modelar el sistema mediante un circuito equivalente. Obviamente, mientras más preciso sea el modelo usado, la respuesta será un valor más confiable de R_{tc} .

La respuesta de un electrodo en contacto con un electrolito es comúnmente representado por un circuito equivalente muy simple de una resistencia (R) en serie con una rama Resistor-Capacitor (RC) en paralelo. La R representa la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) de las reacciones de corrosión y C la Capacitancia de la Doble Capa (C_{dl}). De acuerdo a esta hipótesis, los valores de Resistencia a la Polarización obtenidos de medidas de Corriente directa (DC) se atribuyen a R_{tc} . Un problema observado frecuentemente, particularmente en varillas pasivadas, es que en la práctica la respuesta estacionaria demandada por el modelo no se alcanza nunca.

Para el caso de sistemas electroquímicos cuya corrosión está controlada por activación, Figura 2, la resistencia R_e , corresponde a la resistencia que presenta una solución de iones. La resistencia R_{tc} y C_{dl} representan a la interfase bajo corrosión, donde el primer término es la resistencia a la transferencia de carga y el término capacitivo corresponde a la doble capa formada en la interfase. El término R_{tc} esta directamente relacionado con la velocidad de corrosión y se

refiere a la velocidad de transferencia de carga. Este término tiene su análogo en el término R_p de la técnica de resistencia de polarización. Lo anterior tiene validez solo si se considera R_{tc} y C_{dl} como elementos lineales.

La respuesta del circuito de Randles en el diagrama de Nyquist puede verse en la figura 3. En altas frecuencias, el capacitor aparece en cortocircuito, es decir, conduce libremente obteniéndose sólo la contribución de la R_e de la solución. Es así como se mide la resistividad de un electrolito. A frecuencias bajas el capacitor actúa como si estuviera abierto y se obtiene R_e y R_{tc} . La capacitancia de la doble capa eléctrica corresponde al término C en la Figura 3 y puede ser calculada considerando el valor del ángulo de fase máximo.

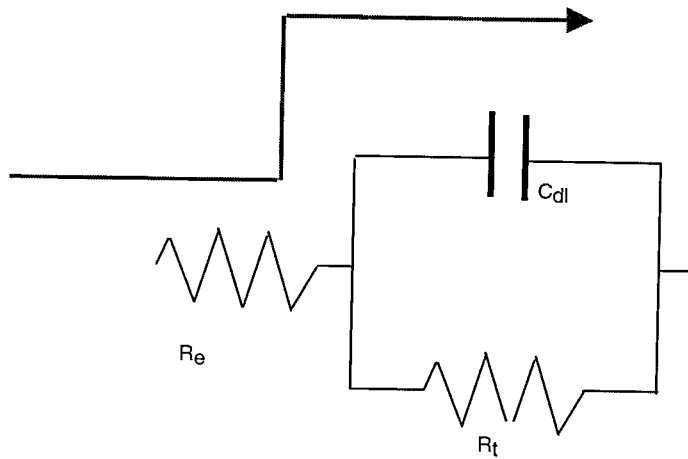


Figura 2. Circuito para un sistema controlado por activación (Circuito Randles)

Cuando el ángulo de fase toma valores cercanos a cero, indica que la 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} , 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.

Para sistemas controlados por difusión, se ha propuesto un elemento llamado Warburg, W , cuya impedancia describe la resistencia que ofrece el sistema a la difusión de especies en la interfase. Este es un término que se manifiesta a bajas frecuencias. El circuito equivalente que incluye este término y el diagrama de Nyquist para este elemento que se representa como una línea recta a 45° , se muestran en la Figura 4.

John et al (1981) realizaron estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica en muestras de concreto reforzado en agua de mar y agua destilada. Con esta experimentación demostraron las ventajas y potencialidades de la técnica con respecto al uso de corriente directa. Propusieron un circuito equivalente (Figura 5) que asigna elementos eléctricos como resistencias y capacitores a elementos físicos del concreto como lo son las interfases óxido-concreto y acero-concreto e indicaron la diferencia en los diagramas para casos en que se tenga la varilla activa o pasiva mediante la interpretación de los diagramas de Nyquist.

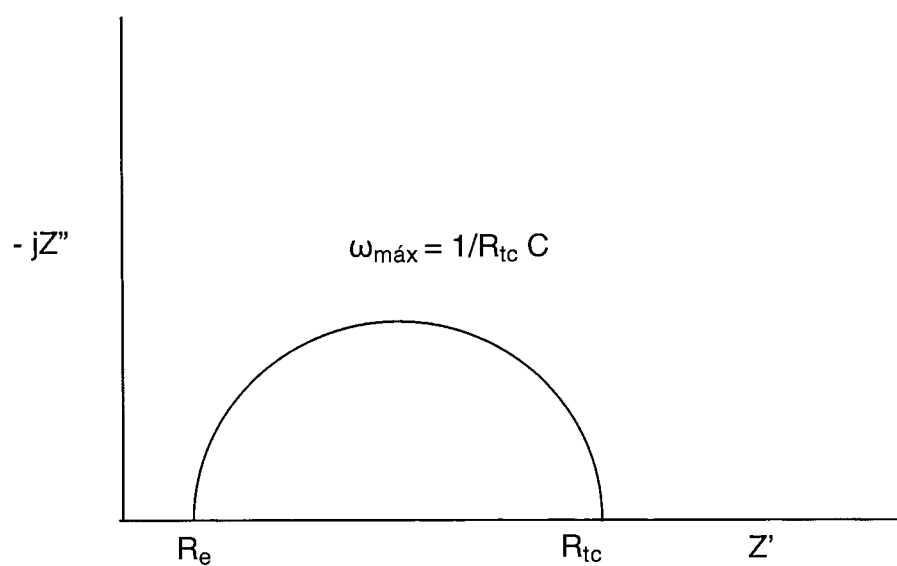


Figura 3. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por activación. R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, C es capacitancia de la doble capa y $\omega_{máx}$ es el valor del ángulo de fase máximo.

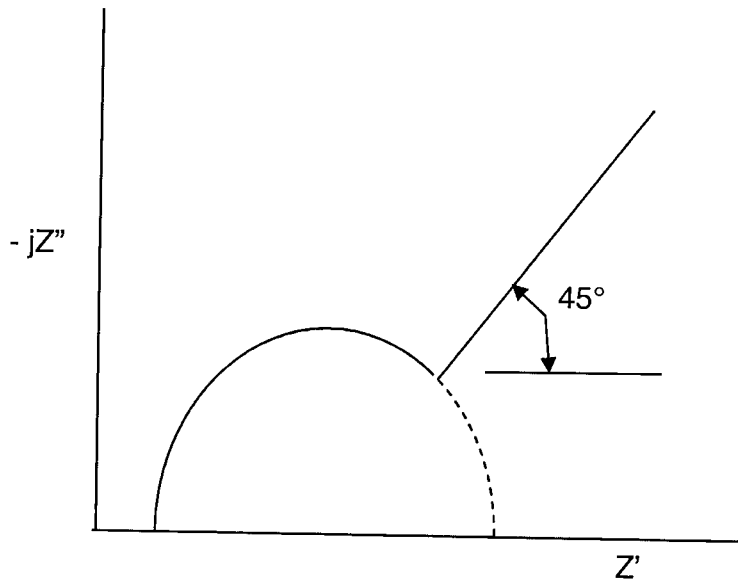
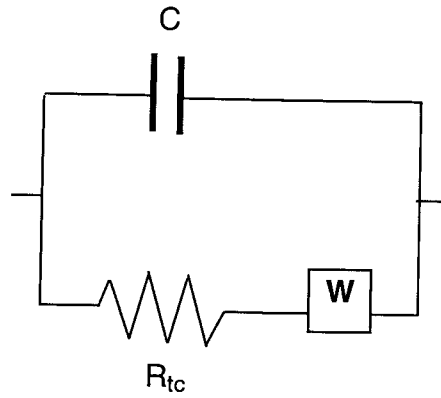
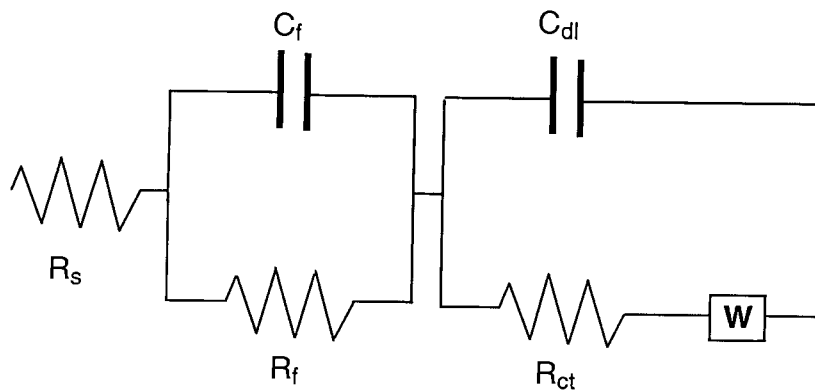


Figura 4. Circuito equivalente y Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión. C es capacitancia de la doble capa y W es el elemento Warburg.



En donde:

- R_s = Resistencia de la solución
- R_f = Resistencia de la interfase óxido-concreto
- R_{ct} = Resistencia a la transferencia de carga
- C_f = Capacitancia de la interfase óxido-concreto
- C_{dl} = Capacitancia de la doble capa
- W = Elemento de difusión Warburg

Figura 5. Modelo del circuito equivalente propuesto por John et al (1981)

Hope et al (1986), en sus estudios, encontraron resultados similares a los de John et al (2000) y mencionaron la aproximación a un mecanismo de difusión en bajas frecuencias, en que aparece una región lineal en el diagrama de Nyquist, que forma un ángulo de 45°.

Wenger et al (1987), Sagoe-Crentsil et al (1992), Avila et al (1994), Andrade et al (1995), Matsuoka et al (1987) usaron muestras de mortero como una aproximación a muestras de concreto, probando probetas con geometrías cilíndricas y prismáticas. Los intervalos de frecuencias utilizados van desde 0,1 mHz hasta 10 kHz, encontrando que de 10 KHz a 10 mHz es el rango de frecuencias en las cuales es posible caracterizar a la interfase acero-concreto.

El circuito propuesto por John et al.(2000) (Figura 5) ha sido modificado por diferentes investigadores que proponen un mayor ajuste a la información experimental, aunque se continúa considerando los elementos básicos lineales: resistencias y capacitores acomodados de distinta forma, no obstante, las respuestas obtenidas de estas interfases son de naturaleza compleja y por lo tanto se han propuesto múltiples circuitos para tratar de explicarlos, algunos de los circuitos más comunes se presentan en la Figura 6.

En general, varios circuitos eléctricos pueden proporcionar un ajuste muy bueno para modelar la respuesta de un sistema a las señales aplicadas, por lo tanto es necesario escoger de todos los posibles modelos el circuito más aplicable a nuestro sistema en particular. Un criterio muy usado es el de emplear el circuito que tiene el menor número de elementos, sin embargo el circuito con la estructura más simple no es siempre el que ofrece las mejores facilidades de tratamiento matemático, tal es el caso de circuitos que contienen elementos CPE. Por lo tanto debe decidirse entre circuitos con la estructura más simple y circuitos con el tratamiento más accesible.

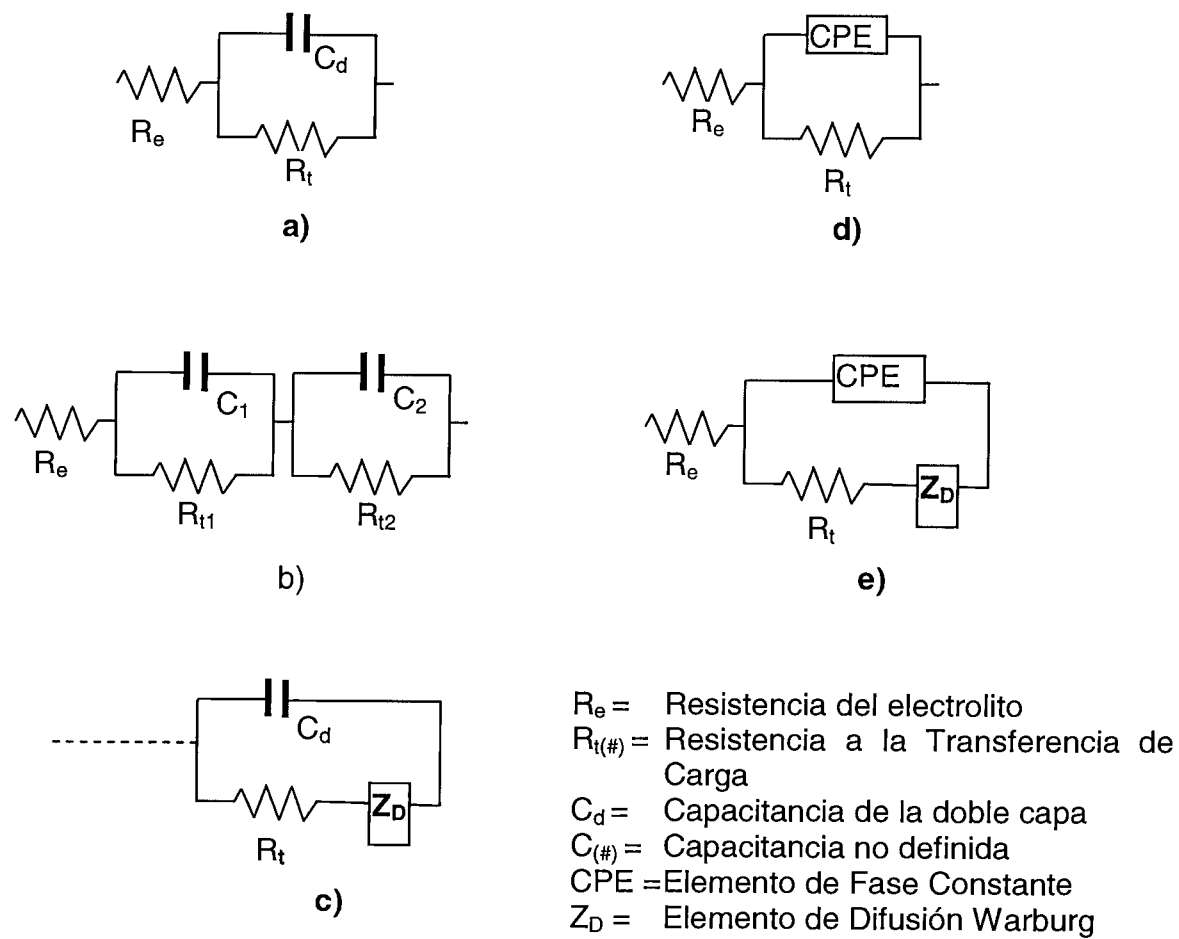


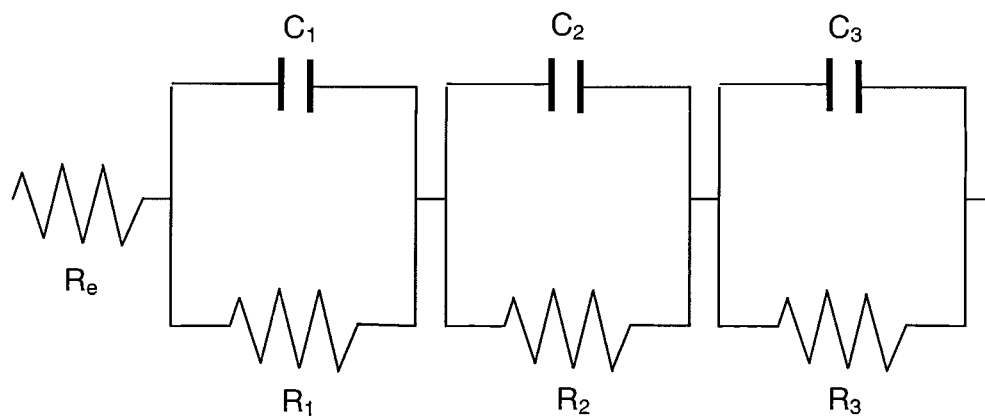
Figura 6. Modelos de circuitos equivalentes

El circuito Voight (combinaciones en serie de elementos RC en paralelo), Figura 7, con tres constantes de tiempo, R_1C_1 , R_2C_2 y R_3C_3 fue usado por Newton y Sykes para representar la respuesta del sistema acero-concreto a la aplicación de una corriente en etapas. El tratamiento matemático de la respuesta de este circuito es fácil, sin embargo la interpretación de los parámetros no está muy clara. De acuerdo a éstos autores, la primera constante de tiempo está relacionada con el concreto y las otras dos con el proceso electroquímico en la interfase acero-concreto, sin embargo no queda completamente claro cual de las resistencias (R_2 ó R_3) se debe tomar en cuenta para determinar la velocidad de corrosión con la ecuación de Stern Geary.

El circuito Randles modificado con un elemento CPE, Figura 6 e), podría resolver el problema planteado con el circuito Newton y Sykes al obtenerse un sólo valor para la transferencia de carga del proceso de corrosión del refuerzo, sin embargo el tratamiento matemático se complica.

En general, el interés de identificar algunos aspectos fundamentas para la interpretación de los datos experimentales deben prevalecer en la selección del modelo.

Sagües et al (1994) usaron el circuito de la Figura 6 d) para tratar de interpretar cuantitativamente la respuesta del sistema acero-concreto a diversas señales eléctricas. Este circuito, así como el de la Figura 6 e), explican satisfactoriamente la aparición experimental de arcos semicirculares deprimidos en los diagramas de impedancia, sin embargo, al no incluir el efecto de difusión, se pierde una importante precisión. En la evaluación de R_t en el dominio del tiempo, generalmente no se hace la consideración de los posibles efectos de difusión en la respuesta del sistema, sin embargo, es necesario considerar este efecto cuando se modela usando los circuitos de la Figura 6 c) y e).



En donde:

$C_{\#}$ = Capacitancia

$R_{\#}$ = Resistencia

R_e = Resistencia del electrolito

Figura 7. Circuito Voight con tres constantes de tiempo

En la práctica, diversas mediciones de EIS han revelado comportamientos que no se pueden explicar con el circuito a) en la Figura 6, tales como:

- a) La presencia de más de un semicírculo en el Diagrama de Nyquist
- b) Aparición de *colas* a bajas frecuencias
- c) Semicírculos deprimidos

Para compensar lo obtenido experimentalmente se ha propuesto lo siguiente:

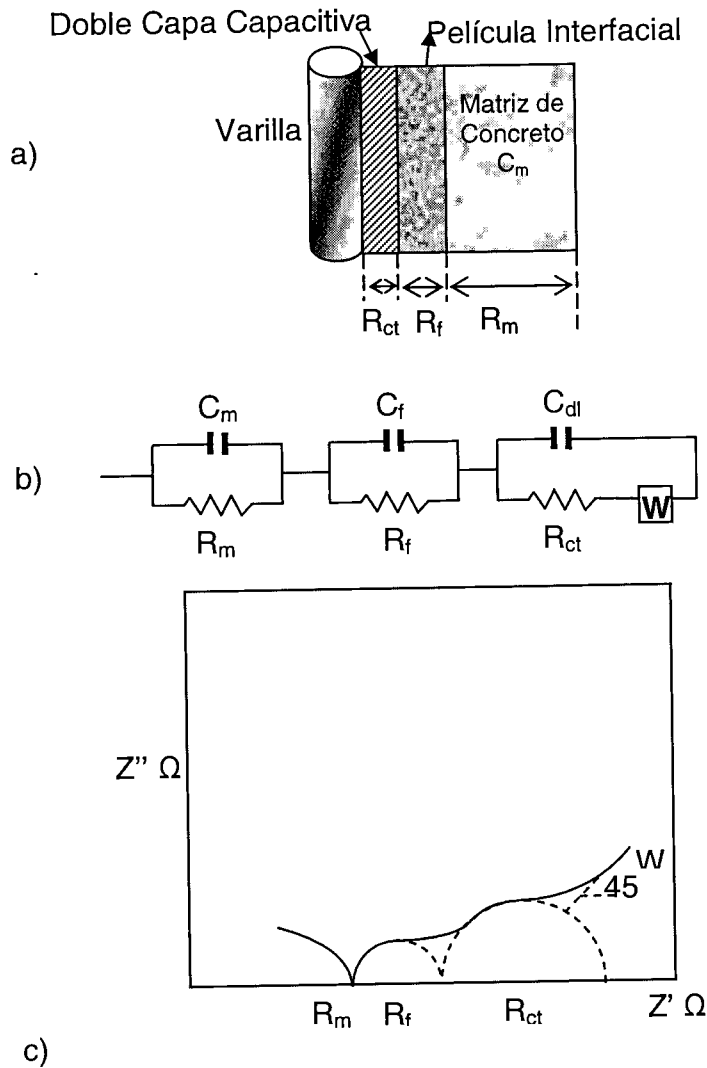
1. Para el efecto a), se ha sugerido el uso de circuitos formados por más de una combinación de circuitos RC combinados para representar el sistema acero-concreto
2. El efecto b) se ha relacionado con el control por difusión, es por ello que se ha propuesto la adición de una fase difusiva, lo cual ha motivado la adición del elemento Warburg (Z_D) en serie con una resistencia. El control por difusión explicaría porqué no se puede alcanzar un estado estacionario en mediciones de DC aún después de tiempos de polarización muy prolongados.
3. El efecto c) sugiere un comportamiento no ideal del Capacitor C_d , cuya respuesta es representada por un elemento de fase constante (CPE), ya que el cargar una interfase discontinua y no homogénea lleva a una respuesta similar a la de un CPE. Esta respuesta en el sistema acero-concreto se espera se deba a la falta de homogeneidad de la superficie el refuerzo (rugosidad y distribución de diversas zonas de reacción aisladas) y a la naturaleza heterogénea del concreto. Es así que los Capacitores en la Figura 6 a) y b) son reemplazados por CPE en los circuitos de la Figura 6 c) y d).

Sagoe-Crentsil et al (2000), proponen la representación esquemática de la interfase acero-concreto mostrada en la Figura 8. Ellos demostraron que el monitoreo continuo sobre un espectro de frecuencia amplio, hace evidente características específicas: a altas frecuencias se notan el cambio en la química interna y en la estructura del concreto endurecido, a frecuencias intermedias y bajas, la respuesta de impedancia en el proceso ocurre en la interfase acero-concreto.

Hachani et al (1994) propusieron el circuito de la Figura 9 para describir su modelo de interfase acero-concreto. Hachani propone que el modelo conste de dos partes, cada una de las cuales tiene un componente que corresponde a una dispersión que está relacionada a la heterogeneidad del concreto (α_1) o a la localización de la corrosión en la superficie del metal (α_2).

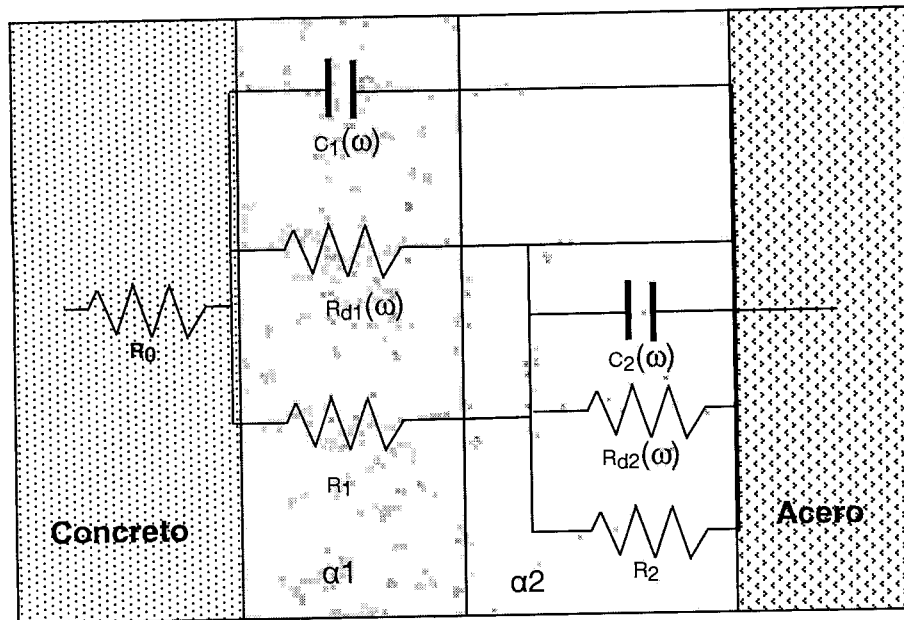
Wenger et al (1987), Figura 10, propusieron una constante de tiempo (R_oCo) adicional, como respuesta a una reacción intermedia o absorción superficial de alguna especie, situación que no es observada en sistemas pasivos.

Newton y Sykes (1988) propusieron un circuito con una relajación en alta frecuencia en el concreto ($RcCc$) y aclaran que no es necesaria esta constante de tiempo difusional durante la pasividad (Figura 11).



R_{ct} = Resistencia a la transferencia de carga C_m = Capacitancia de la matriz
 R_f = Resistencia de la interfase C_f = Capacitancia de la interfase
 R_m = resistencia de la matriz C_{dl} = Capacitancia de la doble capa
 W = Elemento Warburg

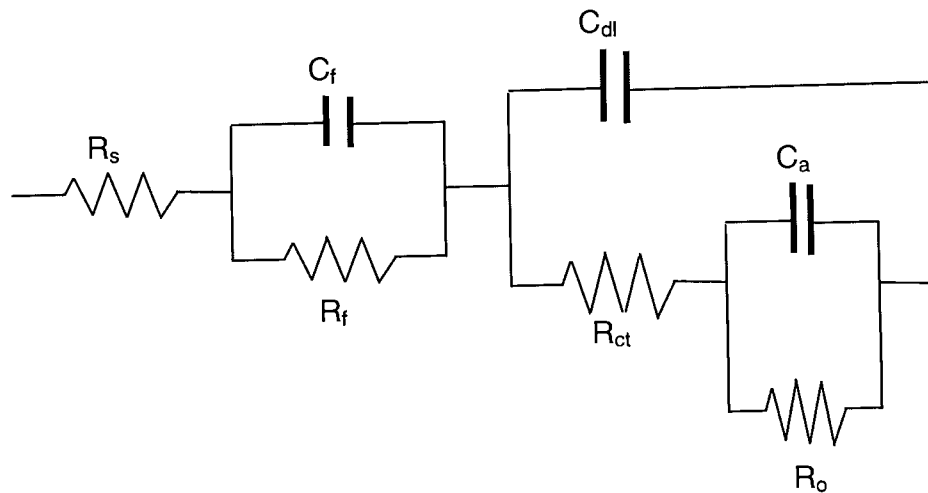
Figura 8. Representación esquemática de: a) Interfase acero-concreto, b) Circuito equivalente generalizado de la interfase acero-concreto (m= matriz, f= película) y c) Diagrama de Impedancia (Nyquist).



R_0 = resistencia de la matriz
 $R_{d\#}$ = Resistencia dispersión
 R_1 = Resistencia de la interfase

$C_{\#}$ = Capacitancia
 ω = frecuencia angular
 R_2 = Resistencia de los productos residuales

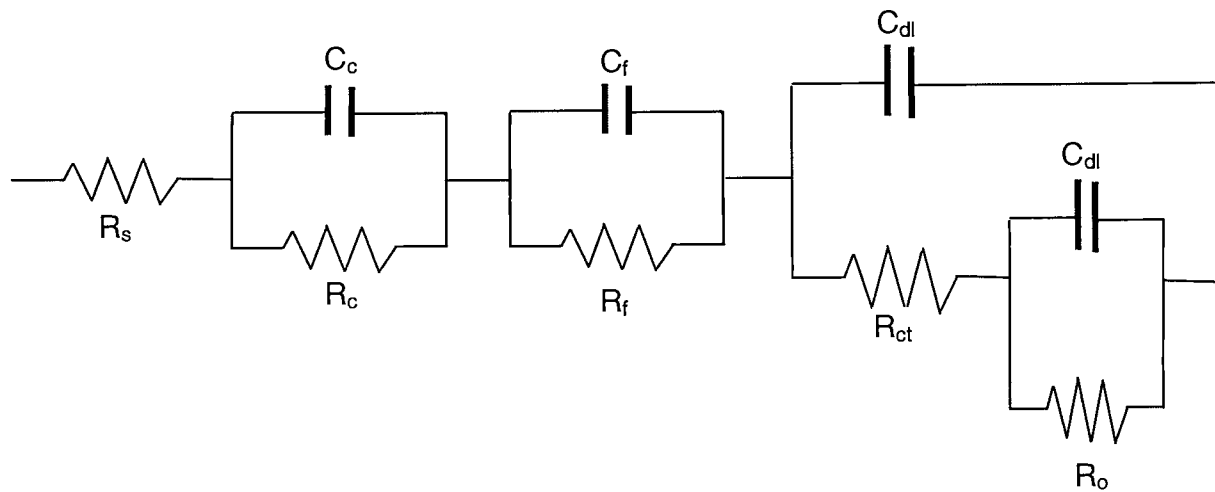
Figura 9. Circuito eléctrico de la interfase acero-concreto
 propuesto por Hachani et al (1994)



En donde:

- $R_s =$ Resistencia de la solución
- $R_f =$ Resistencia de la interfase óxido-concreto
- $R_{ct} =$ Resistencia a la transferencia de carga
- $R_o =$ Resistencia de la reacción intermedia
- $C_f =$ Capacitancia de la interfase óxido-concreto
- $C_{dl} =$ Capacitancia de la doble capa
- $C_a =$ Capacitancia de la reacción intermedia

Figura 10. Modelo de Wenger et al (1987)



- $R_s =$ Resistencia de la solución
- $R_c =$ Resistencia de la fase relajada
- $R_f =$ Resistencia de la interfase óxido-concreto
- $R_{ct} =$ Resistencia a la transferencia de carga
- $R_o =$ Resistencia de la reacción intermedia
- $C_c =$ Capacitancia de la fase relajada
- $C_f =$ Capacitancia de la interfase óxido-concreto
- $C_{dl} =$ Capacitancia de la doble capa
- $C_a =$ Capacitancia de la reacción intermedia

Figura 11. Modelo de Newton y Sykes (1988)

III OBJETIVOS

Este proyecto tiene como objetivos los siguientes:

1. Establecer un modelo electroquímico, a través de un circuito eléctrico equivalente, del sistema de protección catódica por ánodos galvánicos optimizados por el uso de sales higroscópicas, en concreto reforzado.
2. Determinar el mecanismo de protección catódica mediante zinc termorociado en concreto reforzado.
3. Determinar el efecto de la Humedad Relativa en el proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto y por consiguiente en la Protección Catódica
4. Emplear un sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio de zinc termorociado para mitigar y/o detener la corrosión de armaduras metálicas en puentes de concreto.

Las metas específicas son:

1. Diseñar y producir probetas y una cámara de humedad relativa controlada adecuada que permita monitorear el proceso de corrosión y protección mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).
2. Monitorear electroquímicamente cada probeta.
3. Emplear el agente humectante que permita mantener operando la protección catódica aún en condiciones de baja humedad relativa ambiental.
4. Evaluar el procedimiento de envejecimiento electroquímico como una alternativa para acelerar la corrosión del acero de refuerzo en concreto.

IV. METODOLOGIA

La metodología usada se describe a continuación y se resume en el Diagrama de Flujo de la Figura 12.

1. Diseño experimental
2. Caracterización de los materiales usados para la preparación de las probetas.
3. Preparación de probetas
4. Aplicación del Sistema de Protección Catódica por ánodos de zinc termorociado.
5. Monitoreo electroquímico de las probetas:
 - 5.1. Evaluación continua del potencial de corrosión (E_{corr})
 - 5.2. Evaluación continua del Sistema de Protección Catódica mediante:
 - 5.2.1. Potencial de protección
 - 5.2.2. Corriente Galvánica
 - 5.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
6. Envejecimiento electroquímico
7. Adición de Bromuro de Litio

Durante el diseño de la parte experimental se especificó que las probetas serían conectadas catódicamente inmediatamente después del proceso de curado, lo cual se hizo de acuerdo al plan, sin embargo, después de algunos meses se vio que sería muy difícil medir la mejora en el sistema de protección catódica, por lo que se decidió desconectar las probetas y dejarlas que se corroyeran naturalmente, ya que debido a la adición de cloruros en el agua de amasado original, se creyó la corrosión debería ser rápida, pero las mediciones revelaron nuevamente que no se estaban corroyendo a una velocidad apreciable, por lo que se decidió envejecerlas electroquímicamente, lo cual se realizó exitosamente.

Se elaboraron probetas de concreto de 25 X 25 X 10 cm con tres varillas de acero ASTM A-706 HSLA (High Strenght Low Alloy) como refuerzo, de 0,95 cm (3/8") de diámetro c/u colocadas equidistantemente en el centro de las probetas, conectadas eléctricamente entre sí, (Figura 13) las probetas tenían un ánodo de referencia interno de Ti/RuO₂ (ER) y una malla de acero inoxidable como contraelectrodo (EA). Dichas probetas fueron termorociadas con Zn como ánodo de sacrificio (Figura 14). Inicialmente las probetas se conservaron en tres cámaras de humedad relativa controlada de 40, 60 y 90% (Figura 15). Se utilizaron sales higroscópicas de LiBr para mejorar la distribución de la corriente en toda la probeta.

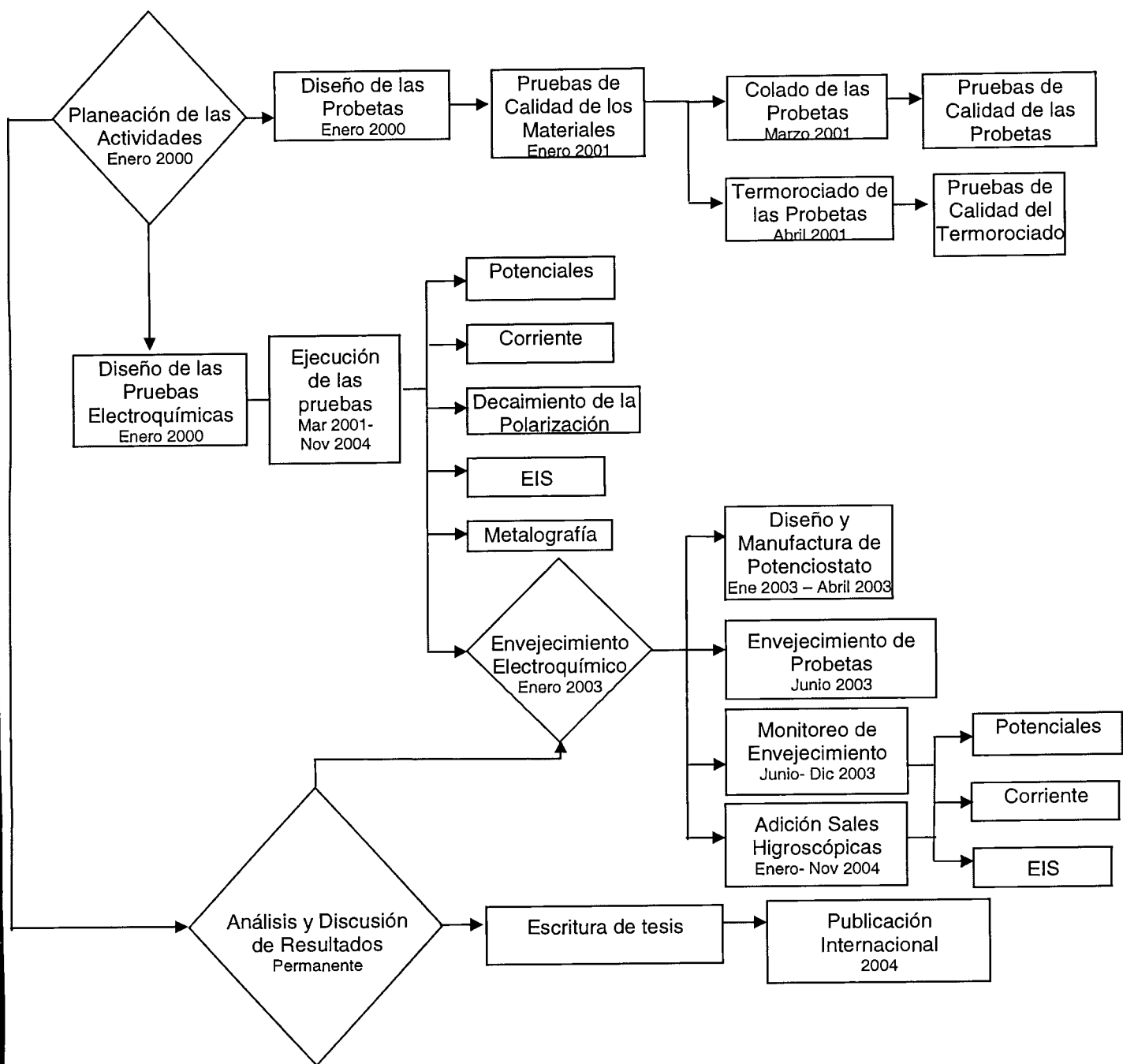


Figura 12. Diagrama de flujo del proyecto

Las probetas se prepararon de acuerdo a la norma ASTM C 192-00 Practice for making and curing concrete test specimens in the laboratory, empleando cemento Cruz Azul tipo II, puzolánico CPP-30R, el cual satisface las especificaciones de la Norma Mexicana NMX C-414-ONNCCE para Cemento CPP 30 R y la Norma Norteamericana ASTM C-595 para cemento IP, arena de mar y grava calcárea, ambas del estado de Campeche. La puzolana es un ingrediente activo que tiene como función básica formar un aglomerante con los productos liberados por la hidratación del cemento. Además, durante la elaboración del concreto, actúa como agregado fino, lo que permite sustituir parte de arena por grava. Se hicieron las siguientes pruebas de calidad a la materia prima: Peso volumétrico suelto y peso volumétrico compactado (ASTM C 29-97), granulometría (ASTM C 136-96), densidad (ASTM C 138-01), capacidad de absorción de agua (ASTM C 127-2001), material que pasa malla 200 (ASTM C117-95), equivalente de arena y módulo de finura (ASTM 136-96a), intemperismo acelerado y desgaste (ASTM C 131-96). Los resultados se encuentran detallados en el Apéndice I. Con éstos resultados se diseñó una mezcla con una relación agua/cemento de 0,45 que es la relación comúnmente usada en la construcción de puentes mexicanos actuales y se fabricaron 15 probetas con 3% de NaCl/ peso de cemento adicionado en el agua de amasado para simular condiciones de concreto contaminado por cloruros en zona marina. Las probetas se curaron en un cuarto de humedad relativa del 100% durante 7 días y obtuvieron una resistencia de 277 Kg/cm² a la edad de 7 días y de 308 Kg/cm² a 28 días (ASTM C 39-01).

Después de curadas, las probetas se dejaron secar en el ambiente de laboratorio por 7 días e inmediatamente después se termorociaron con Zn (Figura 14) bajo las siguientes condiciones: se limpiaron con arena a presión (sandblasting) y se aplicó el Zn en alambre de 99,9% de pureza y 0,32 cm (1/8") de diámetro, con una pistola de flama modelo 12E de METCO Perkin Elmer (Figura 16), con un flujo de oxígeno de 33 L/min (70 ft³/h), un flujo de acetileno de 9,5 L/min (20 ft³/h) y un flujo de aire de 11,8 L/min (25 ft³/h). Un gasto de 14,5 Kg/h de alambre, 2,4 m³/h de Oxígeno y 1,1 m³/h de acetileno, a una presión de

oxígeno de $1,64 \text{ Kg/cm}^2$ (23 psi), una presión de acetileno de $0,84 \text{ Kg/cm}^2$ (12 psi) y una presión de aire de 6 Kg/cm^2 (85 psi).

Las probetas se dejaron acondicionar por 30 días en la atmósfera del laboratorio después de termorociarse y posteriormente se colocaron en las celdas de humedad relativa controlada. Durante 20 meses se monitorearon las probetas bajo el régimen de Prevención Catódica, transcurrido éste tiempo, el sistema de Protección catódica se desconectó y las probetas fueron envejecidas electroquímicamente (Figuras 16 b y c), para lo cual se construyó un potencióstato (Figura 16a), el cual controlaba la corriente que se pasaba a través de cada probeta. Durante el envejecimiento, las probetas de la celda de 60% de humedad relativa se agrietaron severamente, esto se debió a que las probetas de Humedad Relativa media-alta permiten tanto la suficiente humedad como un volumen de aire libre considerable en los poros de concreto, ésta es la mejor combinación para que se de la transferencia de electrones, y por lo tanto la eventual corrosión del elemento. Debido a este agrietamiento, se tuvo que reajustar la distribución de las probetas, empleando finalmente la matriz de la Tabla 3. Las probetas marcadas como blanco, sólo se protegieron catódicamente, sin adicionarles ningún humectante.

Las celdas de humedad relativa controlada de $1 \times 0,40 \times 0,50 \text{ m}$, que permitían la conexión eléctrica externa a cada espécimen, se acondicionaron de acuerdo a la norma ASTM D 5032-97 "Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous glycerin solutions" ésta norma requiere el índice de refracción de la solución de glicerina y para ello se empleó un Refractómetro Abbe Modelo IT con el cual se construyó la curva de calibración que se usó para preparar las soluciones de glicerina-agua. Una celda de humedad relativa se mantuvo a 90% y dos celdas a 50%.

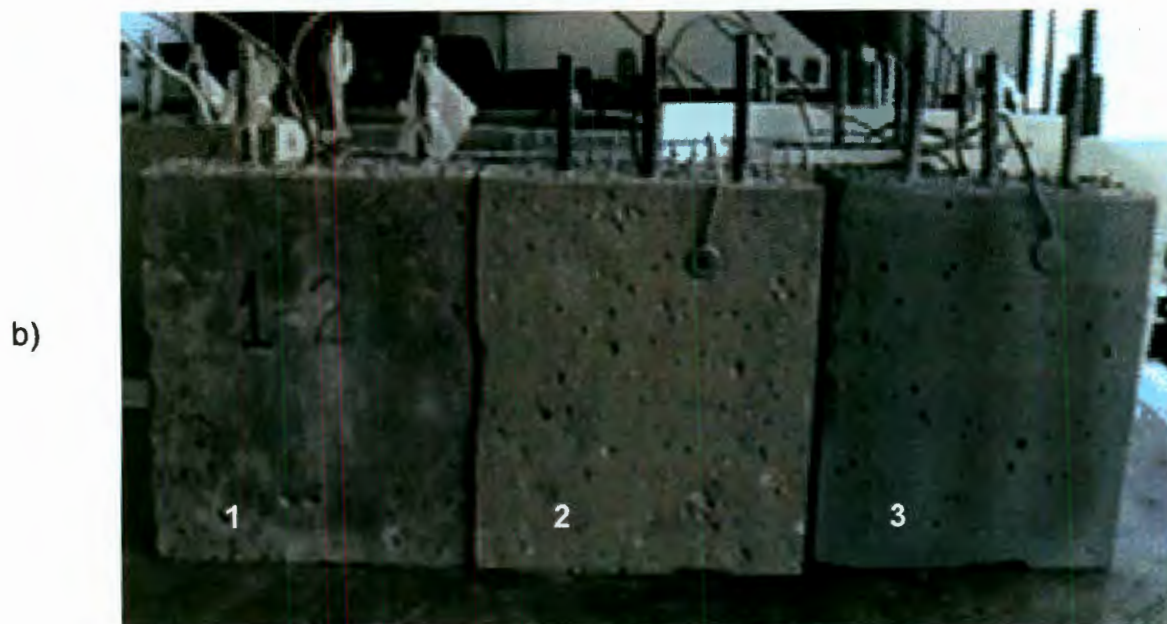
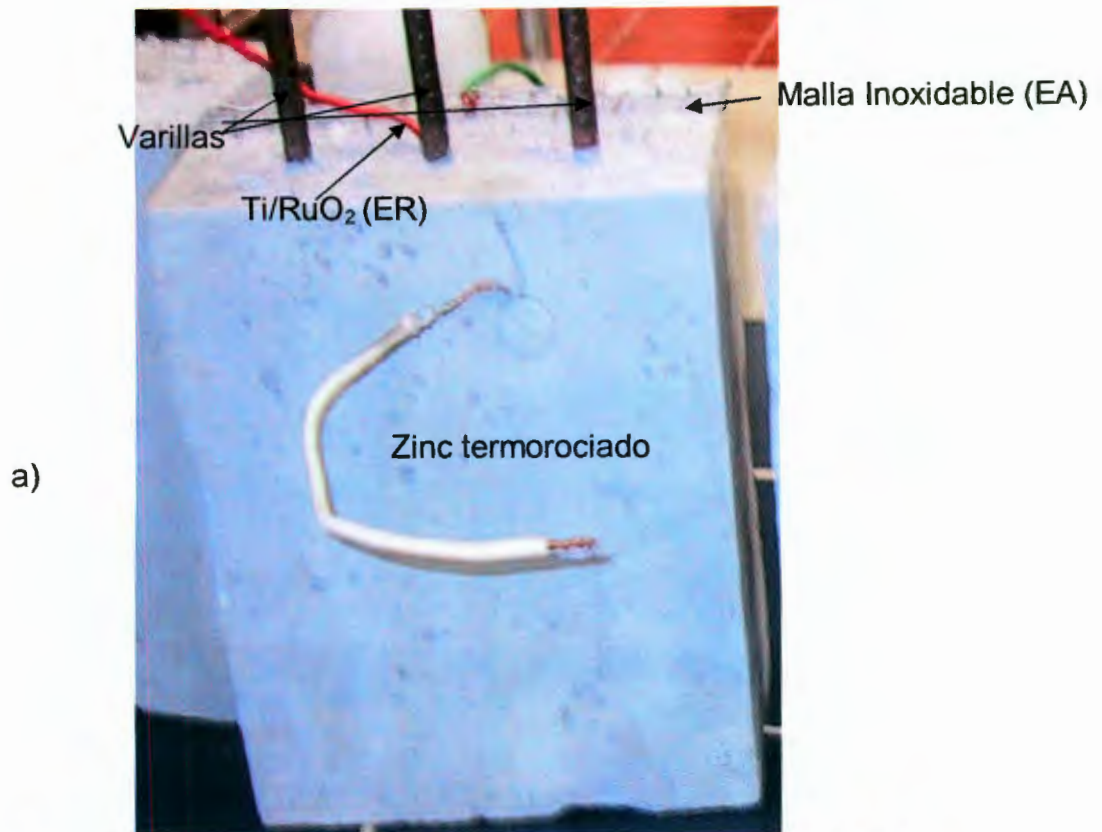


Figura 13. a) Geometría y configuración de las probetas de ensayo, b) Tres etapas de preparación de superficie de las probetas: 1) colado, 2) limpieza con chorro de arena y 3) termorociado con Zn.



Figura 14. Termorociado de las probetas con Zn

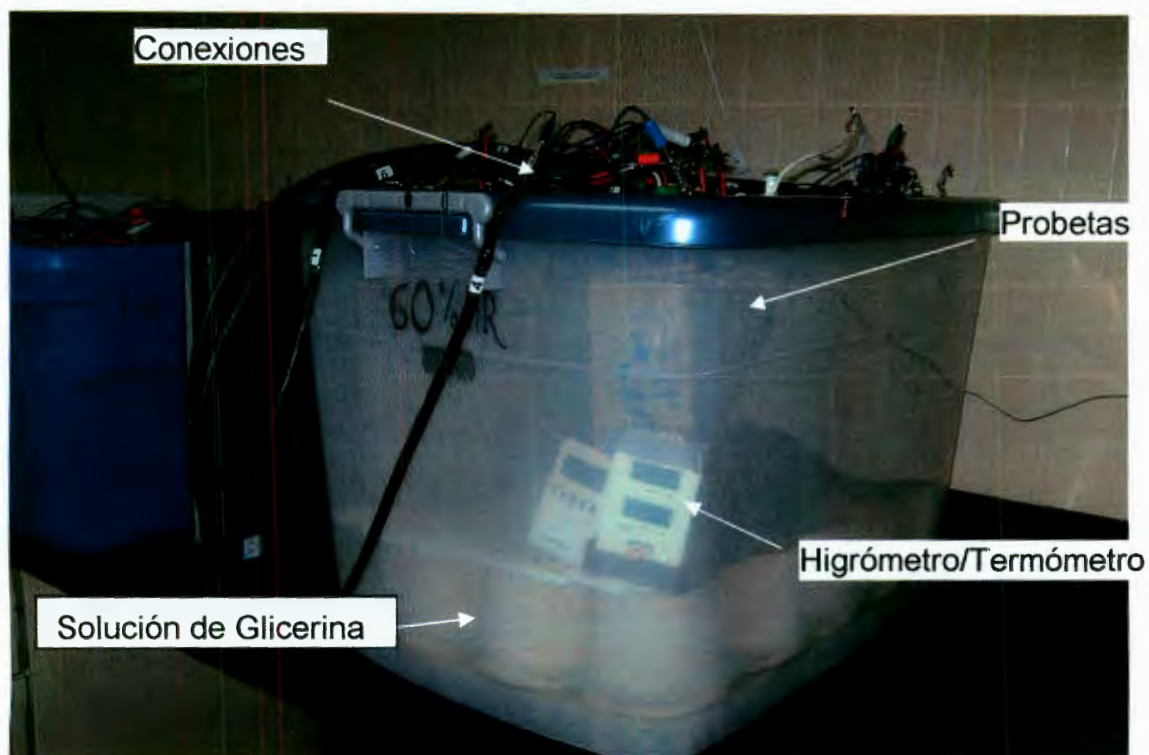
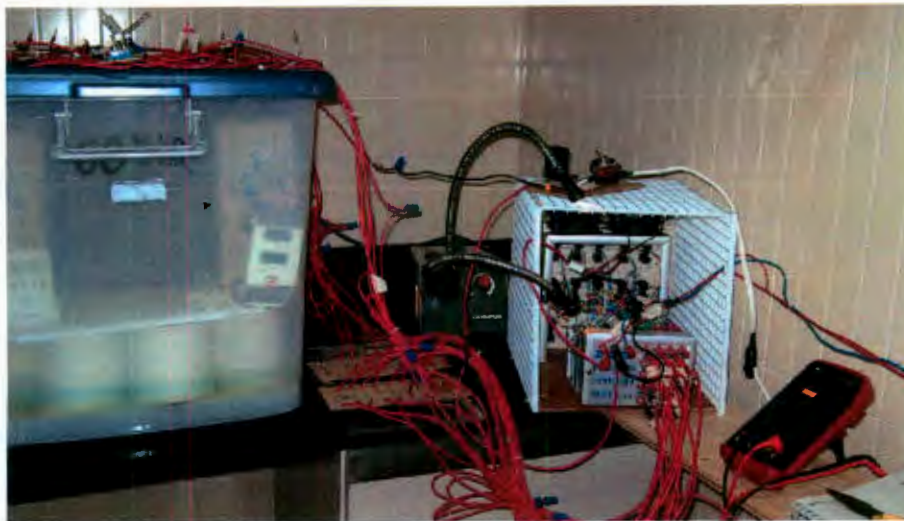


Figura 15. Componentes de las Celdas de Humedad Relativa controlada. La solución de glicerina mantiene la Humedad relativa controlada, el higrómetro/Termómetro registra la Humedad relativa y la temperatura en el interior de la celda, las probetas tienen conexiones al exterior para realizar las mediciones electroquímicas.

a)



b)



c)

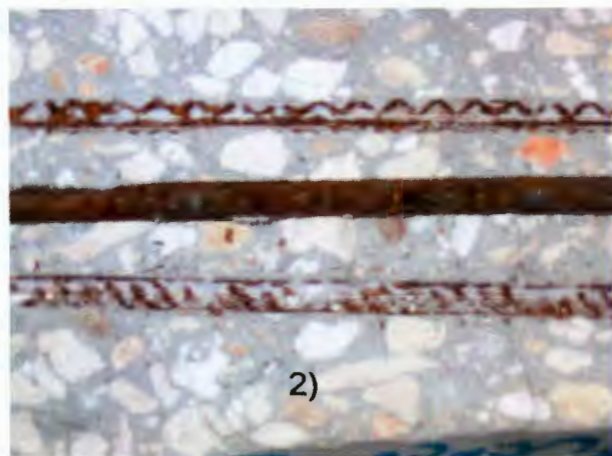
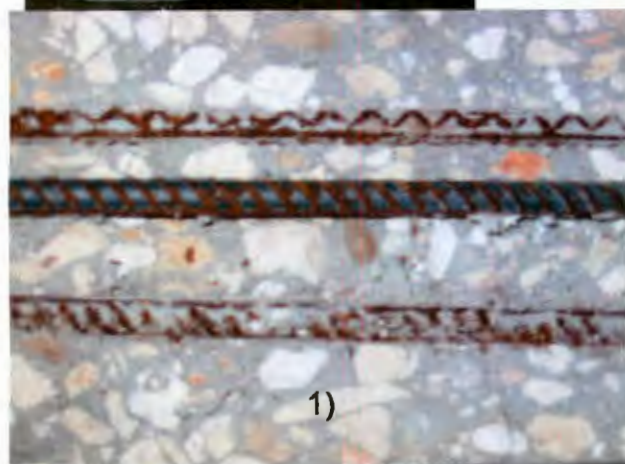


Figura 16. Proceso de envejecimiento: a) Construcción del potencióstato, b) Probetas agrietadas, c1) Detalle del proceso de envejecimiento de la probeta 7, c2) Detalle del proceso de envejecimiento de la probeta 11.

TABLA 3. Matriz experimental

% Humedad Relativa	Probeta #	Condición de prueba
50	1	Blanco
	2	H ₂ O
	3	H ₂ O
	4	LiBr
	5	LiBr
	6	Blanco
90	13	LiBr
	14	H ₂ O
	15	Blanco
	16	Blanco
	17	H ₂ O
	18	LiBr
50	8*	LiBr
	9*	LiBr
	10*	LiBr

* probetas con concreto agrietado

Posteriormente al envejecimiento, las probetas se acondicionaron sin realizar la conexión del par catódico, después de cuatro meses, se realizó la conexión del par y se continuó el monitoreo electroquímico midiendo potenciales, corrientes galvánicas e EIS. En la tercera etapa se adicionaron 9,4 ml de agua destilada a las probetas 2, 3, 14 y 17. A las probetas 4, 5, 8, 9, 10, 13 y 18 se les adicionaron 9,4 ml de LiBr [300 g/L] para valorar el efecto de los humectantes en la corriente galvánica

Mediciones y análisis

Se realizó el monitoreo del proceso de corrosión de las probetas y de protección catódica mediante el uso de técnicas electroquímicas tales como Potencial, Potencial de apagado instantáneo (E_{Off}), Corriente Galvánica, Decaimiento de la polarización, Resistividad y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Asimismo, se hizo análisis microestructural del Zn termorociado y pruebas de carbonatación. A continuación se describe cada análisis realizado.

III.1 Potenciales

Los potenciales del par catódico acero de refuerzo - ánodo de Zn de los especímenes fueron medidos con un multímetro marca Mc Miller LC-4 de resistencia interna de 10 M Ω .

III.2 Corriente galvánica

La corriente entre el ánodo de Zn y el acero de refuerzo fue medida con un amperímetro de cero resistencia (Fluke modelo 867B en el rango de μ A).

III.3 Potenciales de apagado instantáneo

Los potenciales del par catódico acero de refuerzo - ánodo de Zn de los especímenes fueron medidos 1 segundo después de que se interrumpiera la corriente con respecto al electrodo de referencia interno. Todas las mediciones de potencial fueron hechas con un multímetro marca Mc Miller LC-4 de resistencia interna de 10 M Ω . El electrodo de referencia interno fue calibrado periódicamente contra un electrodo externo de Cu/CuSO₄ con la conexión ánodo-refuerzo apagada.

III.4 Decaimiento de la polarización

La conexión en los especímenes protegidos catódicamente fue apagada y se midieron los potenciales del acero de refuerzo y en el ánodo de Zn después de 1 segundo, 1, 15, 30, 45, 60 (1h), 90, 120 (2h), 180 (3h), 210, 240 (4h) y 1440 (24 h) minutos. Estas pruebas se hicieron a los 24 y a los 145 días después de iniciada la Protección Catódica. La conexión entre el ánodo y el cátodo fue restablecida al finalizar cada prueba.

III.5 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se realizaron análisis de EIS en el par varillas de refuerzo-zinc. Los datos fueron capturados usando un analizador de respuesta en frecuencia (FRA) Gamry el cual tiene integrado un potenciostato PC4 con multiplexor ECM8 de 8 canales y una computadora. El equipo fue operado como potenciostato. Se usó el software propietario Gamry EIS300. El potenciostato sirve de interfase electroquímica entre el FRA y la probeta. La señal senoidal generada por el FRA de ± 10 mV se aplicó a la entrada externa del potenciostato. La salida del potenciostato y la caída de potencial a través de un resistor en el electrodo auxiliar (contraelectrodo) proporcionaron la corriente y potencial de entrada al FRA. Las impedancias electroquímicas fueron medidas al potencial de circuito abierto (cero corriente) de las varillas. La amplitud pico a pico del potencial fue de 10 mV rms. El rango de frecuencia fue entre 100 KHz y 0,001 Hz con 7 puntos por década.

III.6 Microestructura

La microestructura alrededor de la interfase zinc-concreto de especímenes seleccionados fue analizada y se usó para el análisis un microscopio metalográfico de platina invertida conectado a un Analizador de Imágenes para medir el espesor de la capa de Zn termorociado.

III.7 Carbonatación

El proceso de carbonatación consiste en la reacción de los constituyentes ácidos del medio con la fase líquida de los poros saturada en hidróxido de calcio del concreto y con los compuestos hidratados del cemento en equilibrio en dicha fase líquida. González et al (1984) proponen es que la carbonatación origina dos zonas con diferentes valores de pH, una de pH >12 y otra de pH <9 para las zonas sanas y carbonatadas respectivamente. Si la carbonatación alcanza la zona del refuerzo, bajará el pH y si existe una cantidad suficiente de agua, se iniciará la corrosión.

El proceso de carbonatación es generalmente lento, debido a la pequeña cantidad de CO₂ en la atmósfera, del orden de 0,03% en volumen, de modo que este proceso dependerá fuertemente de la calidad del concreto como son dosificación de cemento, grado de hidratación y relación agua/cemento. En humedades bajas, no hay suficiente agua en los poros del concreto para que se disuelvan cantidades significativas de CO₂. Por encima del 75% de humedad, la situación se revierte y los poros se bloquean progresivamente con agua y aunque esto permite que se disuelva libremente el hidróxido de calcio, evita en gran medida el ingreso del dióxido de carbono. Evidentemente, la carbonatación puede penetrar mucho más rápidamente en el interior del concreto via grietas o microgrietas.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1. Efecto de la Humedad Relativa

En el concreto reforzado, la protección del acero de refuerzo se debe a la película de óxido que se le forma naturalmente al entrar en contacto con los componentes alcalinos del concreto alcalino (pH 13-14), sin embargo, en presencia de iones cloruro, ésta capa protectora se rompe y la superficie del acero de refuerzo se comporta como un electrodo mixto en el cual tienen lugar reacciones catódicas y anódicas. En el concreto, la oxidación del fierro está acoplada a la reducción de oxígeno. El comportamiento de un sistema de Protección Catódica depende de los procesos electroquímicos en el ánodo y en el cátodo así como el transporte de oxígeno y de iones a través de los poros del concreto. El oxígeno entra al sistema a través del zinc y se mueve de poro en poro, huecos y grietas del concreto. Este transporte es muy complejo y consiste de difusión en fase gaseosa, a través de los líquidos que ocupan los poros y por convección capilar al moverse dentro y fuera del concreto. El transporte de oxígeno es muy dependiente del grado de saturación de los poros en el concreto. A menor cantidad de humedad en los poros, mayor será el transporte de oxígeno.

Cuando el acero es protegido catódicamente, el acero de refuerzo y el zinc están conectados por un sistema de cables externo, bajo estas condiciones, la mayoría de los electrones necesarios para reducir el oxígeno son proporcionados por el ánodo de Zn de acuerdo a la reacción 15:



Los electrones producidos por la oxidación del Zn fluyen a través del cableado externo del circuito y soportan la reducción del oxígeno en el electrodo de acero de refuerzo. Debido a que la reducción de oxígeno es soportada por los electrones de la oxidación del Zn, la velocidad de corrosión del acero de refuerzo es reducida sustancialmente.

El circuito de Protección Catódica es completado por el transporte de iones a través de los poros del concreto. El cambio neto de carga por reducción del oxígeno y generación de iones en los alrededores del acero de refuerzo es balanceada por la carga introducida por los iones de Zn^{2+} en los alrededores del ánodo de Zn, resultando en la transferencia de carga negativa del acero a través del concreto hacia el Zn y una transferencia de carga negativa del Zn hacia el acero de refuerzo a través del concreto. Los transportadores reales de la carga son los iones en la solución poro del concreto (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^+ , etc...). La resistividad del concreto está relacionada con la concentración de esos iones, sus movibilidades y el grado de saturación de los poros. A mayor contenido de humedad, mayor será la velocidad de transporte de esos iones. El transporte de oxígeno y la resistividad del concreto dependen de factores tales como relación agua-cemento inicial (a/c) y grado de saturación de los poros. Lluvia, humedad relativa y temperatura son los factores ambientales que juegan un papel importante en la saturación de los poros. Baja saturación de los poros (gas) lleva a una velocidad de transporte de oxígeno grande en el acero de refuerzo. En este caso, la corriente es limitada por la habilidad de los iones para moverse entre el acero de refuerzo y el Zn para cerrar el circuito. A alta saturación de los poros (líquidos), la resistividad es baja y la de oxígeno al acero de refuerzo se hace la variable limitante. Al variar la saturación de los poros en el concreto, cambia el potencial y la distribución de la corriente.

De acuerdo con González et al (1993), la máxima presión de los productos de corrosión para morteros contaminados con cloruros corresponde a una humedad relativa del 55-60%, debido a que no existe humedad suficiente para que dichos productos se escapen por los poros saturados de agua, lo cual justifica el porqué las probetas originales de la humedad relativa de 60 % se agrietaran durante el envejecimiento electroquímico. Dichas probetas fueron identificadas posteriormente como agrietadas (8, 9 y 10) después del envejecimiento.

La Figura 17 muestra la comparación de la corriente catódica en las probetas sólo con protección Catódica (Blanco) contra las probetas a las que se les adicionó LiBr como humectante de las celdas de 50 y 90% de HR. Puede apreciarse que el efecto de la humedad relativa de las celdas es muy importante ya que las probetas de la celda de 90% de humedad relativa siempre transportan mayor cantidad de corriente que las probetas de la celda de humedad relativa del 50%, independientemente del humectante que se le aplique.

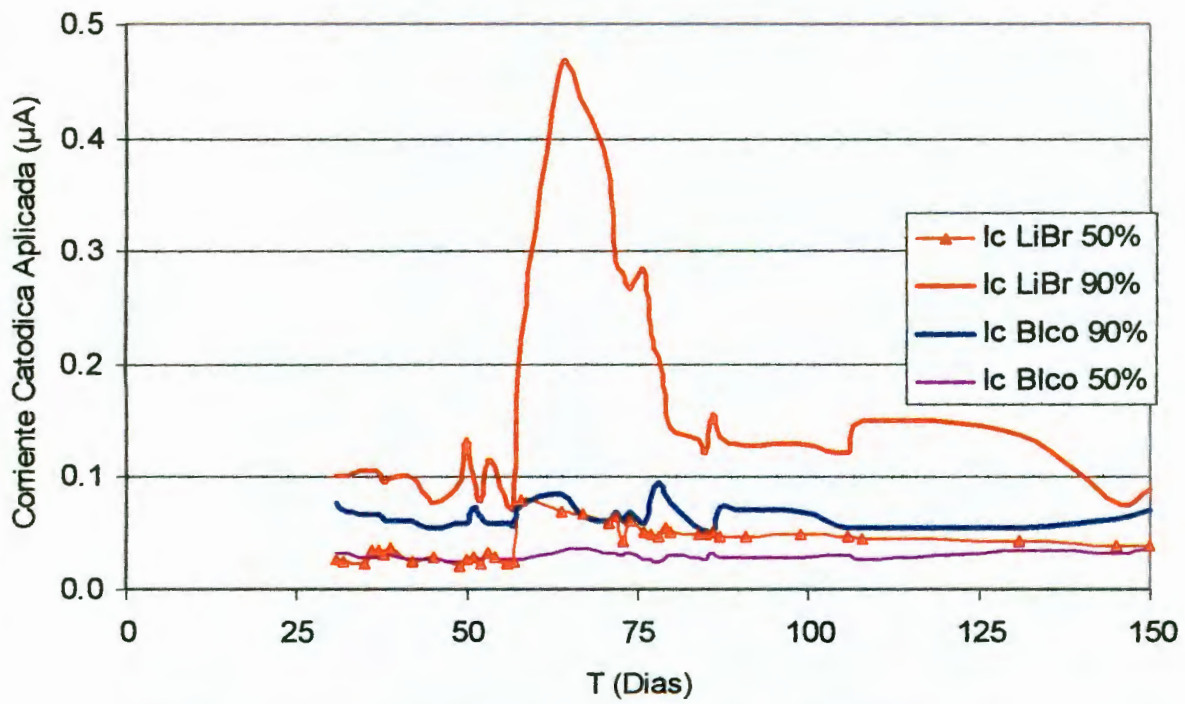
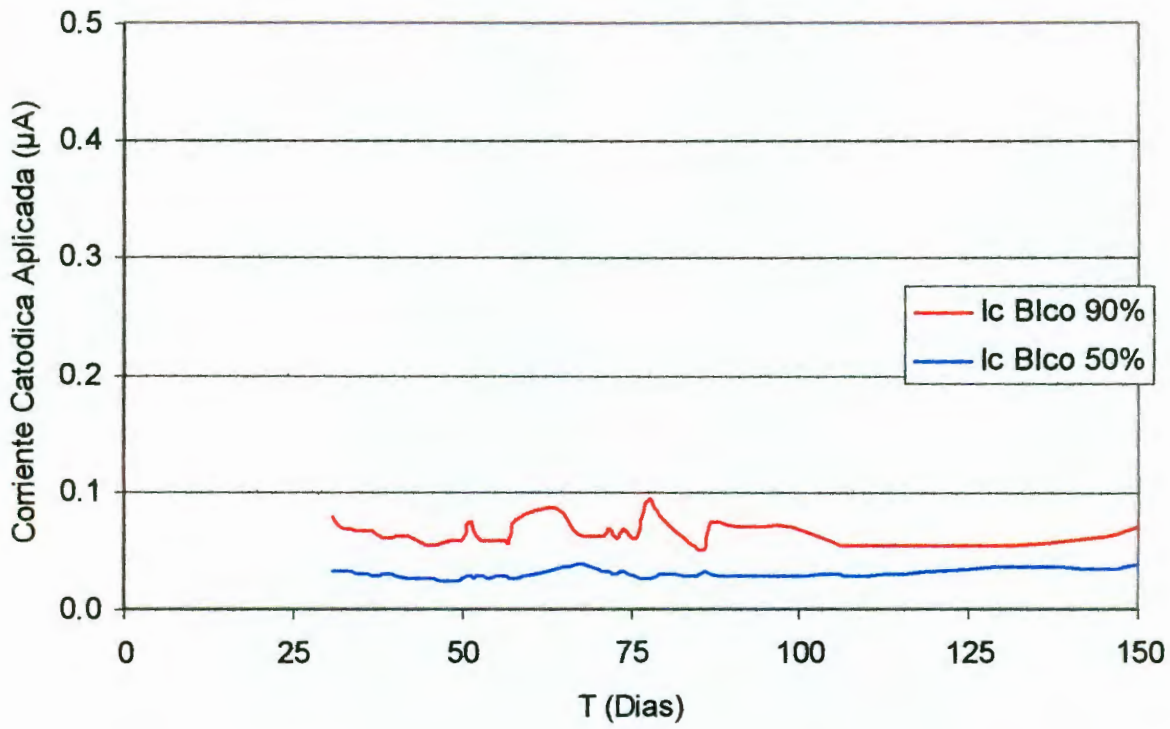


Figura 17. Comparación del efecto de la humedad relativa vs. el efecto de la adición de humectantes.

IV.2. Efecto del LiBr en la Protección Catódica

IV.2.1 Potenciales

Los Potenciales medidos como una función del tiempo se muestran en la Figura 18 para las probetas de la celda de humedad relativa del 50%, en la Figura 19 para las probetas de la celda de humedad relativa del 90% y en la Figura 20 para las probetas agrietadas de la celda de humedad relativa del 50%,

Como era de esperarse, en las probetas agrietadas, que permiten el libre acceso del oxígeno, se obtienen valores de potenciales más positivos. Entre las probetas no agrietadas, cuando la resistividad (debida a la baja humedad relativa) se convierte en el factor cinético controlante, la velocidad de corrosión se hace inversamente proporcional a la resistividad del concreto, por lo que las probetas de la celda de 50 % de humedad relativa, tuvieron una tendencia hacia valores más positivos.

IV.2.2 Potencial de Apagado Instantáneo

Los potenciales de apagado instantáneo reflejan la caída de potencial debido a la resistividad del concreto. La Figuras 21 y 22 muestran el potencial de apagado instantáneo para el acero de refuerzo y para el zinc en las celdas de humedad relativas de 50 y 90% respectivamente. En ambos casos el potencial de apagado instantáneo del zinc fue más negativo que el del acero de refuerzo. La diferencia de potencial entre el acero de refuerzo y el zinc fue mayor (~500 mV) en las probetas de la celda de la humedad relativa más baja. En la humedad relativa del 50%, a partir de la adición de humectantes, los potenciales se hicieron más negativos tanto para el acero como para el Zinc, no obstante, las probetas a las que se les adicionó LiBr tienen una tendencia hacia valores más negativos que las probetas a las que se les adicionó H₂O. Las probetas usadas como blanco para el Zinc tuvieron una tendencia hacia valores más nobles más marcada que para las probetas usadas como blanco para el acero.

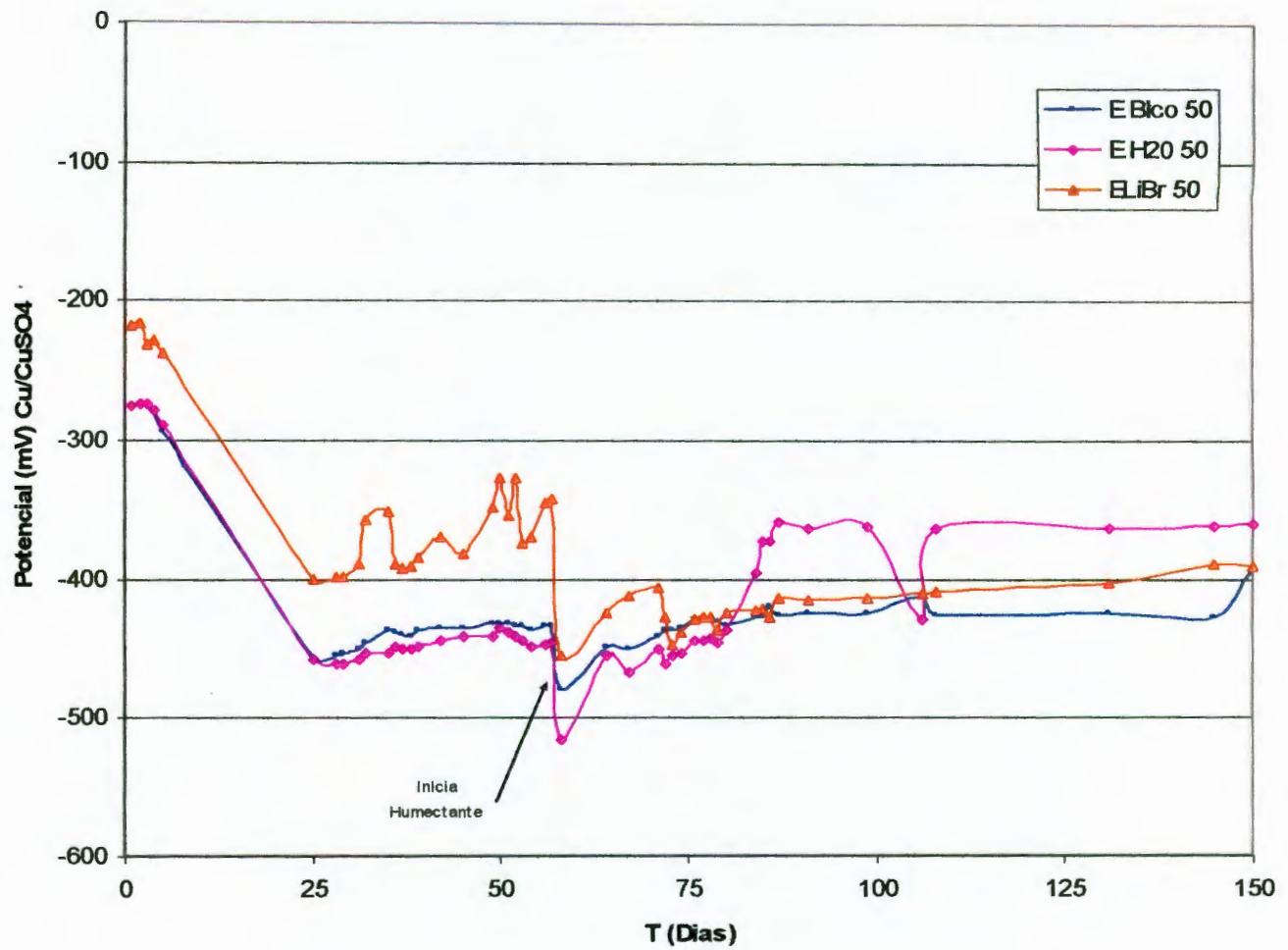


Figura 18. Potenciales en función del tiempo para las probetas de la celda de humedad relativa de 50%.

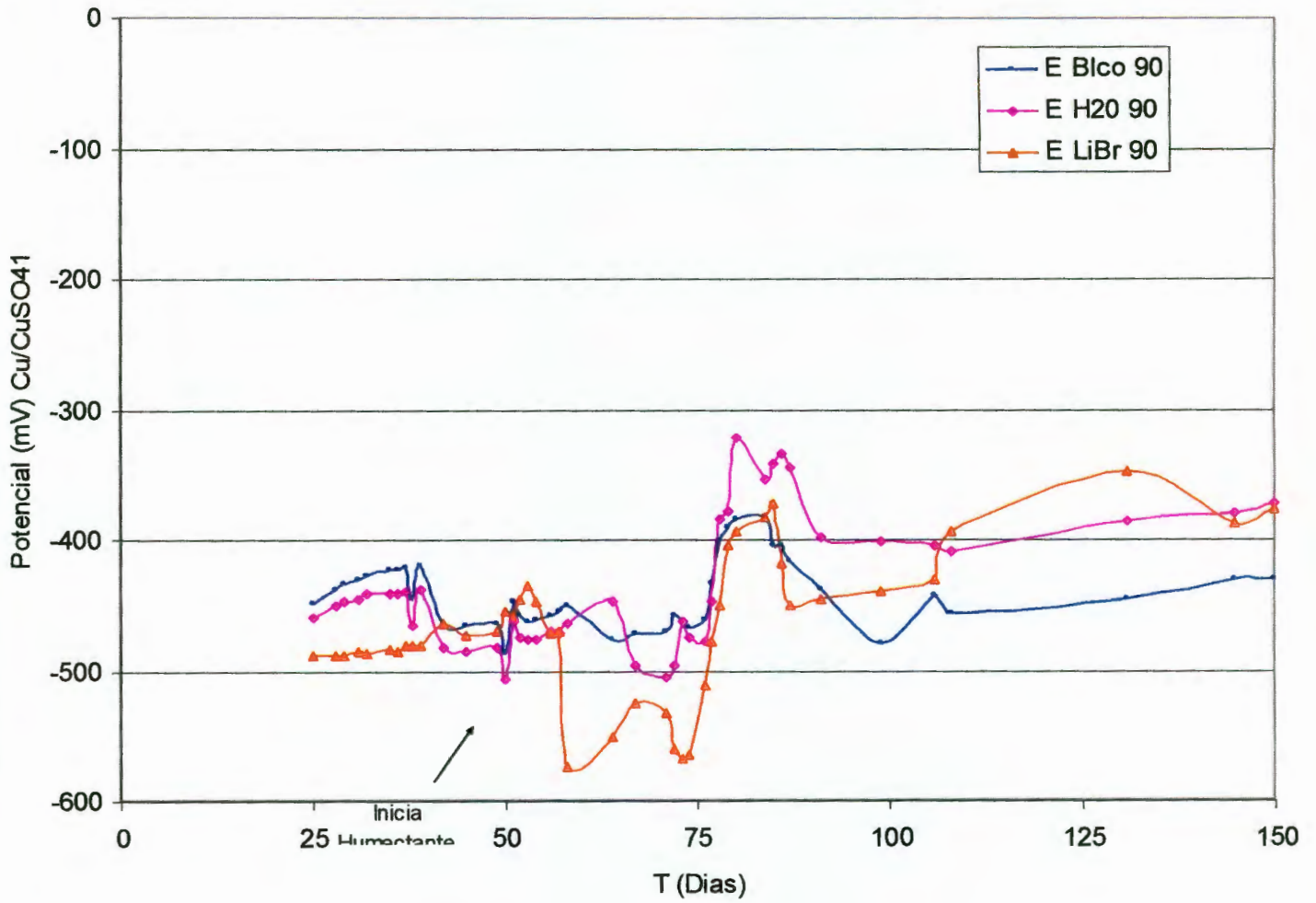


Figura 19. Potenciales en función del tiempo para las probetas de la celda de humedad relativa de 90%.

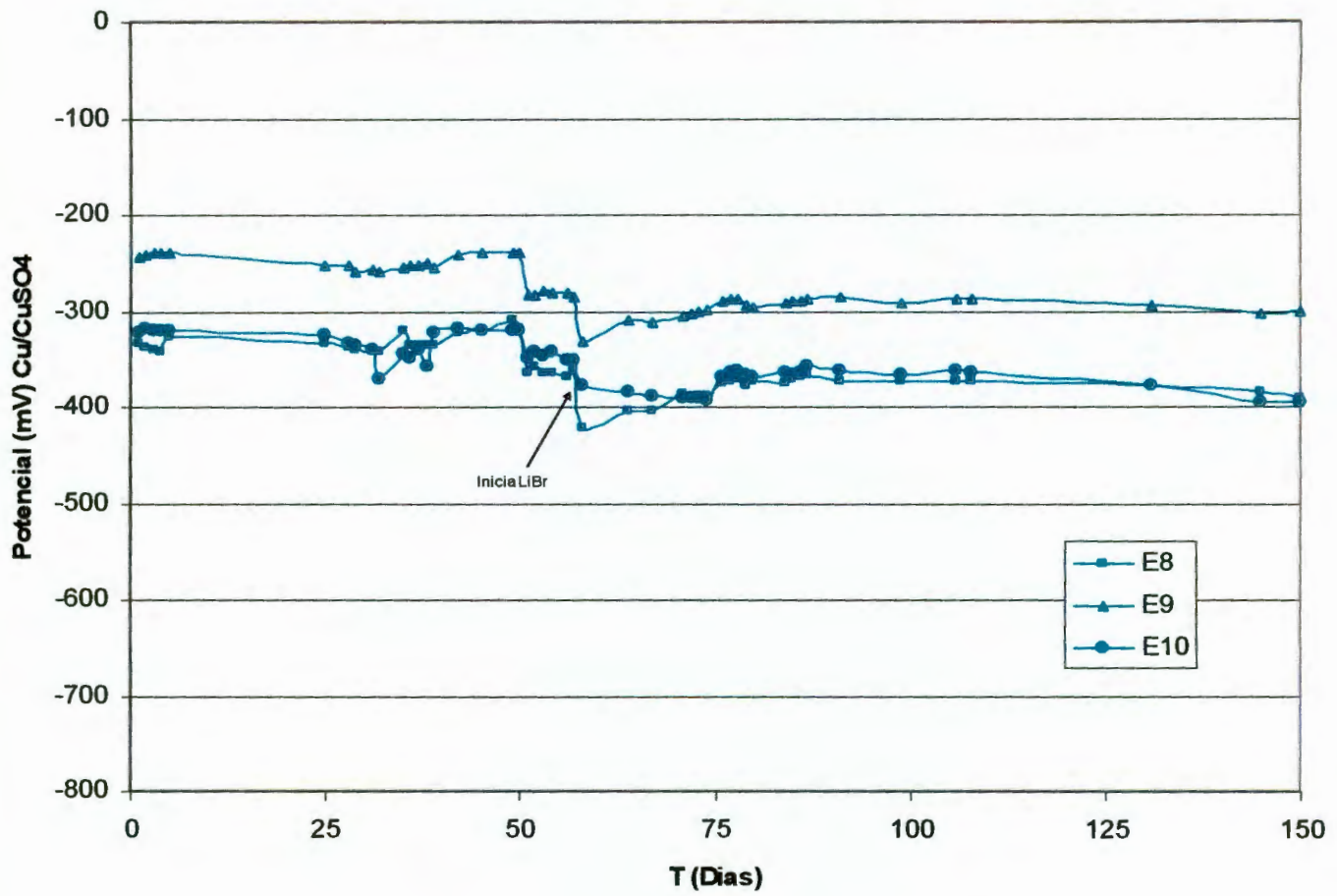


Figura 20. Potenciales en función del tiempo para las probetas agrietadas de la celda de humedad relativa de 50%.

En la celda de la humedad relativa de 90%, a partir de la adición de humectantes, los potenciales se hicieron más negativos tanto para el acero como para el Zinc, no obstante, las diferencias no fueron tan marcadas (~100 mV) como para las probetas de la celda de 50% de humedad relativa

En general, la tendencia de los potenciales fue hacia valores más nobles para el Zn y para el Fe una tendencia hacia valores ligeramente más negativos en la celda de humedad relativa baja. En las celdas de humedad relativa alta los valores de potencial tanto del Fe como del Zn tienen una tendencia hacia valores más nobles.

IV.2.3 Corriente galvánica

Las Figuras 23 y 24 muestran la corriente de los especímenes (promedio de cada condición (Blanco, con adición de H₂O y con adición de LiBr)) para las humedades relativas de 50 y 90%. Debido a que el valor absoluto de las lecturas de corriente varió de espécimen a espécimen, los resultados se presentan en las Figuras 25 y 26 en términos de la relación $I_{cBLCO}/I_{cHumectante}(H_2O, LiBr)$. La corriente de ambas condiciones tiende a aumentar después de la adición de humectantes, sin embargo en las probetas de la humedad relativa de 90% el aumento máximo fue a 2,44 respecto a las probetas sin adición de humectantes. En las probetas de la celda de humedad relativa de 50% el aumento de los valores de corriente después de la adición de los humectantes máximo fue a 1,4195 respecto a las probetas sin adición de humectantes. No obstante estas mejoras en las probetas de ambas celdas, la corriente regresó a valores bajos en un período corto (aproximadamente 30 días).

IV.2.4 Pruebas de decaimiento de la polarización

Las figuras 26 y 27 ilustran el comportamiento observado durante las pruebas de decaimiento de la polarización después de 24 y 145 días de aplicación de la protección catódica. La Tabla 4 resume los promedios de los resultados para ambos días. En las probetas de las celdas de humedad relativa alta, la corriente

suministrada se mantuvo alrededor de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ hasta el día en que se adicionaron los humectantes, fecha en que aumentó considerablemente la corriente en las probetas adicionadas con LiBr, llegando hasta valores de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ para las probetas humedecidas con H_2O . No obstante, este comportamiento duró aproximadamente 30 días, al cabo de los cuales, los valores de corriente regresaron al valor que tenían antes de la adición de humectantes. La depolarización del acero fue de alrededor de -25 mV para las probetas humedecidas con H_2O después de 24 días de aplicada la Protección Catódica y de alrededor de sólo -5 mV después de 145 días. Para las probetas con LiBr la depolarización del acero fue de alrededor de -105 mV después de 24 días y disminuyó a -9 mV después de 145 días de aplicada la Protección Catódica.

TABLA 4. Promedios del Decaimiento de la polarización para el acero de refuerzo en mV después de 4 y 24 h de desconectadas

Humedad Relativa %	Tiempo de exposición			
	24 días		145 Días	
	4 h	24 h	4 h	24 h
50	94	135	84	107
90	22	62	12	28

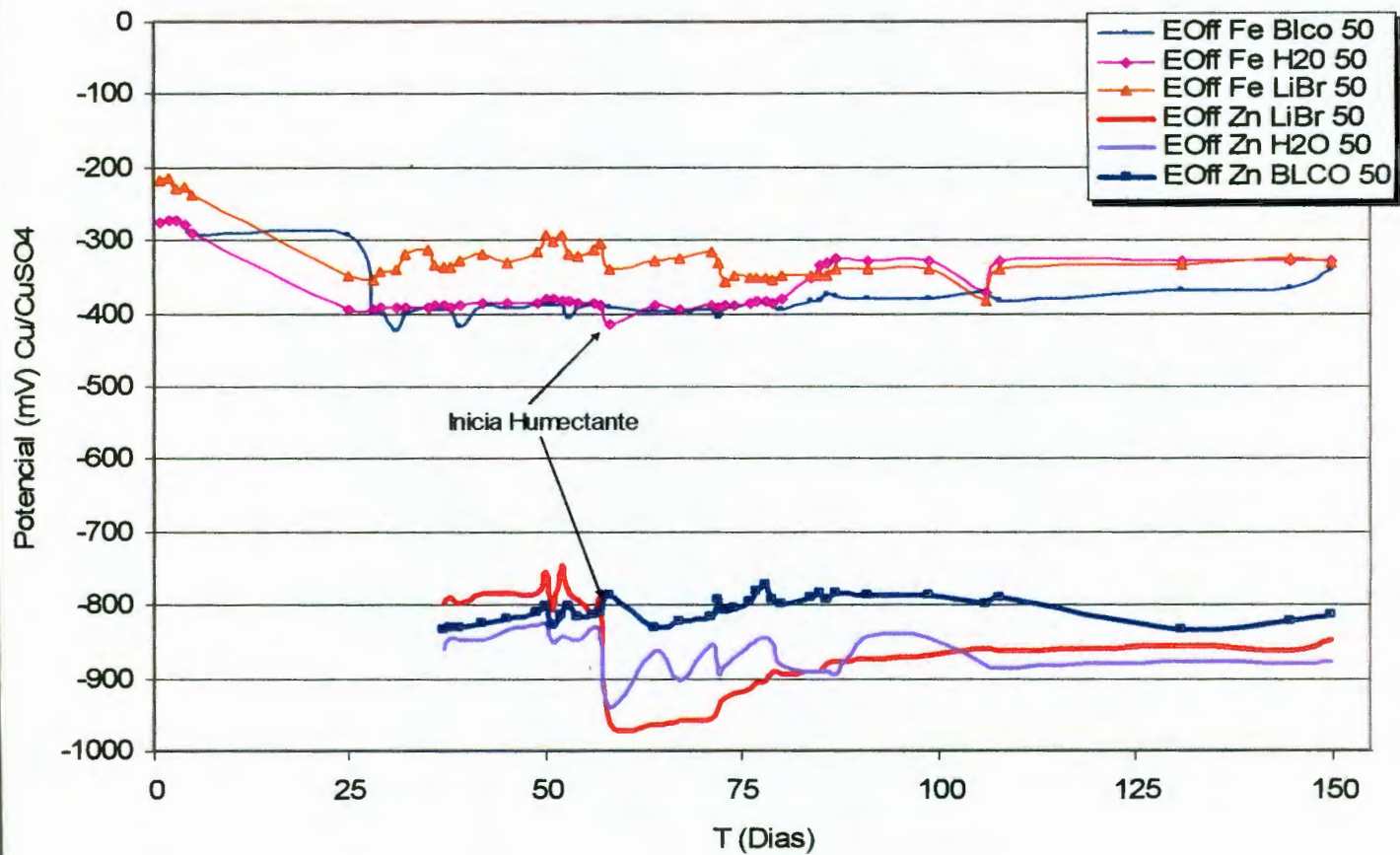


Figura 21. Potencial de apagado instantáneo para el Fe y el Zn como una función del tiempo, en la celda de humedad relativa de 50%.

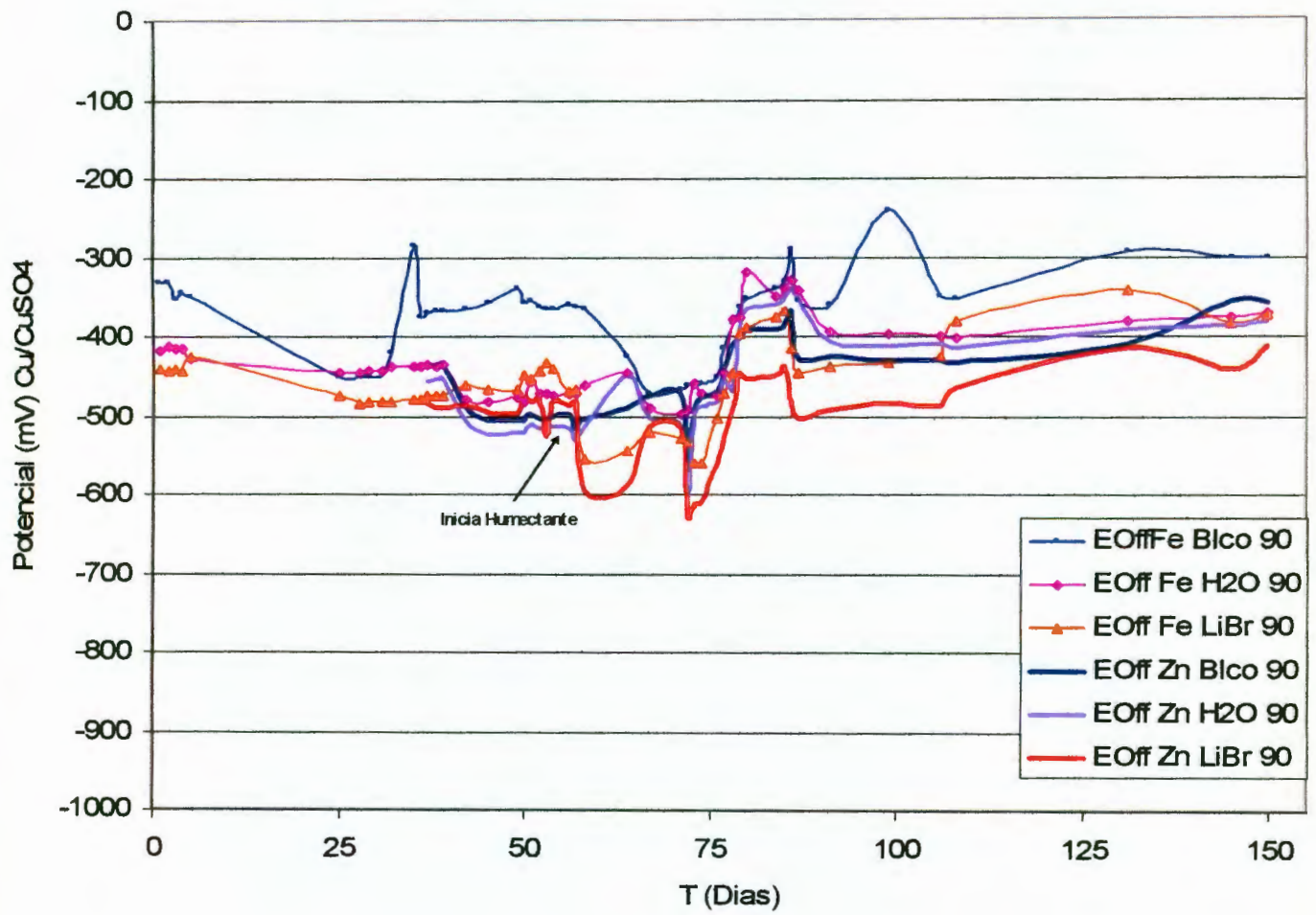


Figura 22. Potencial de apagado instantáneo para el Fe y el Zn como una función del tiempo en la celda de humedad relativa de 90%.

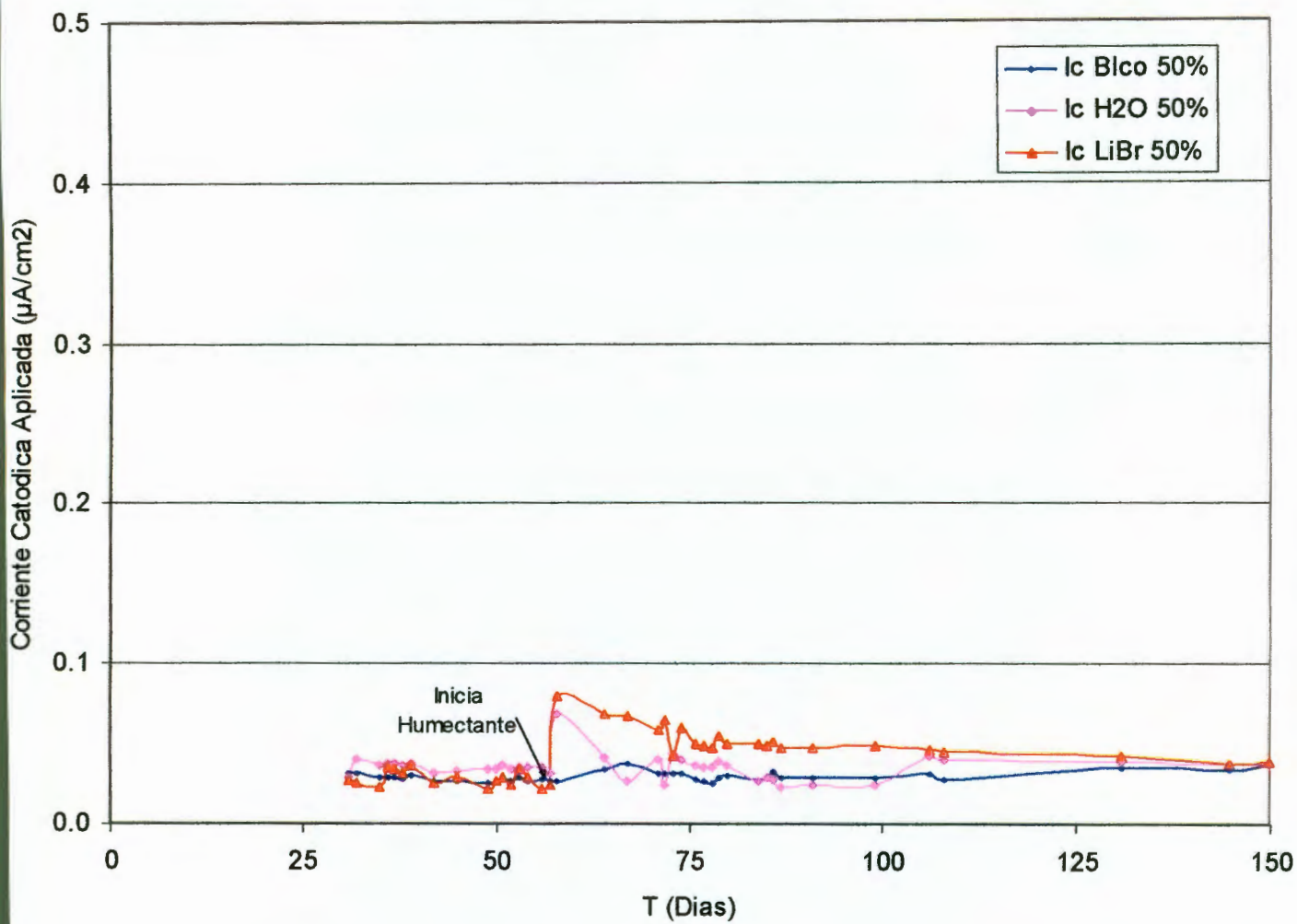


Figura 23. Promedio de las corrientes galvánicas como una funci3n del tiempo de las probetas en la celda de 50% de Humedad relativa

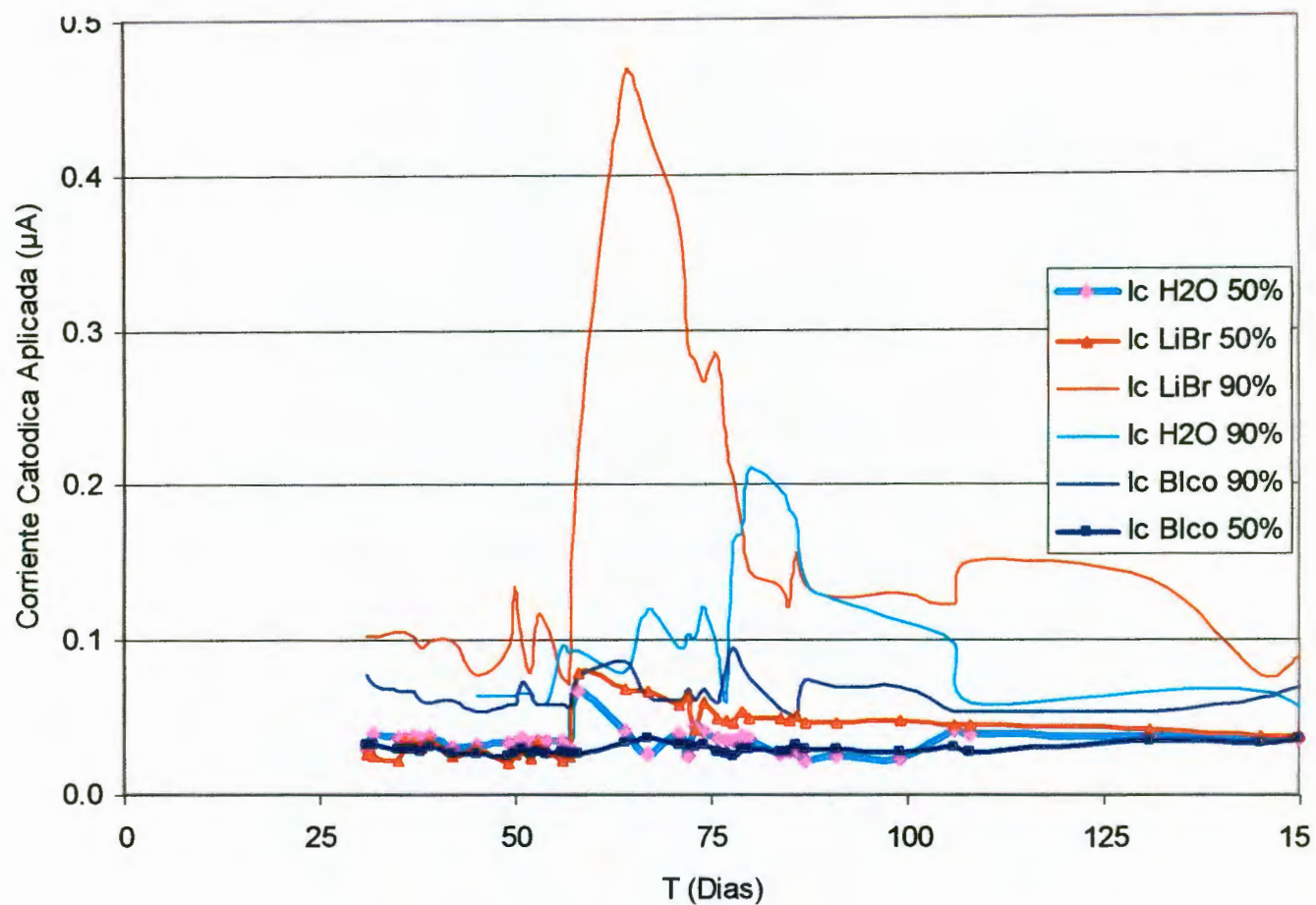


Figura 24. Promedio de las corrientes galvánicas como una función del tiempo de las probetas en la celda de 90% de Humedad relativa

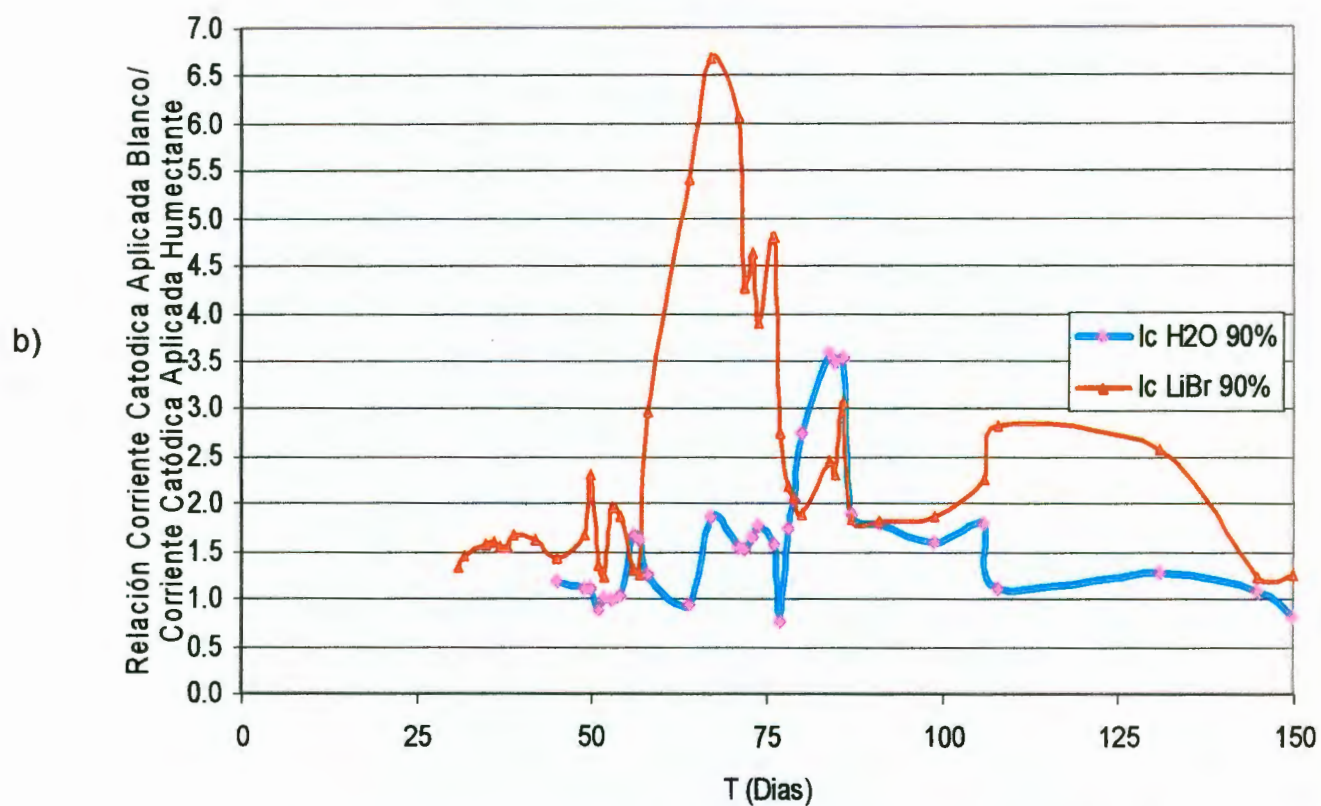
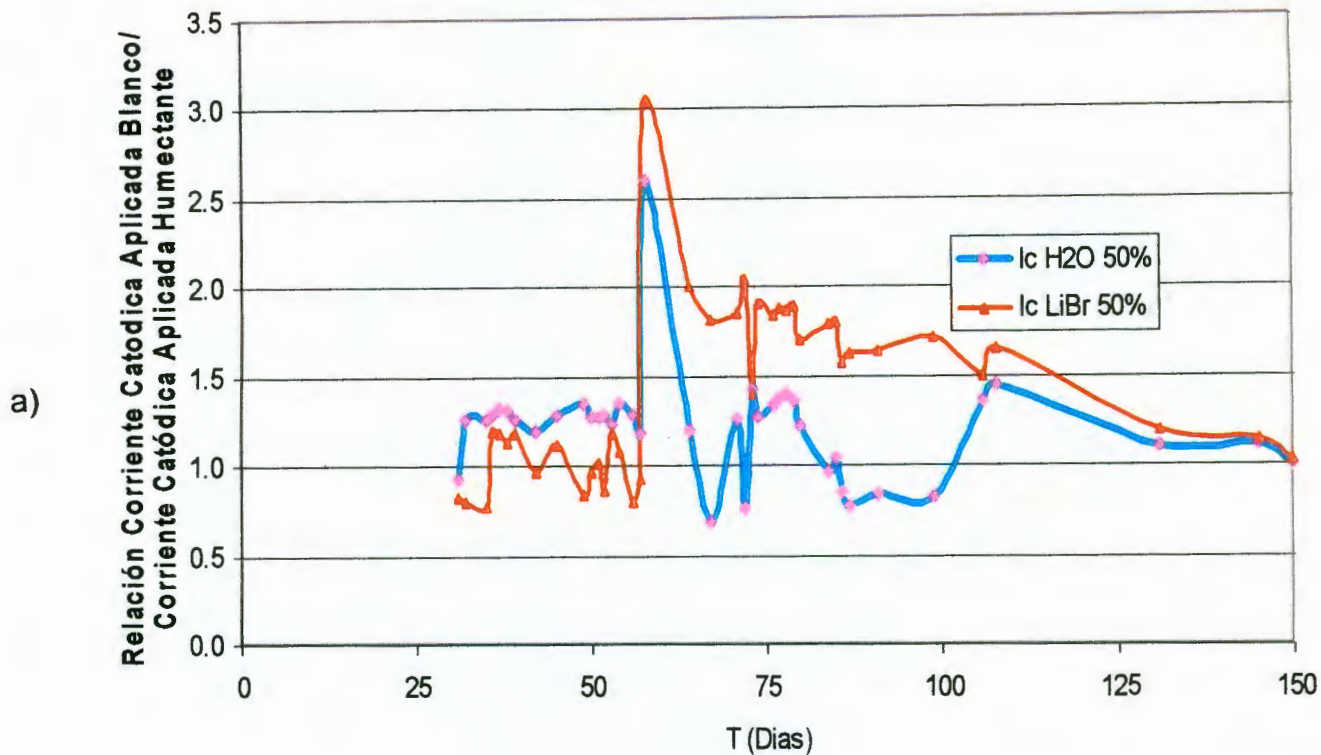


Figura 25. Relación corriente catódica del blanco/corriente catódica del humectante en función del tiempo para a) Probetas de la celda de 50% HR y b) probetas de celda de 90% de HR.

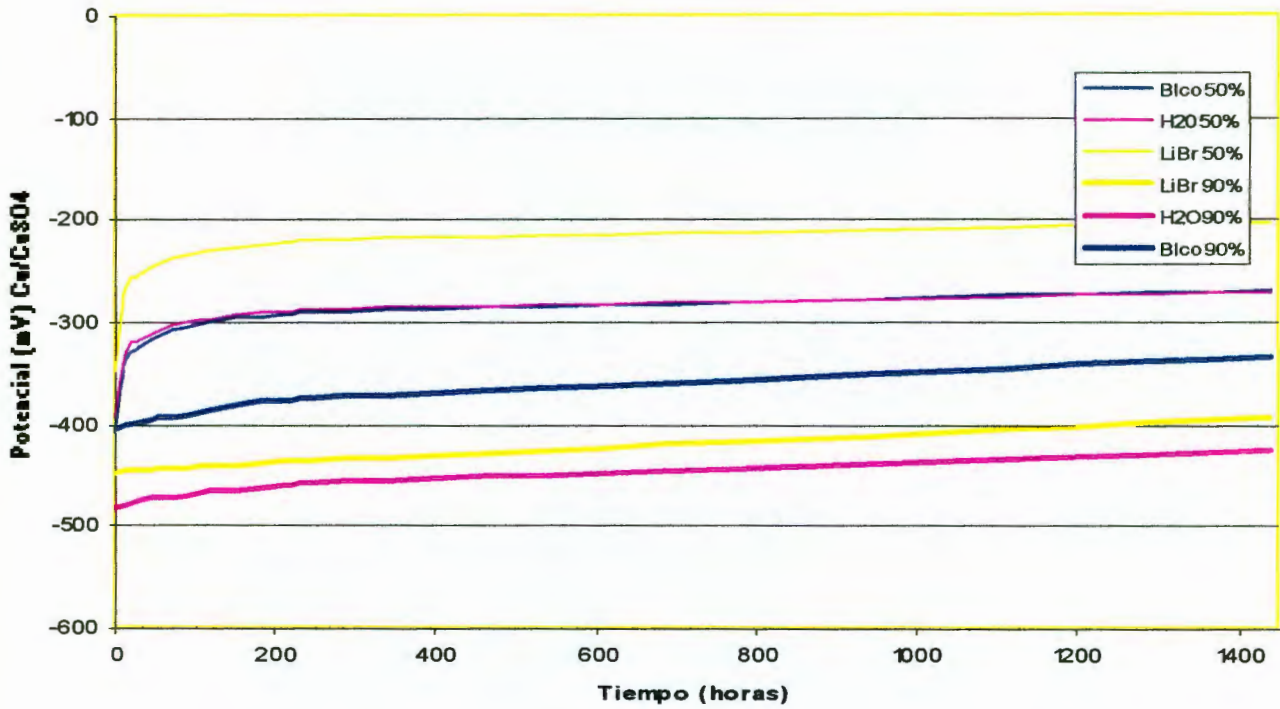


Figura 26. Promedios de las pruebas de decaimiento de la polarización de los especímenes galvánicos como una función del tiempo, 24 días después de la aplicación de la Protección Catódica, para las celdas de 50 y 90% Humedad relativa. Todos los potenciales se miden con referencia al valor de apagado instantáneo.

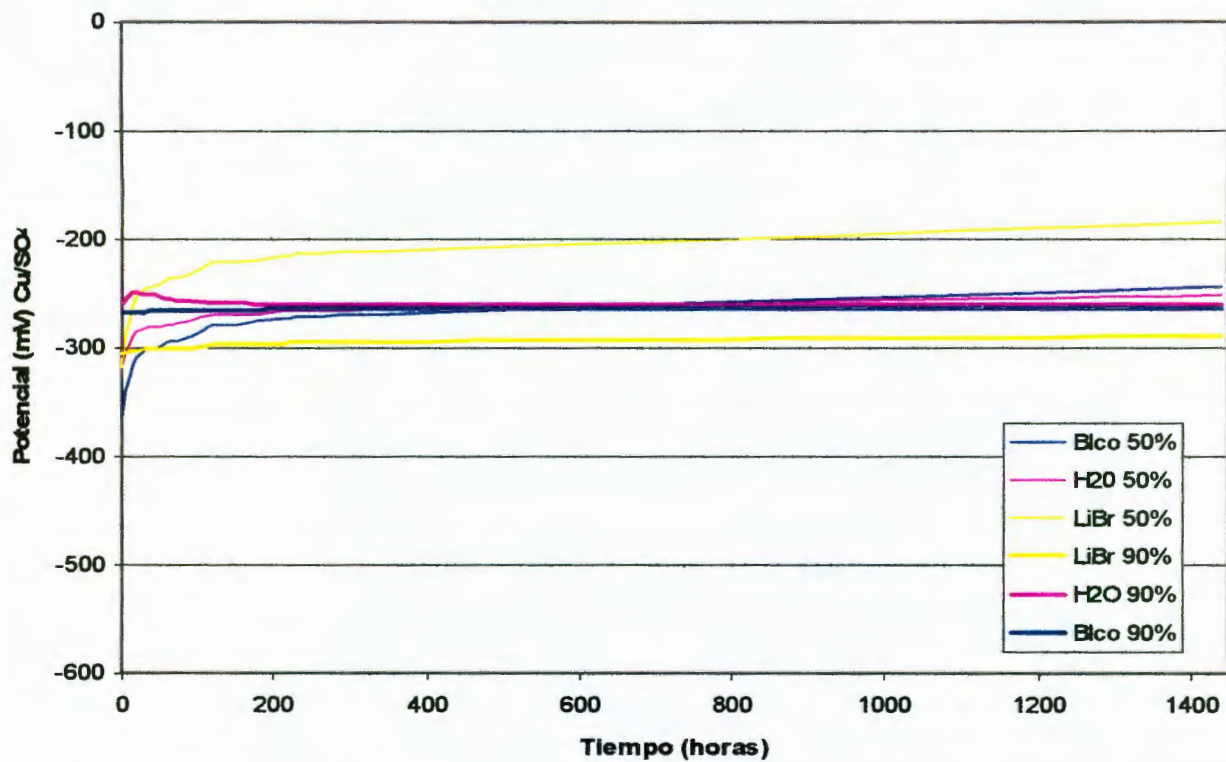


Figura 27. Promedios de las pruebas de decaimiento de la depolarización de los especímenes galvánicos como una función del tiempo, 145 días después de la aplicación de la Protección Catódica, para las celdas de 50 y 90% Humedad relativa. Todos los potenciales se miden con referencia al valor de apagado instantáneo.

IV.2.5 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La interpretación de los diagramas de Impedancia y por consiguiente del modelado mediante circuitos equivalentes requiere de datos de impedancia confiables. Existen limitaciones inherentes al equipo, a efectos de contacto entre electrodos y a problemas con electrodos de referencia, por mencionar algunos. Para validar los datos obtenidos se emplea la Transformada de Kramers-Kronig (Meilun, 1999) (K-K) para evaluar la estabilidad del sistema.

Después de validar los datos de acuerdo a K-K mediante el software Zview (Jonson, 2002), la siguiente etapa en la interpretación de los resultados de Impedancia, es la designación de características individuales de los Diagramas de Nyquist y Bode a la región responsable del sistema, como por ejemplo, el concreto en sí (bulk), las reacciones en los electrodos, capas de productos, etc... FORD et al (1998) establecen en su artículo la tabla que da asignaciones de las características de los resultados de impedancia en función de su capacitancia, dicha tabla es una discriminación entre características de baja capacitancia (bulto) y alta capacitancia (relacionadas con los electrodos) y se reproduce como Tabla 5.

TABLA 5. Valores de capacitancia y sus posibles interpretaciones según Ford et all (1998)

Capacitancia (F)	Fenómeno responsable	Origen	Régimen de frecuencia
10^{-11}	Matriz	Matriz	MHz
10^{-10} a 10^{-8}	Capas de cargas internas	Matriz	KHz – MHz
10^{-7} a 10^{-4}	Capas de productos	Electrodo	mHz – Hz
10^{-4}	Reacciones electroquímicas	Electrodo	mHz

Se obtuvieron las gráficas de Nyquist y Bode para todas y cada una de las probetas en estudio y se analizaron con las características mencionadas en la Tabla 5 como base para el análisis.

La Figura 28 muestra la respuesta de impedancia para la probeta 4, como ejemplo de las probetas de la celda de 50% de humedad relativa, la cual presenta un comportamiento semicircular, indicativo de que el proceso se encuentra controlado por la Resistencia a la Transferencia de carga. Estas curvas representan valores relativamente bajos de R_p , debido a que, bajo polarización catódica, representa la corriente catódica aplicada y no la velocidad de corrosión. No obstante, el semicírculo está deprimido, esto se ha sugerido que se debe a heterogeneidades en la superficie del electrodo (Thompson, 1988). La gráfica presenta, a frecuencias bajas, una vuelta inductiva asociada a la adsorción de especies (Cl en la capa de óxidos).

En la Figura 29 se presenta la comparación de la respuesta de impedancia en función del tiempo de la probeta 4: antes de la adición de LiBr (día 301), el día de la adición de LiBr (día 321) y 37 días después de la adición de LiBr (día 358). El Diagrama de Nyquist muestra que la respuesta del sistema de Protección catódica del par galvánico, es la respuesta del Fe, debido una capa de productos de corrosión (llamados de ahora en adelante capa de óxidos), formada en su superficie. Como puede apreciarse en el Diagrama de Bode Magnitud (Figura 29), la resistencia del sistema disminuye al adicionar el LiBr, pero su efecto es pasajero, ya que después de sólo 30 días, regresa a su estado inicial. El comportamiento de control es deactivación, ya que la frecuencia del ángulo de fase máximo, (Tabla 6), muestra que la frecuencia permanece en valores relativamente altos.

La Tabla 6 presenta los datos de la frecuencia del ángulo de fase máximo de todas las probetas de prueba. Los datos muestran que la frecuencia angular

máxima fue menor para las probetas donde la corrosión fue mayor, que para las probetas donde la corrosión fue menor.

La Figura 30 muestra el diagrama de Nyquist para la probeta 13, de la celda de humedad relativa de 90%. Este sistema está caracterizado por la exhibición de un comportamiento controlado por difusión de oxígeno. El proceso de difusión, modelado por la Impedancia Warburg (W), está representado por una pendiente de ~ 1 en el Diagrama de Nyquist. El comportamiento difusivo también se manifiesta en un decremento en la frecuencia del ángulo de fase máximo, mostrado en la Tabla 6. Si el sistema estuviera funcionando como una protección catódica eficiente, la frecuencia del ángulo de fase máximo debería permanecer en valores altos, cosa que no sucede en las celdas de humedad relativa alta donde el control es difusivo.

TABLA 6. Frecuencia a los que se presenta el ángulo de fase máximo

% Humedad Relativa	Probeta #	Condición de prueba	Frecuencia al Ángulo de fase máximo (Hz)
50	1	Blanco	0,19
	2	H ₂ O	0,19
	3	H ₂ O	0,19
	4	LiBr	0,007
	5	LiBr	0,001
	6	Blanco	0,10
90	13	LiBr	0,001
	14	H ₂ O	0,001
	15	Blanco	0,001
	16	Blanco	0,001
	17	H ₂ O	0,001
	18	LiBr	0,001
50	8*	LiBr	0,001
	9*	LiBr	0,001
	10*	LiBr	0,001

* Probetas agrietadas

La Figura 31 muestra la comparación entre las respuestas del sistema antes de la adición de LiBr (Día 302), el día de la adición de LiBr y 30 días después de la adición de LiBr (Día 358). Dichas gráficas sugieren que el sistema está parcialmente controlado por la resistencia a la transferencia de carga a altas frecuencias y una impedancia de Warburg de pendiente > -1 a bajas frecuencias, lo que sugiere que hubo alguna corrosión localizada responsable del comportamiento difusivo observado.

Al comparar las respuestas de las probetas de las celdas de humedad relativa de 50 y 90%, Figura 32, se puede observar que al aumentar la Humedad Relativa, la Impedancia disminuye y por lo tanto la velocidad de corrosión aumenta, esto es fácilmente comprobable porque en general la Impedancia de las probetas de la celda de 90% de Humedad relativa (probeta 13), se mantiene por debajo de 100Ω y sólo aparece una constante de tiempo a frecuencias bajas. En la Figura 33 se muestran los Diagramas de Bode con la misma comparación de las probetas de las celdas de humedad relativa del 50 y 90% y puede comprobarse que la impedancia disminuye tres órdenes de magnitud al aumentar la humedad relativa y por lo tanto la velocidad de corrosión aumenta en las probetas de la celda de 90% de humedad relativa.

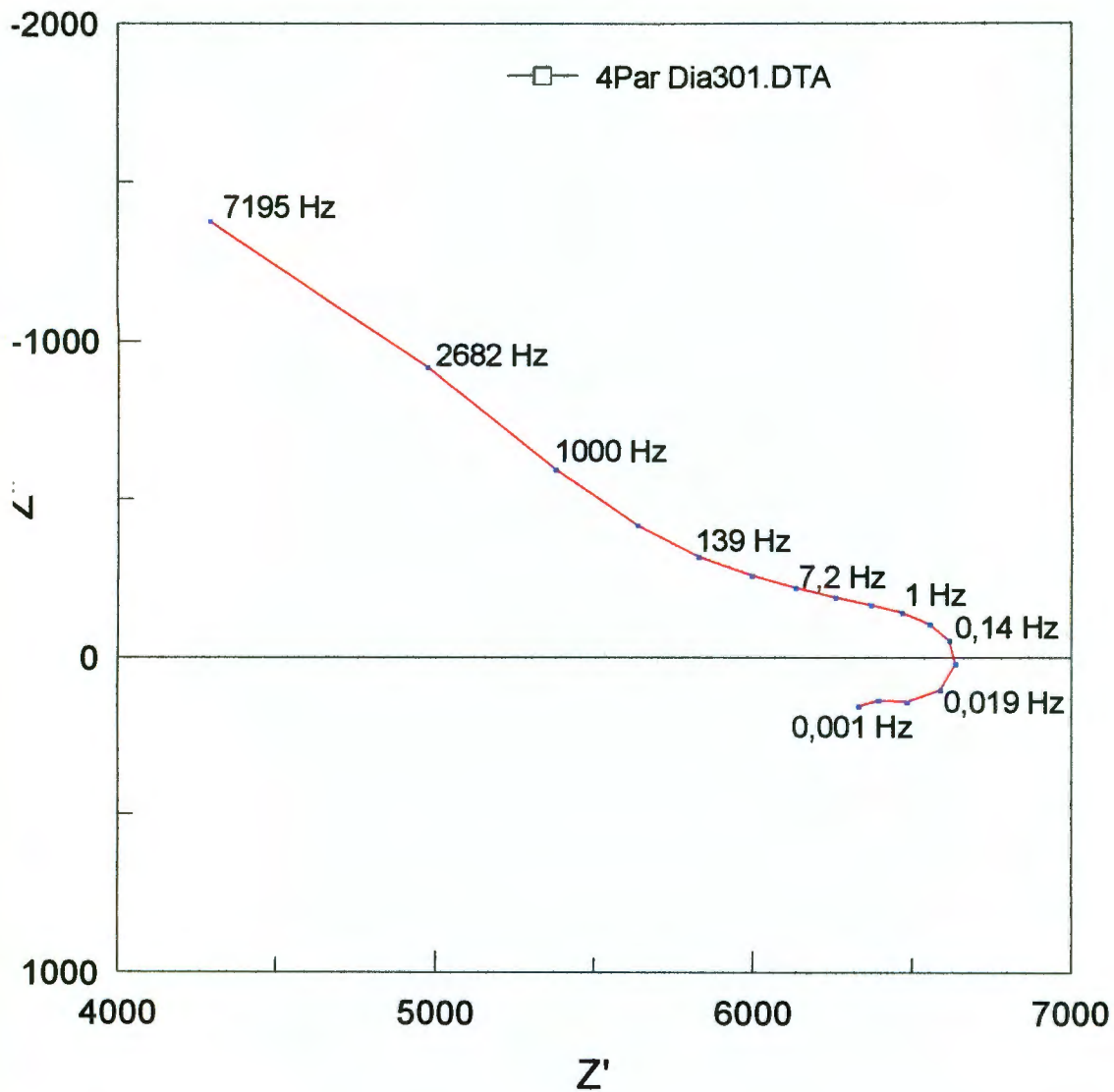
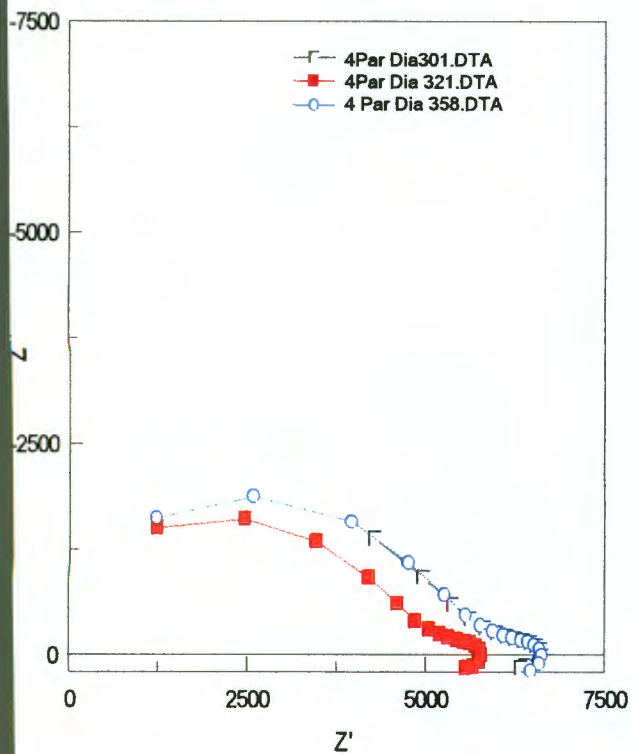
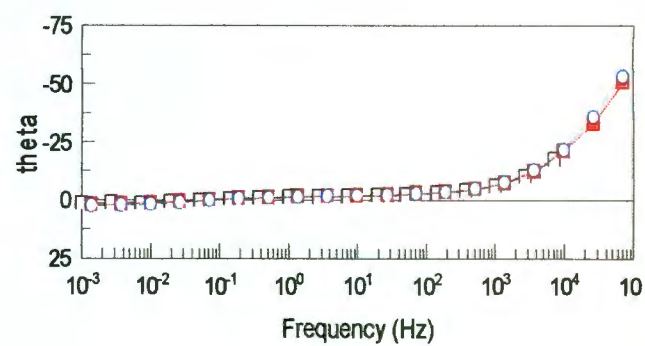
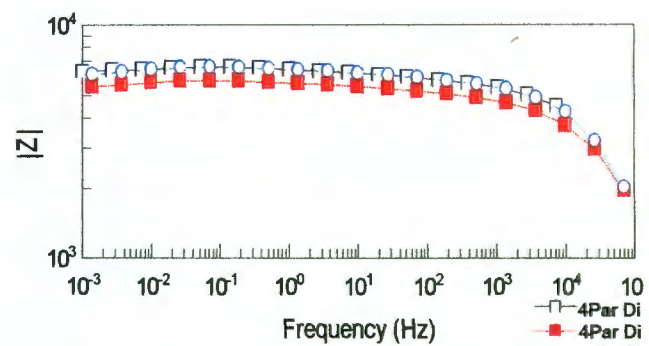


Figura 28. Diagrama de Nyquist para la probeta 4 de la celda de Humedad Relativa de 50% antes de la adición de LiBr.

Nota: Los ejes no son simétricos para observar más fácilmente las frecuencias características.



a)



b)

Figura 29. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para la probeta 4. Día 301: Protección Catódica sin LiBr, Día 321: Adición de LiBr, Día 358: Pérdida de efecto de LiBr. Celda de de 50% de Humedad relativa

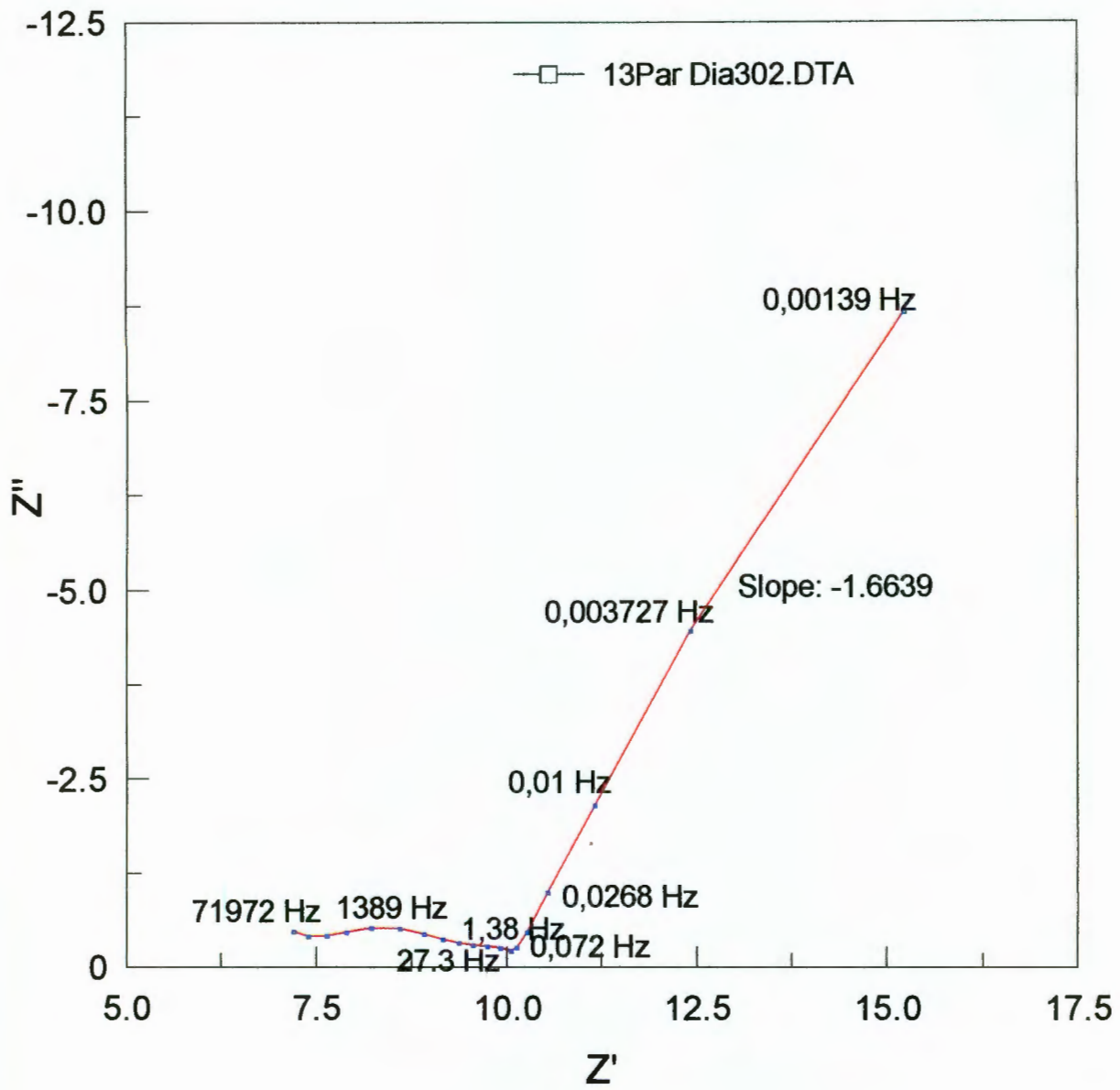


Figura 30. Diagrama de Nyquist para la probeta 13 de la celda de Humedad Relativa de 90% antes de la adición de LiBr

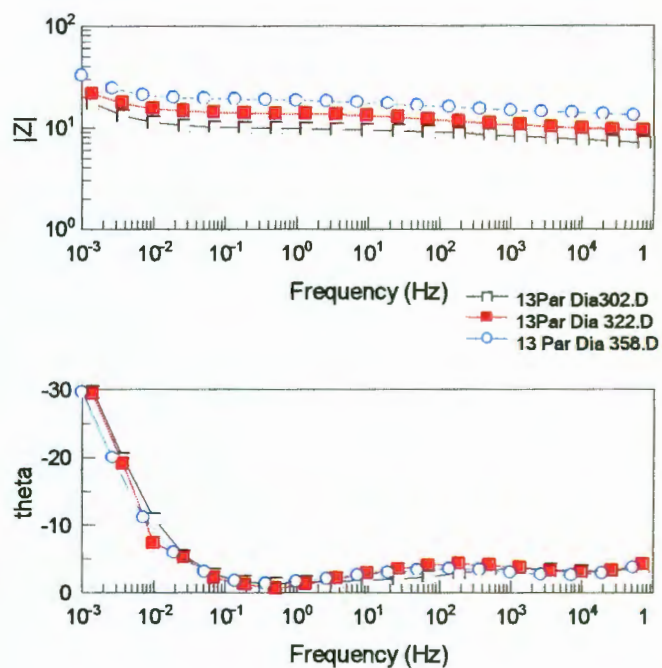
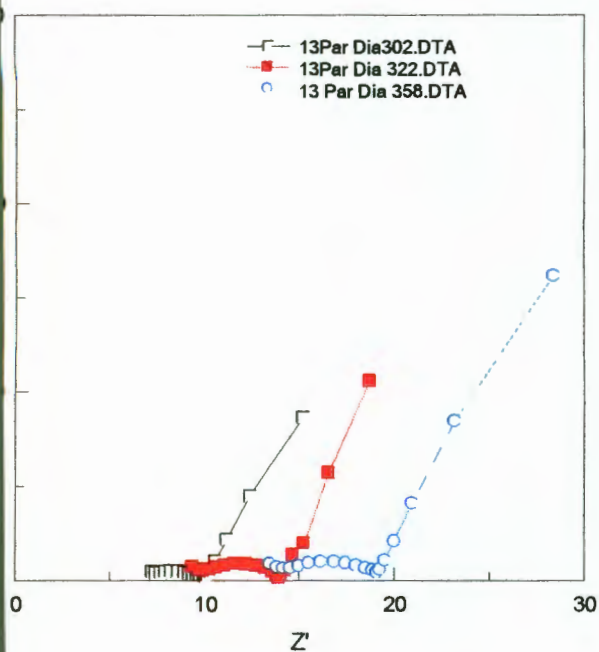


Figura 31. Diagramas de Nyquist y Bode para la probeta 13. Día 302: Protección Catódica sin LiBr, Día 322: Adición de LiBr, Día 358. Celda de Humedad relativa de 90%

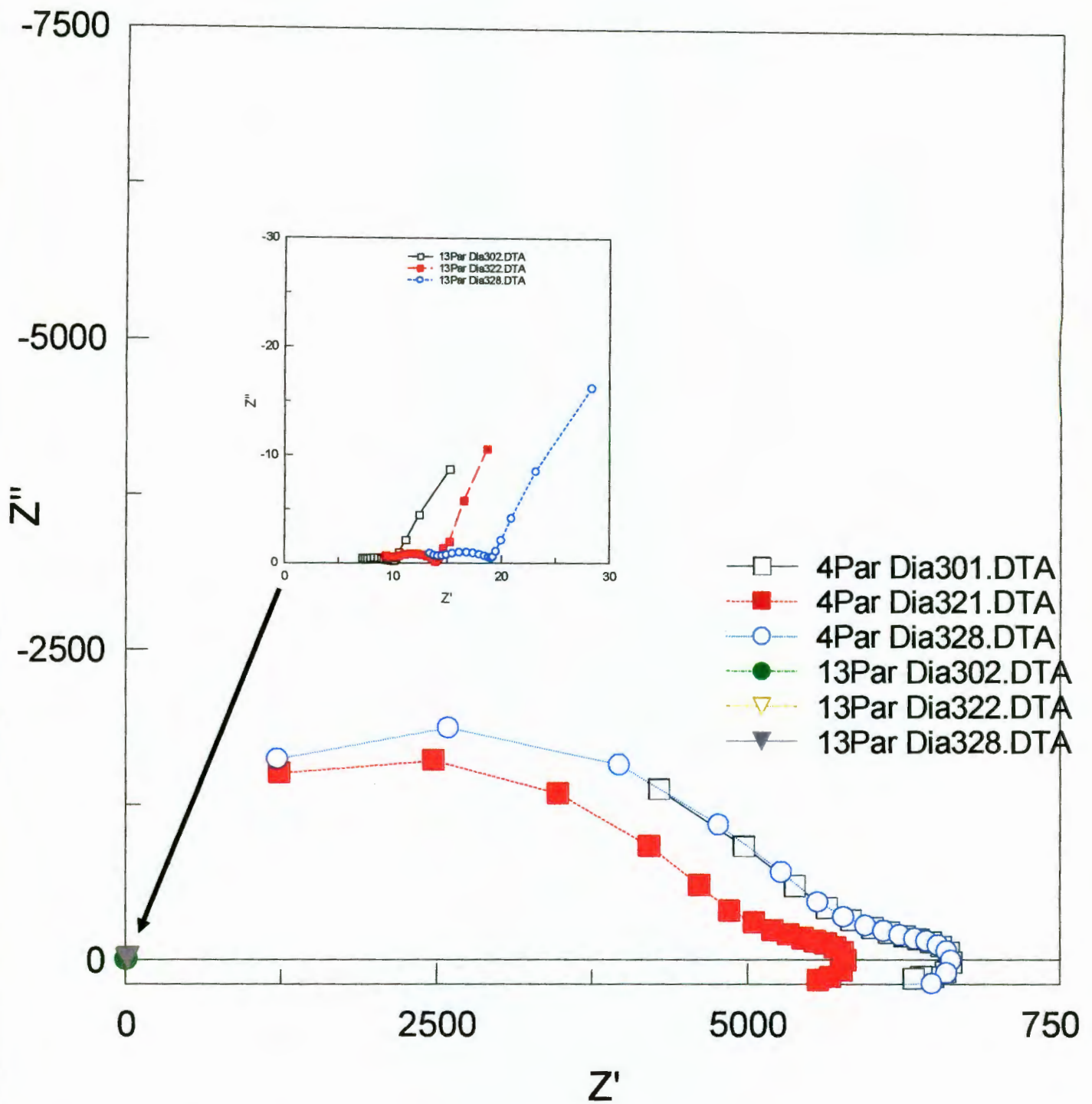


Figura 32. Comparación de los Diagramas de Nyquist para las probetas a las que se les adicionó LiBr en las celdas de Humedad Relativa de 50 y 90%. El inserto muestra la magnitud de las Impedancias de las probetas de la celda de 90% Humedad relativa

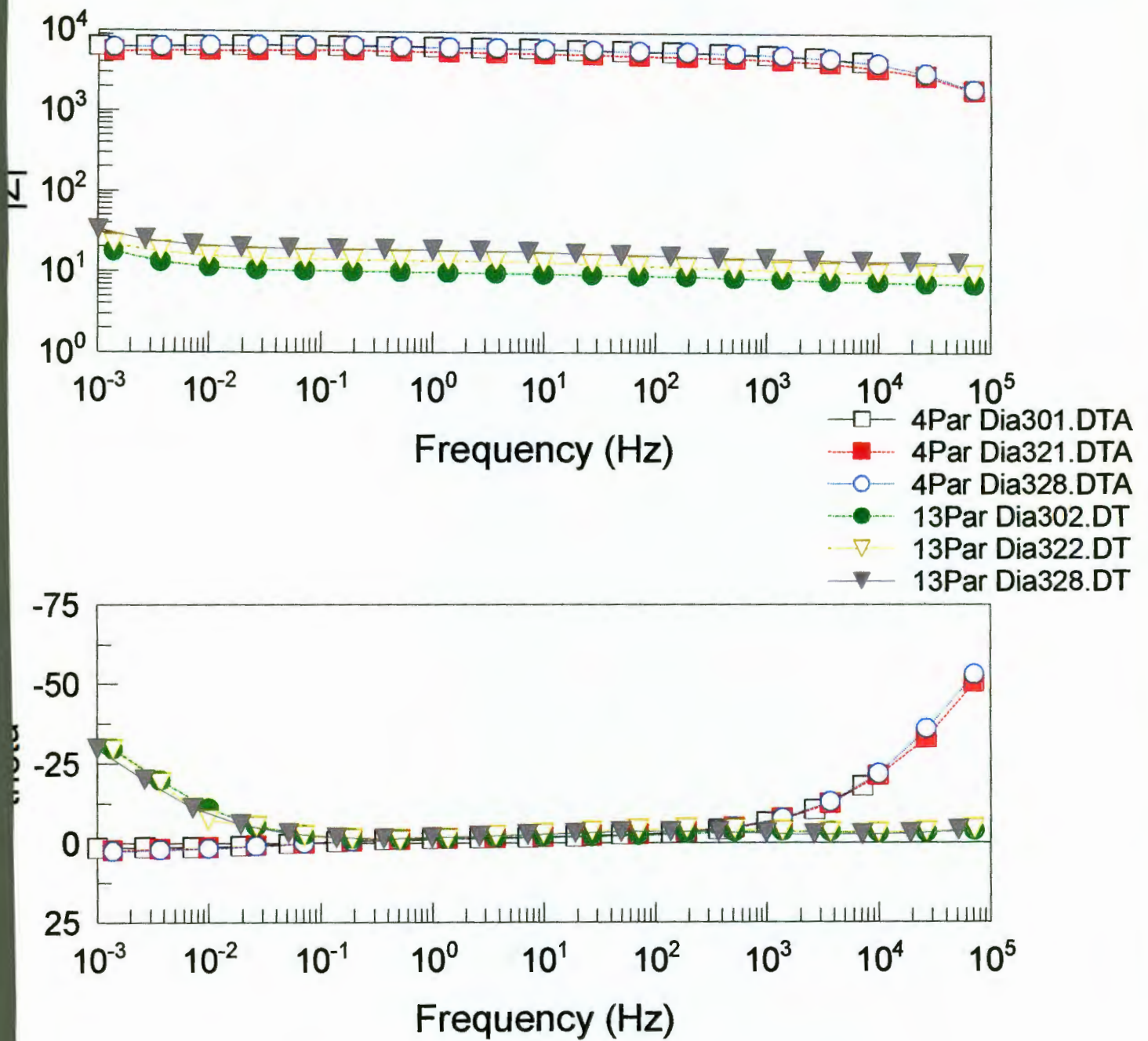


Figura 33. Comparación de los Diagramas de Bode para las probetas a las que se les adicionó LiBr en las celdas de Humedad Relativa de 50 y 90%.

En resumen, se propuso como hipótesis usar LiBr debido a que es una sustancia muy higroscópica y que por lo tanto podría retener el agua debida a la humedad relativa presente cuando ésta fuera baja. Sin embargo, el comportamiento ha sido totalmente lo contrario a lo esperado y si bien se incrementa la corriente para valores de humedad relativa de 50%, éste es del mismo orden de magnitud que utilizando únicamente H₂O, en cambio, para las probetas de las celdas relativas de 90%, los valores de la corriente sufrieron un incremento que llega a multiplicar la eficiencia 5 veces aproximadamente. Una posible explicación a éste comportamiento es que el circuito equivalente del Sistema de Protección Catódica corresponde a un circuito en serie como el de la Figura 34. Aplicando la Ley de Ohm, ecuación [16]:

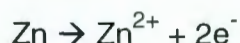
$$I = \frac{\Delta E}{R} \quad [16]$$

$$I = \frac{\Delta E}{\Sigma R_{Zn} + R_{Fe} + R_{concreto}} \quad [17]$$

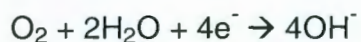
La corriente que circula por el sistema, suponiendo constante el cambio de potencial de la pila (Fe-Zn), depende de la resistencia del circuito. De las resistencias participantes en el circuito (Ecuación [17]), la debida al concreto es la que debería verse afectada por la humedad relativa, como puede comprobarse en la Tabla 7. Con base en los resultados obtenidos, parece existir evidencia experimental de que la resistencia del concreto debe disminuir a partir de un valor umbral para que aumente significativamente la corriente, lo cual sólo se manifiesta para las condiciones de humedad relativa de 90%. Estos resultados obligarían a revisar la hipótesis inicialmente propuesta. La Figura 29 muestra que el sistema ya era muy resistivo aún antes de la adición de LiBr y que éste LiBr no ejerce ningún efecto importante, aunque debido al LiBr, disminuye la impedancia de $\sim 6 \times 10^{-3} \Omega$ a $\sim 5 \times 10^{-3} \Omega$.

A humedades relativas de 90%, el Diagrama de Bode, Figura 33, presenta valores de impedancia sensiblemente menores, 2 órdenes de magnitud, sin embargo en este caso la impedancia del sistema sin LiBr es de 10Ω , valor que se incrementa al doble en presencia de LiBr. Pero como puede verse en el Diagrama de Nyquist, a frecuencias bajas aparece la posible presencia de un proceso de difusión debido a la red de oxígeno en la interfase concreto-acero. Este proceso difusional sería el controlante de la velocidad global del proceso, dando lugar a un aumento en la Resistencia a la Transferencia de carga (R_{tc}) para la reacción de reducción del oxígeno. De acuerdo con esto, el efecto del LiBr se ve minimizado bajo el efecto del oxígeno ya que la impedancia seguirá aumentando con el tiempo.

El circuito que corresponde al modelo físico del par galvánico bajo condiciones de protección catódica se muestra en la Figura 34. Este modelo supone un proceso de disolución para el ánodo de Zn según la reacción



y un proceso de reducción sobre el cátodo de Fe debido a la reducción de oxígeno según la reacción



Según éste modelo, el diagrama de Impedancia debería presentar "idealmente" información sobre tres procesos; a) Una resistencia a la transferencia de carga para activación del Zn, el cual se representa con un par RC, b) Activación para la reducción del oxígeno, representado con un par RC y c) el proceso de difusión del oxígeno, representado por un elemento Warburg W, este proceso, al ser el más lento, aparecerá a las frecuencias más bajas. Este circuito propuesto se comprobó experimentalmente y se muestra en la Figura 34.

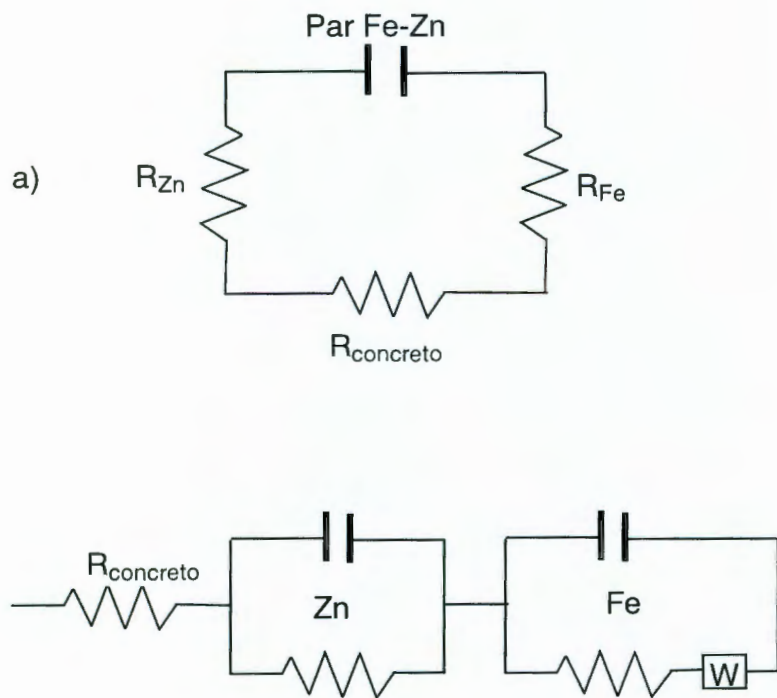


Figura 34. a) Circuito Físico del sistema de protección catódica estudiado b) Circuito equivalente propuesto para el sistema de Protección Catódica

Las Figuras 35 y 36 muestran la respuesta de la simulación del circuito equivalente propuesto que fue empleado para ajustar los datos experimentales. Modelos similares han sido propuestos por otros autores basados en datos de impedancia para acero en concreto como se describió en la sección II.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. La Tabla 7 muestra los resultados numéricos de la simulación del circuito equivalente propuesto para todas las condiciones de prueba.

TABLA 7. Resultados numéricos del circuito eléctrico equivalente propuesto.

H.R	Probeta	R_s (Ω)	R_{Fe} (Ω)	C_{Fe} (F)	C_{Zn} (F)	R_{Zn} (Ω)	W
50%	1Par Día 301	4103,0	543,0	-8,4 E-6	4,5 E-9	3353,0	12,9
	1Par Día 321	876,7	1003,0	-1,7 E-6	1,1 E-9	5539,0	89,0
	1Par Día 358	858,0	1112,0	-1,5 E-6	1,0 E-9	6141,0	107,9
	2Par Día 301	4131,0	564,9	-1,4 E-5	9,3 E-9	3094,0	24,3
	2Par Día 321	928,3	888,8	-1,5 E-6	1,0 E-9	5338,0	-156,0
	2Par Día 357	945,2	1068,0	-1,4 E-6	9,6 E-10	6238,0	-56,0
	4Par Día 301	3215,0	535,8	-1,8 E-5	1,2 E-8	2634,0	89,3
	4Par Día 321	670,5	742,4	-1,9 E-6	1,5 E-9	4013,0	212,3
	4Par Día 358	680,8	843,9	-1,8 E-6	1,4 E-9	4684,0	243,3
90%	13Par Día 302	7,1	1,0	1,2 E-5	3,6 E-4	1,2	6,1
	13Par Día 322	9,4	1,4	1,6 E-5	5,6 E-4	2,1	80,5
	13Par Día 358	13,2	1,6	7,2 E-6	3,7 E-4	1,9	17,5
	14Par Día 302	14,8	2,6	3,1 E-5	1,3 E-3	2,4	26,1
	14Par Día 322	11,1	1,2	1,0 E-5	2,7 E-3	1,4	-17,7
	14Par Día 357	12,6	1,4	1,3 E-5	2,9 E-3	1,6	-106,5
	15Par Día 301	5,0	0,3	2,8 E-4	8,3 E-2	0,3	6,58
	15Par Día 321	7,5	0,5	2,2 E-5	3,2 E-3	0,05	13,5
	15Par Día 358	10,4	1,7	3,6 E-5	1,8 E-3	2,0	291,3

En donde:

R_s = Resistencia de la solución
 R_{Fe} = Resistencia del fierro
 R_{Zn} = Resistencia del zinc

C_{Fe} = Capacitancia del fierro
 C_{Zn} = Capacitancia del zinc
W = Coeficiente de Warburg

Como puede verse en la Tabla 7, en las probetas de la celda de 50% HR, el LiBr en el Zn disminuye su resistencia a la polarización, lo que favorece el proceso de oxidación. Al comparar las probetas de ambas celdas, se ve claramente que el efecto de la adición de LiBr es más importante para las probetas de baja HR, ya que este efecto se disuelve a altas HR.

En las probetas de baja humedad relativa el efecto de la adición de LiBr, aumenta el valor del elemento Warburg, lo que facilita la difusión que da lugar a la reducción del oxígeno sobre el hierro.

En las probetas de alta humedad relativa, al estar saturados los poros, el proceso ya no está controlado por la difusión, debido a que los poros saturados no permiten el libre acceso del oxígeno.

No es posible discutir la influencia que tiene el efecto de la adición de agua porque la determinación de los parámetros del circuito eléctrico equivalente arroja valores negativos, los que son difícil de interpretar coherentemente.

En las probetas del 50% de HR se observa que los valores de la capacitancia son del mismo orden y corresponden a los valores típicos de un proceso activacional, las resistencias a la polarización se mantienen siempre arriba para las humedades relativas bajas, o sea que el proceso activacional para las probetas de la celda de 90% se ve claramente favorecido.

Con respecto al Zn, los valores de resistencia a la polarización son menores al aumentar la HR y los valores de capacitancia son mayores para las probetas de 90% HR debido a que los productos de corrosión formados son tipo hidróxidos.

Dado que la capacitancia es aproximadamente igual a la permitividad, (ecuación 18) si las condiciones geométricas se mantienen constantes, los valores de la capacitancia para las probetas de 90% de HR pueden explicarse por la formación de los productos de corrosión de naturaleza acuosa, mientras que los valores para las probetas de la celda de 50% HR son 1000 veces más pequeños, lo que podría explicarse posiblemente debido a que por la baja humedad los productos de corrosión son del tipo gel y por lo tanto de valores bajos de permitividad.

$$\frac{C}{A} = \epsilon \epsilon^* \frac{l}{D} \quad [18]$$

en donde:

C = Capacitancia

A = Área

ϵ = Permitividad del vacío

ϵ^* = Permitividad absoluta

La resistencia de la solución es de 2-3 órdenes de magnitud mayor para las probetas de las celdas de humedad relativa baja, lo que significa que será más difícil la conducción de corriente en estas probetas. La diferencia de la capacitancia del hierro de las probetas de la celda del 50% de humedad relativa, comparada con el de la celda de 90% de humedad relativa es de por lo menos de 5 órdenes de magnitud, lo que significa que en las probetas del 50% de humedad relativa, esta capacitancia se debe a la formación de capas de productos de corrosión que forman la doble capa, mientras que en las probetas de la celda de 90% se deben a reacciones electroquímicas.

La capacitancia del zinc de las probetas de la celda de 50% de humedad relativa es negativa, lo que refleja la presencia de una componente inductiva (también denominada pseudocapacitiva).

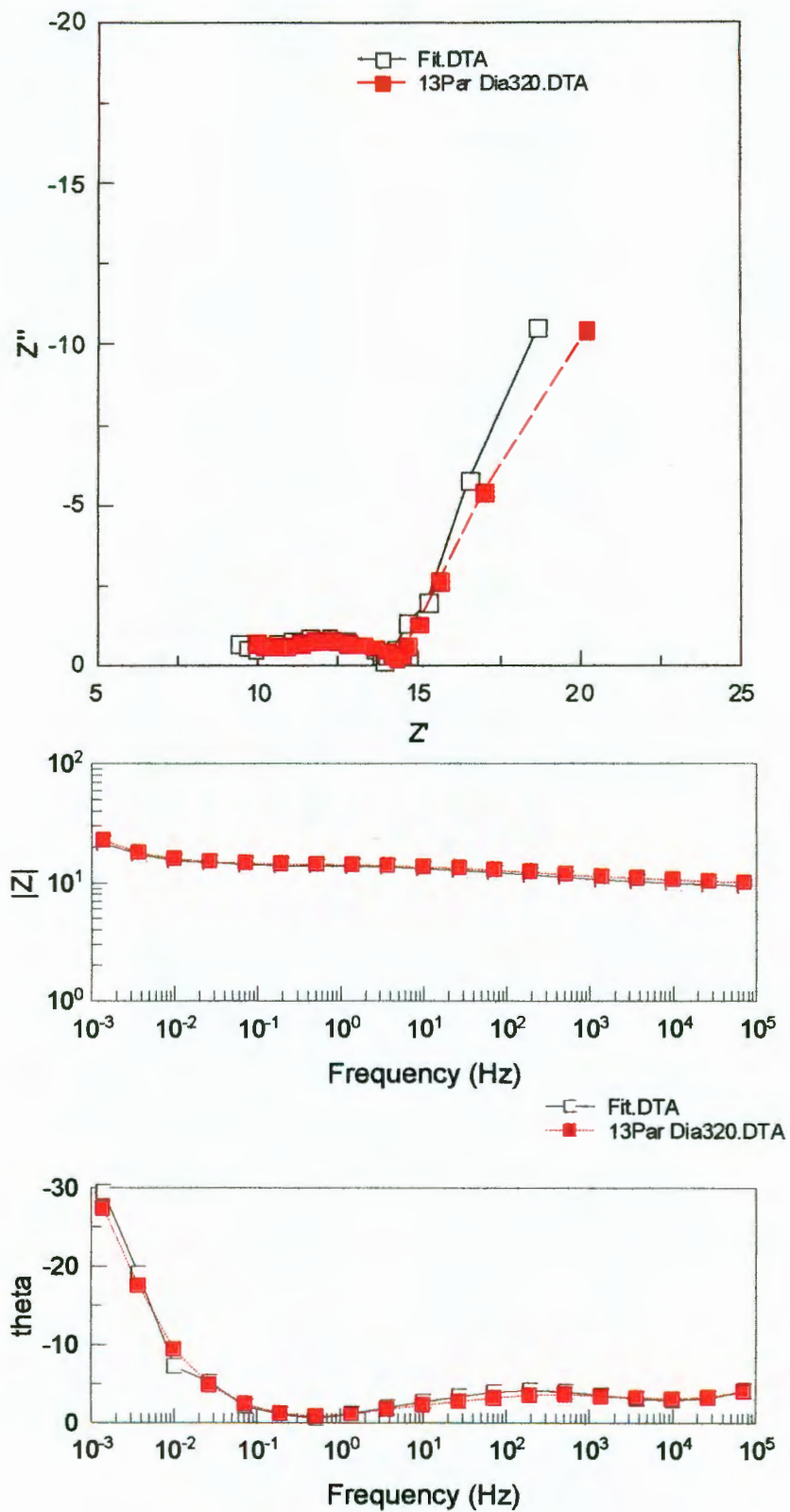


Figura 35. Respuesta de la simulación del circuito equivalente propuesto para las probetas de la celda de 50% de humedad relativa.

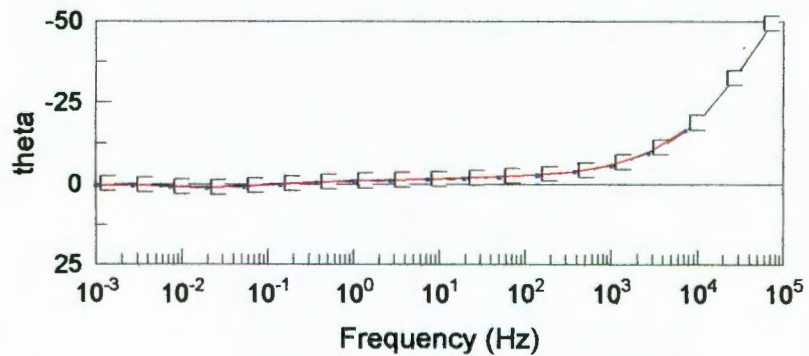
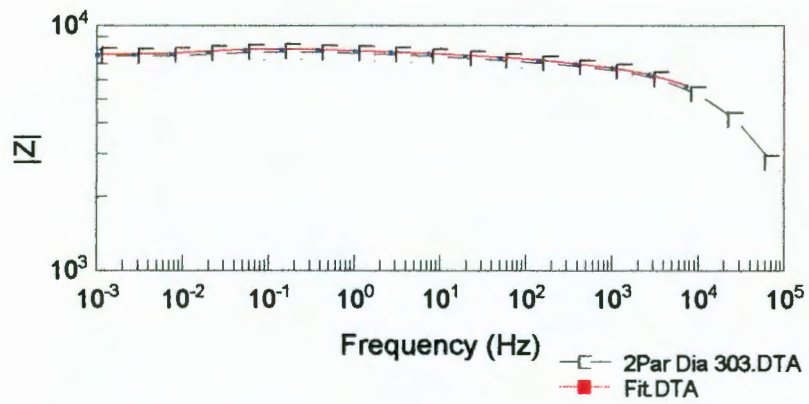
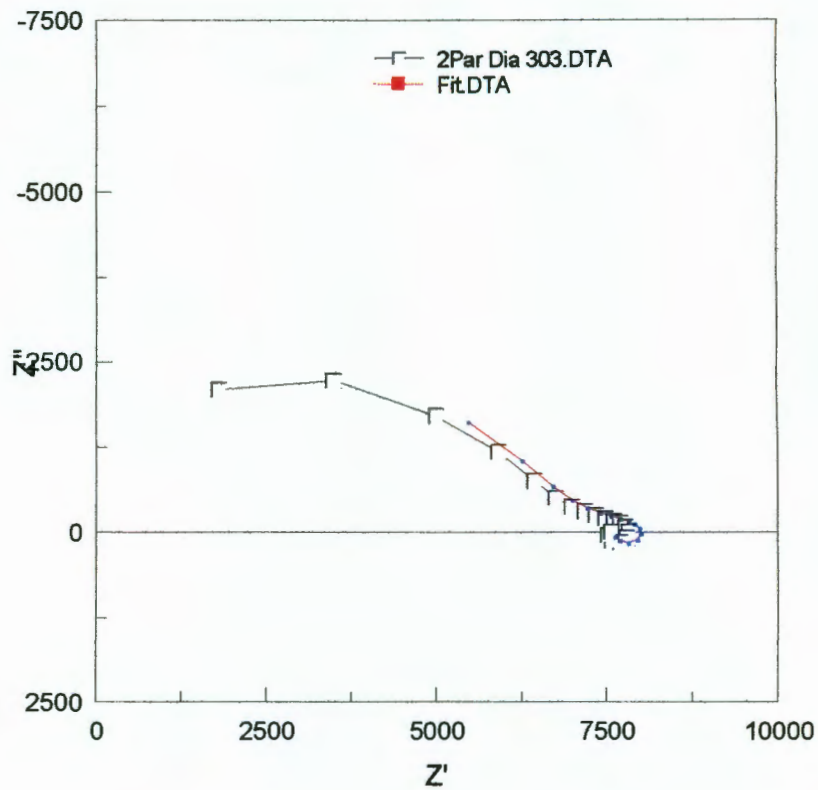


Figura 36. Respuesta de la simulación del circuito equivalente propuesto para las probetas de la celda de 90% de humedad relativa.

IV.3.6 Microestructura

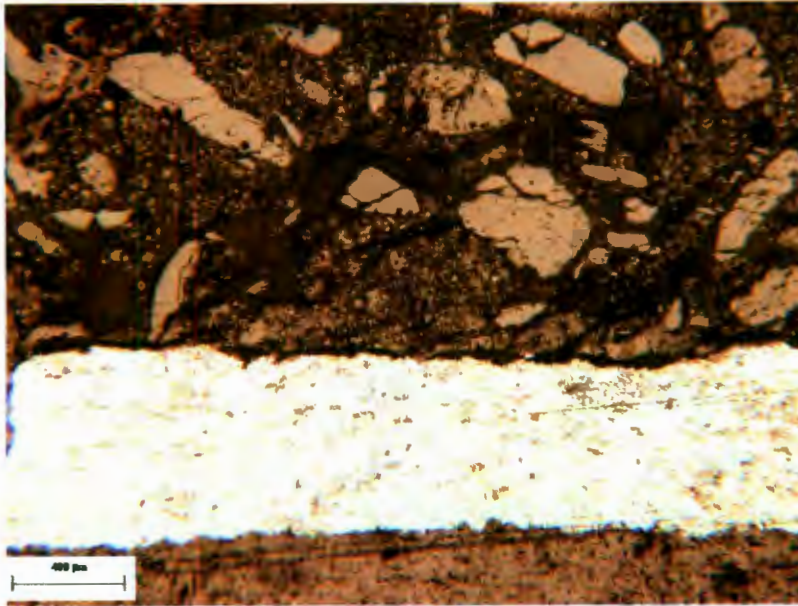
La Figura 37 muestra cortes transversales de la interfase zinc-concreto después de 5 años en las celdas de 50 % de humedad relativa. Se pueden distinguir en la Figura 37a) la pasta del cemento y los agregados y como el Zn depositado sigue el contorno de la superficie del concreto. La capa termorociada fue aproximadamente de 600 μm de espesor. En la Figura 367) las regiones oscuras son porosidades resultantes del impacto y de la solidificación de gotas sucesivas sobre la superficie del concreto.

IV.3.7 Carbonatación

La Figura 38 muestra probetas representativas del análisis de carbonatación realizado con fenolftaleína como indicador, para las celdas de 50% y 90% de humedad relativa, respectivamente. El total de las pruebas de carbonatación de las probetas se muestran en el apéndice.

AL finalizar el trabajo experimental, se rompieron las probetas para hacerse pruebas de carbonatación y se pudo comprobar que las probetas sometidas a bajos niveles de HR presentaban altos perfiles de carbonatación, los cuales, en algunos casos llegaban hasta la varilla. Para las probetas sometidas a HR de 90% estos perfiles eran menores (1,5 cm) como era de esperar. Es difícil analizar la posible causa de la carbonatación de las probetas, ya que estas estuvieron expuestas en cámaras de humectación cerradas, pero cabría esperar que la carbonatación esperada proviniera de la atmósfera.

a)



} Zn

b)

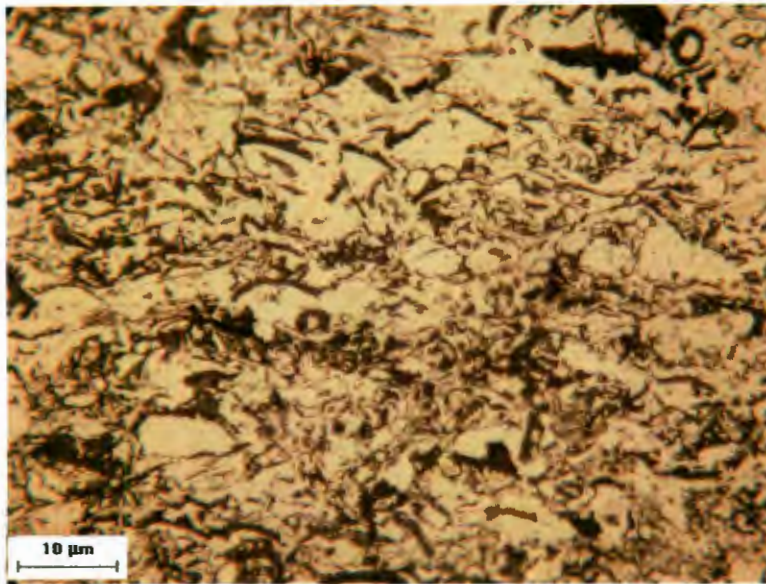
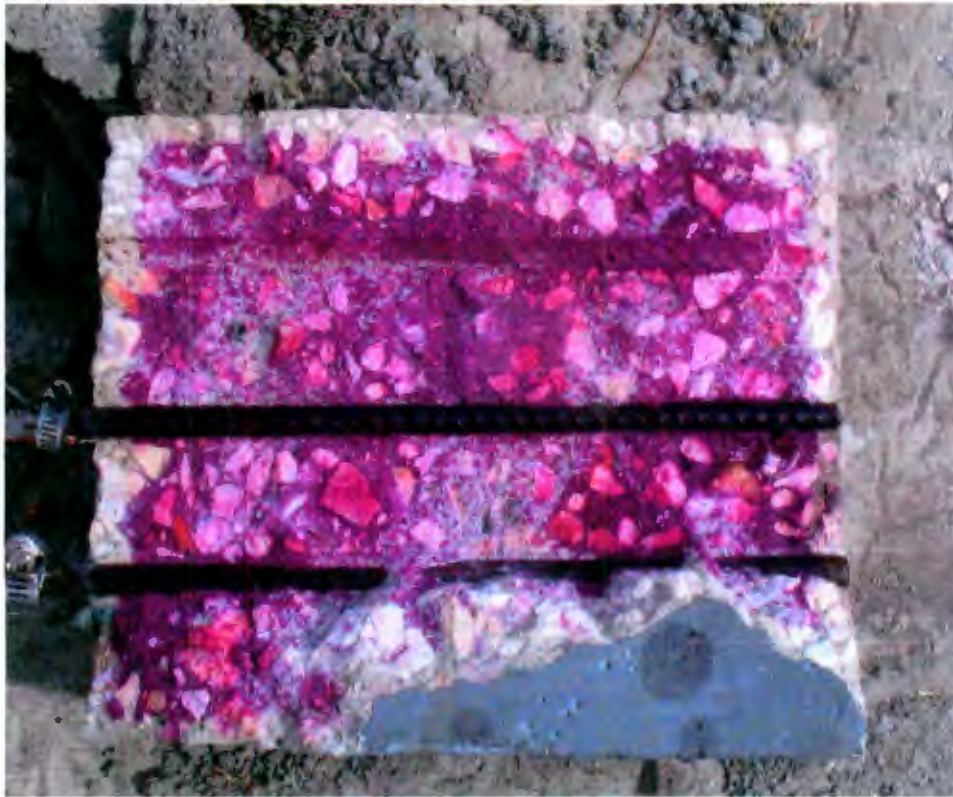


Figura 37. Metalografía de la interfase ánodo de zinc-concreto, 5 años después del termorociado, Celda de 50% Humedad relativa. a) Vista de el concreto y el Zn termorociado. El campo mostrado es de 1400 μm b) Detalle de la microesructura del Zn.

a)



b)



Figura 38. Probetas representativas del proceso de carbonatación en las celdas de a) 50% y b) 90% de humedad relativa.

CONCLUSIONES

1. Un objetivo de este estudio fue el establecer un modelo electroquímico mediante un circuito eléctrico equivalente para el sistema de protección catódica por ánodos galvánicos optimizados con la sal higroscópica Bromuro de Litio. La validez del modelo propuesto fue verificada al comparar los resultados de las mediciones de impedancia electroquímica con el circuito eléctrico propuesto y que se presenta en la Figura 33. En todos los casos, el modelo coincide con la condición del acero
2. El mecanismo de protección catódica mediante zinc termorociado en concreto reforzado fue, del tipo activacional, tanto para humedades relativas bajas como para humedades relativas altas. Sin embargo y como queda de manifiesto en la Tabla 7, está presente un marcado efecto de polarización ohmica para el caso de la condición de baja humedad relativa.
3. El efecto de la Humedad Relativa resultó ser de mayor influencia que el del Bromuro de Litio (LiBr), en la eficiencia del Sistema de Protección Catódica. Esto puede apreciarse en la Figura 17 en donde se comparan las probetas que sólo estuvieron expuestas al sistema de protección catódica sin adicionarle ningún humectante (blanco) y las probetas a las que se les adicionó LiBr, tanto las de la celdas de 50% como las de la celda de 90% de humedad relativa.
4. El uso de un sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio de zinc termorociado requiere de mojados periódicos para su uso en sistemas con humedades relativas bajas.
5. El Bromuro de Litio incrementa considerablemente el transporte de corriente en el sistema de Protección Catódica por ánodos de sacrificio de zinc termorociado. Este aumento es de 5 veces para el día de la aplicación y va disminuyendo conforme pasa el tiempo hasta llegar a condiciones similares a las que se tenían antes de la

aplicación de Bromuro de Litio en un período de aproximadamente 30 días.

6. La técnica de EIS, presenta restricciones serias para el estudio de sistemas muy resistivos y/o de baja humedad relativa debido a la dificultad para obtener datos confiables
7. El ensayo de envejecimiento acelerado electroquímico se considera muy promisorio para el deterioro controlado de probetas, sin embargo requiere de mayor experimentación para poder establecer claramente los parámetros de prueba y así obtener los resultados deseados.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

El envejecimiento electroquímico de probetas resultó ser un método eficiente de deterioro por corrosión, sin embargo, dada la dependencia del transporte de corriente en función de la humedad relativa, se requiere estudiar el efecto que tendría la densidad de corriente a diferentes humedades relativas, para obtener el grado de deterioro deseado.

Se sugiere estudiar alguna aleación de Zn para evitar en lo posible la autopasivación, se tiene referencia de una aleación Zn-Al-In desarrollada en Venezuela, que parece ser muy prometedora.

En varios artículos de referencia y en el proyecto aquí descrito, se mencionan problemas con las conexiones de los cables de las probetas, por lo que se recomienda monitorear periódicamente las conexiones y emplear aislantes de ajuste térmico para mantenerlas libre de deterioro por corrosión.

LITERATURA CITADA

Aguilar, L.C. 1997. "Evaluación de la corrosividad del tipo de exposición sobre el acero de refuerzo embebido en concreto mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica". Tesis. Universidad Autónoma de Campeche. MÉXICO

American Society for testing and materials. ASTM C 29-97 "Test method for bulk density and voids in aggregate". 2001 annual book of ASTM standards, Volume 04.02. pp.1-4. EUA.

American Society for testing and materials. ASTM C 117-95 "Test method for material finer than 75 μ m (no. 200) sieve in mineral aggregates". 2001 annual book of ASTM standards, Volume 04.02. pp. 54-56. EUA.

American Society for testing and materials. ASTM C 126-98 "Test method for surface moisture in fine aggregate". 2001 annual book of ASTM standards, Volume 04.02. pp. 29-31. EUA.

American Society for testing and materials. ASTM C 127-88(2001)"Test method for specific gravity and absorption of coarse aggregates". 2001 annual book of ASTM standards, Volume 04.02. pp. 64-68. EUA.

American Society for testing and materials. ASTM C 128-88(2001)"Test method for specific gravity and absorption of fine aggregate". 2001 annual book of ASTM standards, Volume 04.02. pp. 69-73. EUA.

American Society for testing and materials. ASTM C 131-96 "Test method for resistance to degradation of small-size coarse aggregate by abrasion and impact in the Los Angeles Machine". 2001 annual book of ASTM standards, Volume 04.02. pp. 74-77. EUA.

American Society for testing and materials. ASTM C 136-96a. "Test method for sieve analysis of fine and coarse aggregates". 2001 annual book of ASTM standards, Volume 04.02. pp. 78-81. EUA.

American Society for testing and materials. ASTM C 138-00. "Test method for density, yield, and air content of concrete". 2001 annual book of ASTM standards, Volume 04.02. pp. 83-86. EUA.

American Society for testing and materials. ASTM C 192-00. "Practice for making and curing concrete test specimens in the laboratory". 2001 annual book of ASTM standards, Volume 04.02. pp. 120-127. EUA.

Andrade, C., Soler, L., Alonso, C., Nóvoa, X. and Keddám, M. 1995. "The importance of geometrical considerations in the measurements of steel corrosion in concrete by means of AC impedance". Corrosion Science, Vol. 37, No. 12, pp. 2013-2023. EUA.

"Assessment of Physical condition of concrete bridge components." Julio 1998. US Department of Transportation, FHWA. EUA.

Apostolos, J.A., Parks, D.M. & Carello, R.A., Marzo 1987. "Cathodic Protection using Metallized Zinc", Corrosion 1987, artículo No. 137, San Francisco, Ca. EUA.

Ávila, J., Cano, U., Flores, J.M. 1994. "Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete". Corrosion 50 No. 11, pp. 879-885. EUA.

Avila, J. y Genescá, J., 2002. "Más allá de la herrumbre I: La lucha contra la corrosión", 3a. Edición. FCE-SEP-CONACYT Colección: La Ciencia desde México # 99. MÉXICO.

Avila, J. y Genescá, J., 2003. "Más allá de la herrumbre II: La lucha contra la corrosión", 3a. Edición. FCE-SEP-CONACYT Colección: La Ciencia desde México # 79. MÉXICO.

Avila, J. y Genescá, J., 1986. "Más allá de la herrumbre II: La lucha contra la corrosión", 1a. Edición. FCE-SEP-CONACYT Colección: La Ciencia desde México # 79. MÉXICO.

Bennett, J.E. & Firlotte, C. 1996. "A Zinc/Hidrogel System for Cathodic Protection of Reinforced Concrete Structures", Corrosion/96, paper No. 316, Denver Co. EUA.

Bertolini, L., Gastaldi, M., Pedferri, M., Resaelli, E. 2002 "Prevention of steel corrosion in concrete exposed to seawater with submerged sacrificial anodes" Corrosion Science 44 pp. 1497-1513. UK.

Board Agency Announcement (BAA), Federal Highway Administration, RFP No. DTFH61-92-R-00079. EUA.

Brousseau R., Baldock, B., Pye G. & Ping Gu. Septiembre 1996. "Sacrificial Cathodic protection of a concrete overpass using metallized zinc. Materials Performance. EUA.

Carello, R.A., Parks, D.M. & Apostolos, J.A., May, 1989. "Development, Testing and Field Application of Metallized Cathodic Protection Coatings on reinforced Concrete Substructures", California Dept. Of Transportation, FHWA/TL-89/04. EUA.

"Cathodic Protection of reinforced Concrete Bridge Elements: A State-of-the-Art Report", January, 1993. National Research Council, Strategic Highway Research Program, report SHRP-S-337. EUA.

"Control Criteria and Materials Performance Studies for Cathodic Protection of Reinforced Concrete", October, 1993. National Research Council, Strategic Highway Research Program, report SHRP-S-670. EUA.

Costa, J. Octubre de 1998. "Corrosion and Corrosion Control", 1er. Congreso de Corrosión en Puentes y Estructuras Concreto-Metal, Instituto Mexicano del Transporte. MÉXICO.

Cottis, J. & Turgoose, S. 1999. "Electrochemical Impedance and Noise". NACE International. EUA.

Covino, B., Cramer, S., Bullard, S., Holcomb, G., Russell, J., Collins, K., Laylor. 2002. "Performance of zinc anodes for cathodic protection of reinforced concrete bridges" FHWA-OR-RD-02-10. EUA.

Federal Highway Administration Memorandum "FHWA position on Cathodic Protection Systems". Abril 23, 1982. EUA.

Ford, S. J., Shane, J. D. and Mason, T. O.. 1998. "Assignment of features in impedance spectra of the Cement-Paste steel system" Cement & Concrete Research. 28-12. pp. 1737-1751. EUA.

Funahashi, M., Daily, S.F., and Young, W.T., 1997. "Performance of Newly Developed Sprayed Anode Cathodic Protection System", Corrosion/97, paper No. 254, New Orleans. EUA.

González, J.A., López, W. and Rodríguez, P.. 1993. "Effects of moisture availability on corrosion kinetics of steel embedded in concrete". Corrosion 49 #12. NACE International. pp.1004-1011. EUA.

Hachani, L., Fiaud, C., Triki, E., Raharinaivo, A. 1994. "Characterization of steel/concrete interface by electrochemical impedance spectroscopy". British Corrosion Journal 29 No. 2, pp. 122-127. UK

Holland, T. C. March 1992. "Corrosion protection for reinforced concrete. A summary of corrosion prevention strategies". Concrete Construction. 37, 3. EUA.

Hope B., Page J.A and Ip, A.K. 1986. "Corrosion of steel in concrete" Cement and Concrete Research 16, No. 5, pp. 771-781. EUA.

Jackson, D.R. Agosto, 98. "Cathodic Protection of reinforced concrete structures, History and Use of CP". Demonstration Project No. 84. U.S. Department of Transportation. FHA. Office of Technology Applications. EUA.

John, D., Searson, P. C. and Dawson, J. L. 1981. "Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions". British Corrosion Journal, Vol. 16, No. 2, pp. 102-106. UK.

Johnson, D., Urquidi, M. 2002. "Zview Software", v. 2.6 2002. www.scribner.com. EUA.

Keddam, M. , Takenouti H., Nóvoa X.R., Andrade C. & Alonso C. 1997. "Impedance measurements on cement paste". Cement and Concrete Research 27-8 pp. 1191-1201. Elsevier Science Ltd. EUA.

Kessler, R.J., & Powers, R.G. Marzo 1990. "Zinc Metalizing for Galvanic Cathodic Protection of Steel Reinforced Concrete in a Marine Environment". NACE International Annual Conference & Corrosion Show. Corrosion 90, Paper #324. EUA.

Kessler, R., Powers, R.G. & Lasa I.R. Marzo 1998. "Sacrificial anode protection of an underground steel reinforced concrete structure" Materials Performance pp 10-13. EUA.

Lankard, D.A. & Bennett, J.E., 1994. "Repair of Reinforced Concrete Piers", Final Report, SBIR Contract No. N47408-94-C-7406. EUA.

Lieberman, E.S., Clayton, C.R. and Herman, H. 1984. "Thermally-Sprayed Active Metal Coatings for Corrosion Protection in Marine Environments". State University of New York. EUA.

McGill, G.E. & Shike, T.J., January 1997. "Rehabilitation and Preservation of Oregon's Historic Concrete Coastal Bridges", Preprint No. 971068, Transportation Research Board, 76th Annual Meeting, Washington, D.C. EUA.

McGovern M.S. October/November 1994. "CP OK with ODOT", Concrete Repair Digest. EUA.

Mojica, J. "Estudio del proceso de degradación del acero pintado con un primario mediante la técnica de Impedancia Electroquímica. 1993. Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico Metalúrgico, Facultad de Química, UNAM. MÉXICO.

Matsuoka, K., Kihira, H. and Murata, T. 1987. "Monitoring of corrosion of reinforcing bar in concrete". Proceedings of the Corrosion/87. Symposium on corrosion of metals in concrete. NACE UNIT committee T-3K. EUA.

Meilun Shi, Zhiyuan Chen, Jian Sun. 1999. "Kramers-Kronig transform used as stability criterion of concrete". Cement & Concrete Research 29, pp. 1685-1688 Elsevier Science Ltd. EUA.

Newton, C. J., y Sykes, JM. 1988. "A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete". Corrosion Science, 28 No. 11 pp. 1051-1074. EUA.

Nurnmerger, U. 1983. Corrosion Problems of Reinforcing Steel in Concrete Off-Shore Structures. Meerwasser-Korrosion. Vol 51 #61 pp. 19-23. Alemania.

Powers, R., Sagüés, A., & Murase, T. 1992. "Sprayed Zinc Galvanic Anodes for the Cathodic Protection of Reinforce Steel in Concrete", pp.732-747, Materials Performance and Prevention of Deficiencies and Failures, White, T.D., Editor, American Society of Civil Engineers, New York. EUA.

Sagoe-Crentsil, K.K., Glasser, F.P. & Irvine, J.T. 1992. Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy. British Corrosion Journal 27-113 pp. 113-118. EUA.

Sagüés, A., Powers, R., Murase, T. & Lasa, I., 1994. "Low Cost Sprayed Zinc Galvanic Anode for Control of Corrosion of Reinforcing Steel in Marine Bridge Substructures", Final Report, Contract No. SHRP-88-ID024, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. EUA.

Steel Structures Painting Council CS-Guide 23.00, 1991. Guide for Thermal Spray Metallic Coating Systems. EUA.

Talavera, M.A., Pérez, J.T., Pérez, T. & Genescá, J. 2000. "Seguimiento por Impedancia Electroquímica de la Protección Catódica del acero por ánodos Galvánicos de Zinc. NACE Corrosion 2000. EUA.

Thompson, N. G., Lawson, K. M. and Beavers, J. A. 1988. "Monitoring cathodically protected steel in concrete structures with Electrochemical Impedance techniques". Corrosion Engineering. 44-8. NACE pp. 581-588. EUA.

Tudor, C. & Risk, R. 1998. "Metalizing: Current State of Art". Proceedings, Shipbuiding Conference, Canadá.

"Vic Roads tackles maintenance on its concrete bridges. August 1999. Engineers. The magazine of the Institution of Engineers Australia. Australia.

Van den Berge F., M. 1998. "Thermal Spray Processes. An overview". Advanced Materials & Processes. 154, 6, Dec, 98. P. 31-34. EUA.

Weale, C. 1992. Cathodic protection of reinforced concrete anodic processes in cement and related electrolytes. Tesis doctoral. West Yorkshire, UK.

Wenger, F., Galland, J. and Lemoine, L. 1987. "Application of electrochemical impedance measurements to the monitoring of corrosion of reinforced concrete structures in marine environment". EUROCOR '87, Karlsruhe, Germany.

APÉNDICE

Resultados de los análisis de calidad realizado a las materias primas

Resultados de las pruebas de carbonatación



SECRETARIA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
 DIRECCION GENERAL DE SERVICIOS TECNICOS
 DIRECCION DE ESTUDIOS
 SUBDIRECCION DE LABORATORIOS
 DEPARTAMENTO DE PRUEBAS ESTRUCTURALES

INFORME DE LABORATORIO

OBRA: INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE (IMT) HOJA NUM. 1 DE 7
 LOCALIZACION SANFANDILA QRO. ENSAYE NUM. CCP-0003/0383 y CM-150/161
 ENVIADA POR DIRECTOR GENERAL DEL IMT FECHA DE RECIBO 16/01/2001
 FECHA DE INFORME: 26/03/2001

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA

Grava caliza triturada arena caliza y cemento Portland tipo CPP 30R marca Cruz Azul

TRABAJOS EFECTUADOS:

A las muestras de grava, arena y cemento se les efectuaron pruebas físicas mediante los procedimientos de las Normas de Construcción "Muestreo y Pruebas de Materiales" Parte Segunda Libro IX de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Asimismo se diseñó una mezcla de concreto hidráulico con los materiales antes señalados y se elaboraron probetas estándar las cuales fueron sometidas a la prueba de compresión simple a 7 y 28 días de edad.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados obtenidos de las pruebas efectuadas a los materiales puros son los siguientes

MUESTRA DE:	GRAVA CALIZA	ARENA CALIZA
DENSIDAD	2.27	2.65
DESGASTE LOS ANGELES, EN %	61.8	
EQUIVALENTE DE ARENA, EN %		78
INTEMPERISMO ACELERADO, EN %	33.5	75.0
RESISTENCIA f _c	308 kgf/cm ²	

La resistencia promedio a la compresión simple del cemento a los 7 días de edad es de 315 kgf/cm² y a 28 días de 367 kgf/cm². Asimismo, del análisis químico se obtuvieron valores de trióxido de azufre 2.63%, ácido insoluble 11.50% y pérdida por calcinación de 1.67%.

Del concreto hidráulico elaborado se obtuvo una resistencia de 277 kgf/cm² a la edad de 7 días, y de 308 kgf/cm² a 28 días.

OBSERVACIONES:

Los resultados obtenidos de las pruebas efectuadas, indican que la muestra de cemento cumple con los requisitos físicos y químicos que establecen las normas de calidad SCT relativas al cemento Portland tipo IP.

Las muestras de grava y arena presentan valores de pérdida en peso en la prueba de intemperismo acelerado superior al especificado en la norma de referencia. Asimismo, la muestra de grava presentó un valor de pérdida en peso, en la prueba desgaste Los Angeles superior al máximo permitido.

P. JEFE DEL DEPARTAMENTO DE ENSAYES DEPT. TECNICOS ING. JULIAN L. BRAVO MARTINEZ	E. JEFE DEL DEPARTAMENTO DE PRUEBAS ESTRUCTURALES ING. JORGE LOPEZ VICENTE	S. SUBDIRECTOR DE LABORATORIOS ING. PEDRO GÓMEZ COLÓN
--	--	---



SECRETARIA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
 DIRECCION GENERAL DE SERVICIOS TECNICOS
 DIRECCIÓN DE ESTUDIOS
 SUBDIRECCIÓN DE LABORATORIOS
 DEPARTAMENTO DE PRUEBAS ESTRUCTURALES

INFORME DE PRUEBAS FISICAS EN CEMENTO PORTLAND

OBRA:	INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE	HOJA NUMERO:	2 DE 7
LOCALIZACION	SANFANDILA, QRO.	NUMERO DE ENSAYE	CCP-0093/0383
ENVIADO POR:	DIRECTOR GENERAL DEL IMT.	FECHA DE RECIBO:	27/01/01
		FECHA DE INFORME:	9/03/01

DESCRIPCION DE LA MUESTRA

Cruz Azul, Tipo CPP-30R

PRUEBAS	VALORES OBTENIDOS	ESPECIFICACION NORMAS DE CONSTRUCCION SCT
FISICAS		
Permeabilidad al aire Finura con Aparato de Blaine, en cm ² /g.	3799	2600 mínimo
Peso especifico en g/cm ³	2,99	
Consistencia normal, en por ciento	27	
Tiempo de fraguado Vicat, en minutos	240	45 mínimo
Sanidad acelerada en autoclave Expansión, en por ciento Contracción, en por ciento	0,017	0.50 máximo
MECÁNICAS		
Resistencia a la compresión de cubos de mortero cemento-arena graduada 1 : 2,75, en kgf/cm ²		
A la edad de 3 días	230	85 mínimo
A la edad de 7 días	315	150 mínimo
A la edad de 28 días	367	245 mínimo

OBSERVACIONES:

La muestra ensayada cumple con los requisitos que establecen las normas de Calidad SCT relativas al cemento Portland tipo IP, en las pruebas físicas realizadas.

EL LABORATORISTA	EL JEFE DE LA SECCIÓN DE CEMENTOS HIDRAULICOS	EL JEFE DEL LABORATORIO DE CONCRETOS Y CEMENTOS HIDRAULICOS
SR. AGUSTIN SESMA CARRILLO	PIC. PATRICIA MONDRAGÓN GÓMEZ	ING. PIO QUINTO JUÁREZ GONZÁLEZ



SECRETARÍA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
DIRECCIÓN GENERAL DE SERVICIOS TÉCNICOS
DIRECCIÓN DE ESTUDIOS
SUBDIRECCIÓN DE LABORATORIOS
DEPARTAMENTO DE ENSAYES GEOTÉCNICOS

REPORTE DE PRUEBAS QUIMICAS EN CEMENTOS PORTLAND

HOJA NUM: 3 DE 7

ENSAYES No. QM-150/161
Fecha de recibo: 30-I-01
Fecha de informe: 19-II-01
Enviada por: Laboratorio de Cementos y Concretos Hidráulicos de la D.G.S.T.

DESCRIPCION DE LA MUESTRA
CEMENTO PORTLAND TIPO: CPP-30R
MARCA: CRUZ AZUL
HOJA DE REGISTRO: 04

PRUEBAS EFECTUADAS			NORMAS DE CALIDAD SCT
ANALISIS QUIMICO (en por ciento)			
RESIDUO INSOLUBLE		11.60	
OXIDO DE SILICIO	29.08		
OXIDO DE ALUMINIO	4.12		
OXIDO FERRICO	3.04		
OXIDO DE CALCIO	54.42		
OXIDO DE MAGNESIO	0.85		5.0 MAX.
TRIOXIDO DE AZUFRE	2.63		4.0 MAX.
OXIDO DE SODIO	0.61		
OXIDO DE POTASIO	0.38		
CAL LIBRE	0.74		
PERDIDA POR CALCINACIÓN	1.67		5.0 MAX.
NO DETERMINADO	2.46		

OBSERVACIONES: LA MUESTRA DE CEMENTO ENSAYADA REUNE LOS REQUISITOS DE CALIDAD SCT RELATIVAS AL TIPO IP.

EL LABORATORISTA	EL JEFE DE LA SECCION DE QUIMICA	EL JEFE DEL LABORATORIO DE QUÍMICA Y PINTURAS
LAI. MARCO A. GONZALEZ T.	P.Q. ANGÉLICA CORTES JAVIER	QUIM. LILIA CASTANEDA R.



SECRETARÍA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
 DIRECCIÓN GENERAL DE SERVICIOS TÉCNICOS
 Dirección de Estudios
 Subdirección de Laboratorios
 Departamento de Pruebas Estructurales

INFORME DE PRUEBAS EN GRAVA PARA CONCRETO HIDRÁULICO

OBRA:	INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE (IMT)	HOJA NUM:	4 DE 7
LOCALIDAD:	SANFANDILA, QRO. <small>(CIUDAD, CAMINO, TRAMO, KILOMETRO, ORIGEN DEL CADENAMIENTO, ETC.)</small>	ENSAYE No.	CCP-0093/0383
ENVIADA POR:	DIRECTOR GENERAL IMT	FECHA DE RECIBO	16-ENERO-2001
		FECHA DE INFORME	22-ENERO-2001

BANCO:	Se desconoce	UBICACIÓN:	Edo. de Campeche
MATERIAL:	Calizo		

PESOS ESPECÍFICOS			
P.E.S.	1423 kg/m ³	ABSORCIÓN	10,2 %
P.E.C.	1432 kg/m ³	DENSIDAD APARENTE:	2,22
		DESGASTE	61,8 %
		ESPECIFICACION:	50 % máx.

SUSTANCIAS PERJUDICIALES	PORCENTAJE EN PESO	
	DE LA MUESTRA	ESPECIFICACIÓN
Partículas deleznales		
Partículas suaves		
Pedernal como impurezas que se desintegre en los cinco (5) ciclos de la prueba de sanidad o aquel que tenga un peso específico relativo, saturado y superficialmente seco, menos de dos punto treinta y cinco (2,35)		
Para condiciones severas de exposición		
Para condiciones medias de exposición		
Material que pasa la malla Núm. 0,075		
Carbón mineral y lignito para concretos aparentes		
Carbón mineral y lignito para concretos de cualquier otro tipo		

INTEMPERISMO ACCELERADO	% PERDIDA EN PESO	
	DE LA MUESTRA	ESPECIFICACIÓN
Con sulfato de sodio	33,5	12% máx
Con sulfato de magnesio		

FORMA 11 01-RC11



SECRETARÍA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
 DIRECCIÓN GENERAL DE SERVICIOS TÉCNICOS
 Dirección de Estudios
 Subdirección de Laboratorios
 Departamento de Pruebas Estructurales

INFORME DE PRUEBAS EN ARENAS PARA CONCRETO HIDRÁULICO Y/O MORTERO HIDRÁULICOS

			HOJA 5 DE 7
OBRA:	INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE (IMT)	ENSAYE No.	CCP-0093/2001
PROCEDENCIA:	SAFANDILA, QRO. <small>(CIUDAD, CAMINO, TRAMO, KILOMETRO, ORIGEN DEL CADENAMIENTO, ETC.)</small>	FECHA DE RECIBO	16-ENERO-2001
ENVIADA POR:	DIRECTOR GENERAL IMT.	FECHA DE INFORME	22-ENERO-2001

BANCO:	Se desconoce	UBICACIÓN:	Edo. de Campeche
MATERIAL:	Calizo		

PESOS ESPECÍFICOS	ABSORCIÓN	PESOS ESPECÍFICOS DE MATERIAL SATURADO
P.E.S. <u>1443</u> kg/m ³	<u>4.1</u> %	FRASCO CHAPMAN <u>2.55</u> g/cm ³
P.E.C. <u>1616</u> kg/m ³	EQUIVALENTE DE ARENA <u>78</u> %	PICNOMETRO <u>.....</u> g/cm ³

MATERIA ORGÁNICA (SIN LAVADO)	MATERIA ORGÁNICA (CON LAVADO) _____
-------------------------------	-------------------------------------

SUSTANCIAS PERJUDICIALES	PORCENTAJE EN PESO	
	DE LA MUESTRA	ESPECIFICACIÓN
Partículas deleznales		
Material que pasa la malla Núm. 0,075 Para concretos sujetos a desgaste		
Material que pasa la malla Núm. 0,075 Para concretos de cualquier otro tipo		
Carbón y lignito Para concretos aparentes		
Carbón y lignito Para concretos de cualquier otro tipo		

INTEMPERISMO ACCELERADO	% PERDIDA EN PESO	
	DE LA MUESTRA	ESPECIFICACIÓN
Con sulfato de sodio	26,9	10 máx.
Con sulfato de magnesio		

NOTA: Las determinaciones del contenido de materiales que reaccionan con los álcalis del cemento deberán reportarse por separado.



SECRETARIA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
DIRECCIÓN GENERAL DE SERVICIOS TÉCNICOS
 Dirección de Estudios
 Subdirección de Laboratorios
 Departamento de Pruebas Estructurales

PROPORCIONAMIENTO PARA CONCRETO HIDRÁULICO

OBRA:	INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE	ENSAYE No.	HOJA NUM: 6 DE 7 CCP-0093/0383
LOCALIZACIÓN:	SANFANDILA, QRO.	FECHA DE RECIBO	27/01/2001
ENVIADO POR:	DIRECTOR GENERAL IMT.	FECHA DE INFORME	24/04/2001

PROPORCIONAMIENTO No 1 ELEMENTOS EN QUE SE APLICARA: LOSAS DE PAVIMENTO

DATOS DEL PROYECTO		CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES				
		CEMENTO	ARENA	ARENA	GRAVA	GRAVA
f'c, kg/cm ²		Ensaye No.				
Revenimiento, cm	8-10	Peso Esp. Saco compacto, kg/m ³		1616		1432
Tam. máx. de agregado, mm	19.0	Densidad del Material	2,99	2,55		2,22
Rel. Agua/Cemento	0,45	% Absorción		4,1		10,2
Agua/Saco Cemento, l	22,50	Mod. de finura		2,52	
Condiciones de trabajo	BUENAS	Tamaño máximo, mm		No. 4		19,00 mm

MATERIALES PARA REVOLTURACIÓN DE UN SACO DE CEMENTO
 EL PROPORCIONAMIENTO QUE SE REPORTA ES EL OBTENIDO DESPUÉS DE HABER AFINADO LA MEZCLA DE PRUEBA

MATERIALES	MATS. MEDIDOS EN PESO kg	PROPORCIONES EN PESO	MATS. MEDIDOS EN VOLUMEN l	PROPORCIONES EN VOLUMEN	VOLS. ABSOLUTOS DE LOS MATS. l	CANTIDADES PARA UN m ³ DE CONCRETO kg.
CEMENTO	50,00	1,00			0,155	456
AGUA	22,50	0,45			0,205	205
ARENA	56,50	1,13			0,202	515
ARENA			---	---
GRAVA	102	2,04			0,418	928
AIRE					0,020	
SUMAS	231				1,000	2104

CONTENIDO PRÁCTICO DE CEMENTO POR m³ DE CONCRETO 450 kg PESO ESPECÍFICO DEL CONCRETO FRESCO 2104 kg/m³

CEMENTO	Marca Cruz Azul, Tipo CPP 30 R	AGUA	Potable de Laboratorio
ARENA	Del Estado de Campeche	GRAVA	Del Estado de Campeche
ADITIVO TIPO		CANTIDAD DE ADITIVO OBJETO	

LA COMPROBACIÓN DE ESTE PROPORCIONAMIENTO SE ENCUENTRA EN: Hojas número
 NOTA:
 Para su aplicación este proporcionamiento debe ser ajustado en la obra de acuerdo con la humedad y absorción de los materiales que se utilicen.

OBSERVACIONES Y RECOMENDACIONES
 El diseño se efectuó con la grava triturada en laboratorio a tamaño máximo de 19 mm; la arena, tal y como se recibió del banco. Por otra parte, el diseño se realizó para una relación agua/cemento 0,45.

EL LABORATORISTA PIC. IGNACIO GAMINO IBARRA	EL JEFE DEL LABORATORIO DE CEMENTOS Y CONCRETOS HIDRAULICOS ING. PIO QUINTO JUÁREZ GONZÁLEZ	EL JEFE DEL DEPARTAMENTO DE PRUEBAS ESTRUCTURALES ING. JORGE LÓPEZ VICENTE
--	--	---



SECRETARIA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
DIRECCIÓN GENERAL DE SERVICIOS TÉCNICOS
 Dirección de Estudios
 Subdirección de Laboratorios
 Departamento de Pruebas Estructurales

INFORME DE ENSAYES DE CONCRETO HIDRÁULICO

OBRA: INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE	HOJA NUM: 7 DE 7
LOCALIZACIÓN: SANFANDILA, QRO. <small>(CIUDAD, CAMINO, TRAMO, KILOMETRO, ORIGEN DEL CADENAMIENTO, ETC.)</small>	ENSAYE No.: CCP-0093/0383
ENVIADA POR: DIRECTOR GENERAL DEL IMT.	FECHA DE RECIBO: 18 ENERO 2001
	FECHA DE INFORME: 14 FEBRERO 2001

IDENTIFICACIÓN	MUESTRA No. TOMADA DE :	Conc. Elab. en el Lab.	1	2	3	4	5
DATOS	PROPORCIONAMIENTO	f'c (kgf/cm ²)	10,5				
	No. 1	REV. PROYECTO, cm	Cruz Azul, tipo II, puzolanico ó CPP 30 R				
REVIOS	DE FECHA: 16-ENERO-2001	CEMENTO, MARCA Y TIPO	456				
	ADICIONANTE, MARCA Y TIPO:	CONSUMO CEMENTO	Sin Adicionante				
DATOS DE LA OBRA	CEMENTO	MARCA Y TIPO					
	ADICIONANTE, MARCA Y TIPO:	CONSUMO					
OBRA	EQUIPO DE MEZCLADO Y SU CAPACIDAD		Mezcladora eléctrica con capacidad de 40 litros				
	TIPO DE VIBRADOR UTILIZADO		Vibrado				
DATOS DEL ESPECIMEN	AGUA, CONSUMO POR SACO, lt						
	REVENIMIENTO, cm		10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
DATOS DEL ESPECIMEN	DIAMETRO, cm		10,4	10,4	10,4	10,4	15,3
	SECCIÓN, cm ²		84,95	84,95	84,95	84,95	183,8
DATOS DEL ESPECIMEN	FECHA DE COLADO		16/01/2001	16/01/2001	16/01/2001	16/01/2001	16/01/2001
	FECHA DE RUPTURA		23/01/2001	23/01/2001	14/02/2001	14/02/2001	14/02/2001
DATOS DEL ENSAYE	EDAD, DÍAS		7	7	28	28	28
	TIPO DE PRUEBA		Compresión S.	Compresión S.	Compresión S.	Compresión S.	Compresión S.
DATOS DEL ENSAYE	PROCEDIMIENTO DE CURADO		Cámara Húmeda	Cámara Húmeda	Cámara Húmeda	Cámara Húmeda	Cámara Húmeda
	CARGA DE RUPTURA, kgf		23400	23600	25500	26800	57000
DATOS DEL ENSAYE	RESISTENCIA, kgf/cm ²		276	278	300	315	310
	% de la RESISTENCIA DE PROYECTO						
	PESO Kg.		3,955	3,945	3,940	3,940	12,185

OBSERVACIONES Y RECOMENDACIONES.

La resistencia promedio a la compresión simple a 7 días de edad es de 277 kgf/cm² y a 28 días, es de 308 kgf/cm²

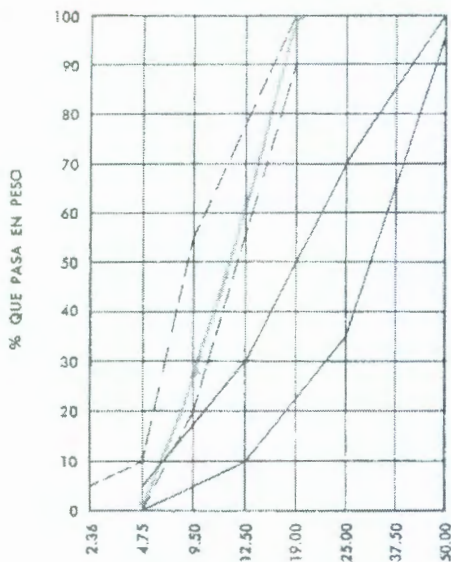
EL LABORATORISTA SR. AGUSTÍN SESMA CARRILLO	EL JEFE DE LA SECCIÓN DE CONCRETOS PIC. IGNACIO GAMINO IBARRA	EL JEFE DEL LABORATORIO DE CEMENTOS Y CONCRETOS H. ING. PIDQUINTO JUÁREZ GONZÁLEZ
--	--	--

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

PESO MUESTRA 18.97 kg PESO ARENA 2.65 kg
 DIFERENCIA 18.70 kg ARENA 1.40 %

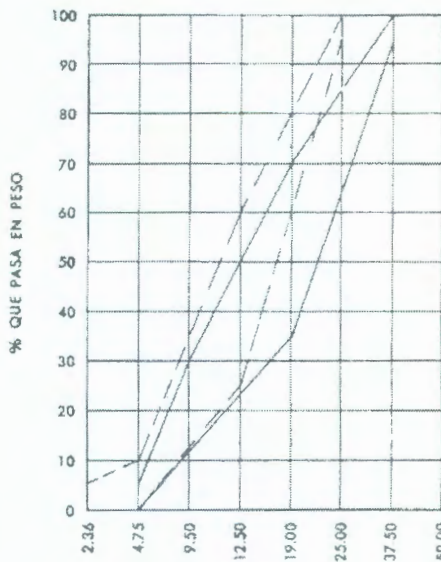
MALLAS	% QUE PASA EN PESO	ESPECIFICACIÓN PARA TAMAÑO MÁXIMO DE 19.1 mm
NUM. 75.00		
" 50.00		
" 37.50		
" 25.00		100
" 19.00	100	90 - 100
" 12.50	63	
" 9.50	27	20 - 55
" 4.75	1	0 - 10
" 2.36		0 - 5

TAMAÑOS MÁXIMOS 50.0 y 19.0



MALLAS NUM.

TAMAÑOS MÁXIMOS 37.5 y 25.0



MALLAS NUM.

OBSERVACIONES:

La muestra de grava presenta valores de pérdida en peso en las pruebas de intemperismo acelerado y desgaste "Los Angeles", superiores a los que establece la norma de calidad SCT.

EL LABORATORISTA

[Firma]
SR. AGUSTIN SESMA CARRILLO

EL JEFE DE LA SECCIÓN DE CONCRETOS

[Firma]
PIC. IGNACIO GAMINO IBARRA

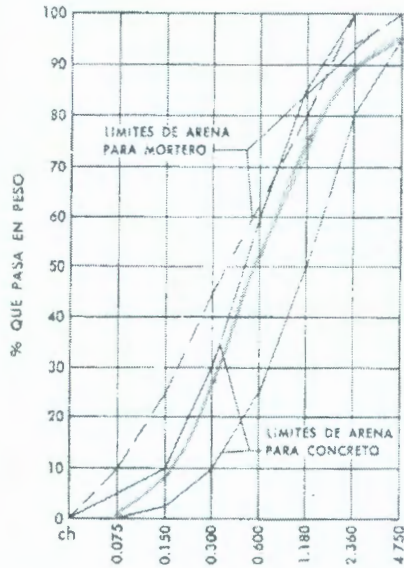
EL JEFE DEL LABORATORIO DE CEMENTOS Y CONCRETOS HIDRAULICOS

[Firma]
ING. PIO QUINTO JUÁREZ GONZÁLEZ

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

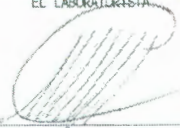


PESO MUESTRA 1,33 kg PESO GRAVA 0,07 kg
 DIFERENCIA 1,27 kg GRAVA 4,90 %

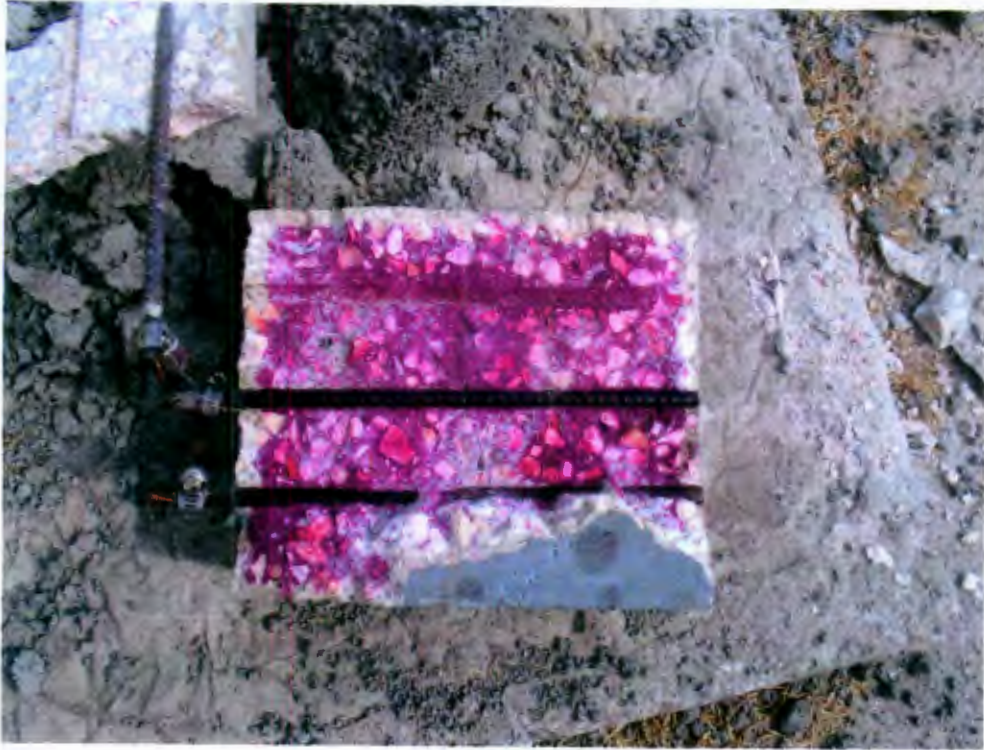
MALLAS	% QUE PASA EN PESO	ESPECIFICACIÓN
9,51	100	100
NUM. 4,750	95	95 - 100
" 2,360	89	80 - 100
" 1,180	76	50 - 85
" 0,600	52	25 - 60
" 0,300	28	10 - 30
" 0,150	8	2 - 10
" 0,075	0	
MODULO DE FINURA:	2,52	2,30 - 3,10



OBSERVACIONES:

La muestra de arena presenta valor de pérdida en peso en la prueba de intemperismo acelerado, superior al que establece la norma de calidad SCT.

EL LABORATORISTA  SR. AGUSTÍN SESMA CARRILLO	EL JEFE DE LA SECCIÓN DE CONCRETOS  PIC. IGNACIO GAMIÑO IBARRA	EL JEFE DEL LABORATORIO DE CEMENTOS Y CONCRETOS HIDRAULICOS  ING. PIO QUINTO JUÁREZ GONZÁLEZ
--	--	---



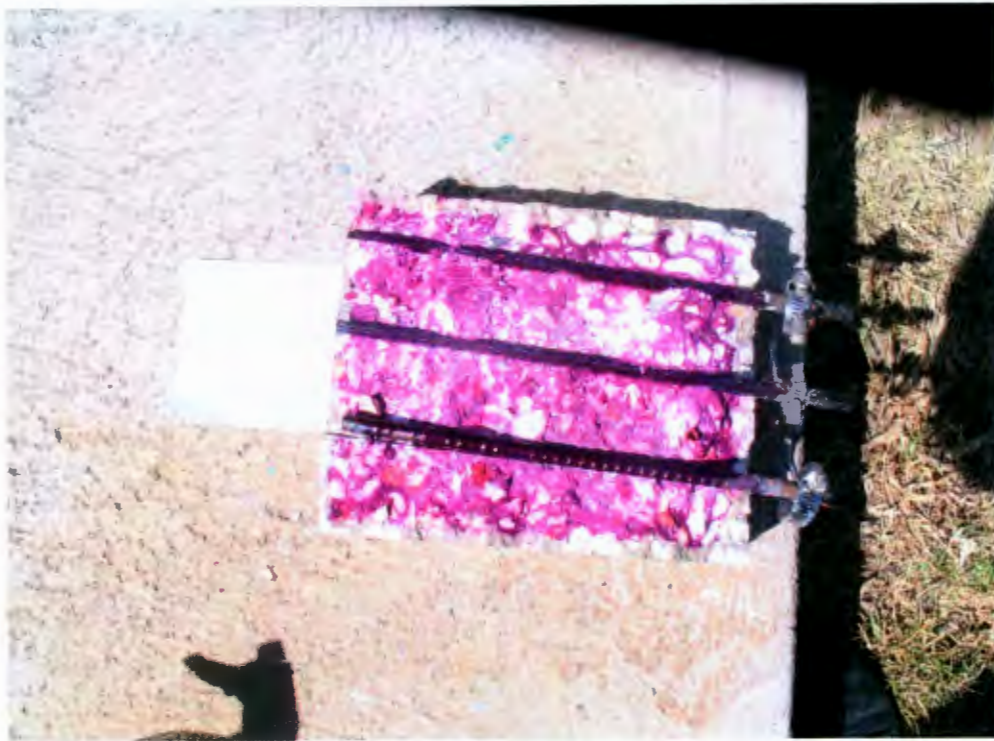
Probeta 1



Probeta 2



Probeta 3



Probeta 4



Probeta 5



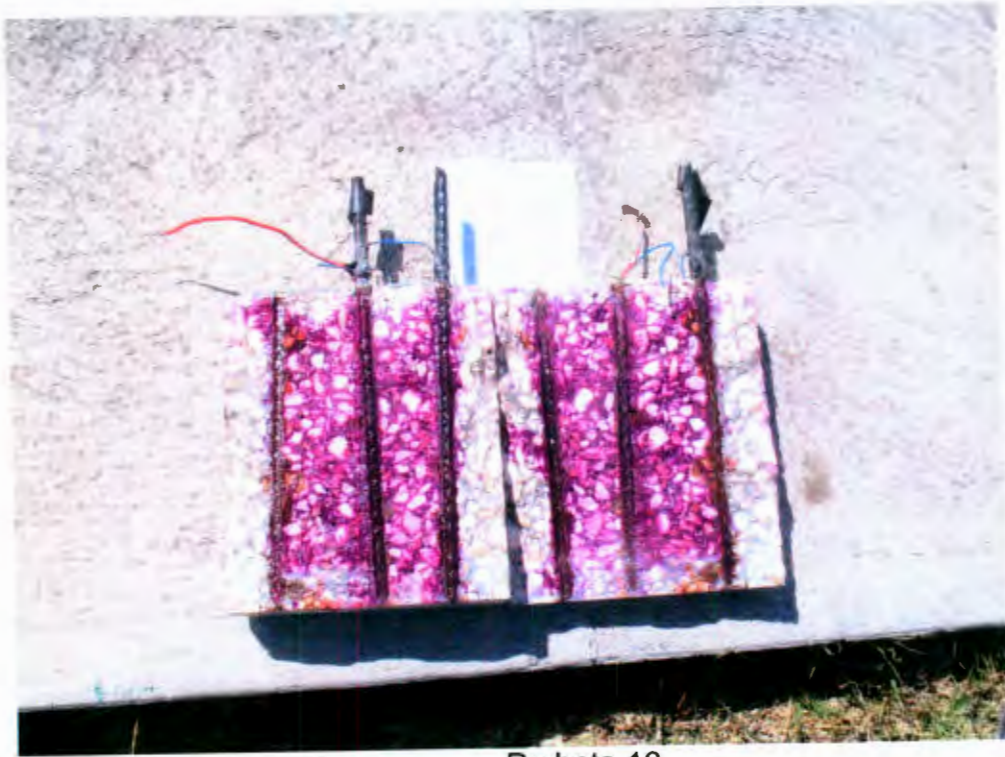
Probeta 6



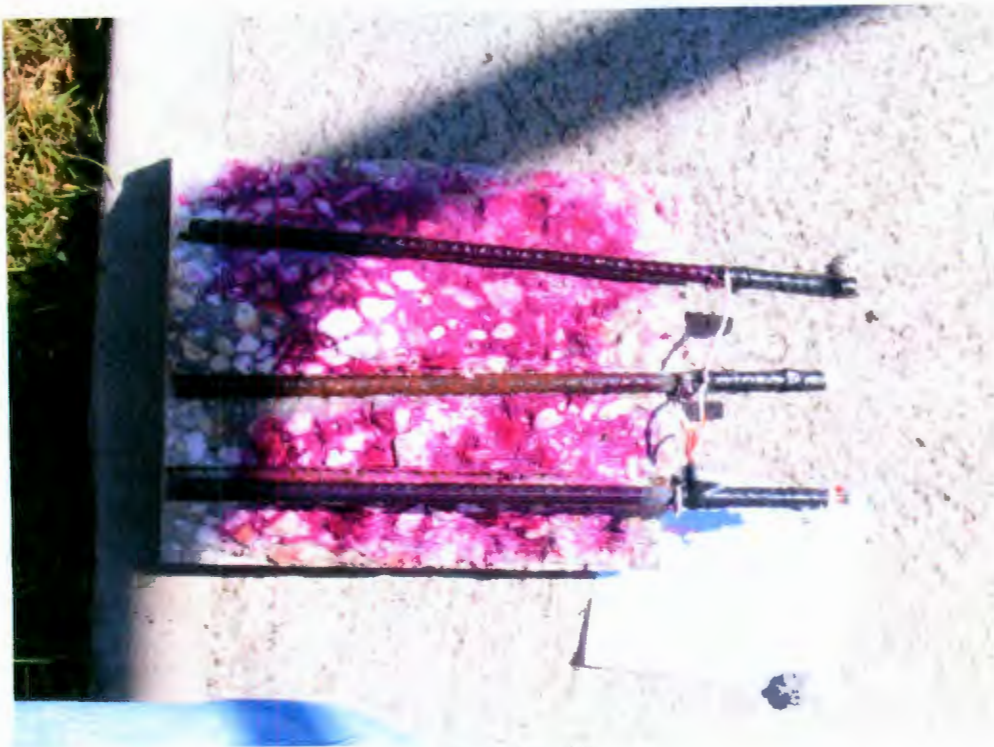
Probeta 8



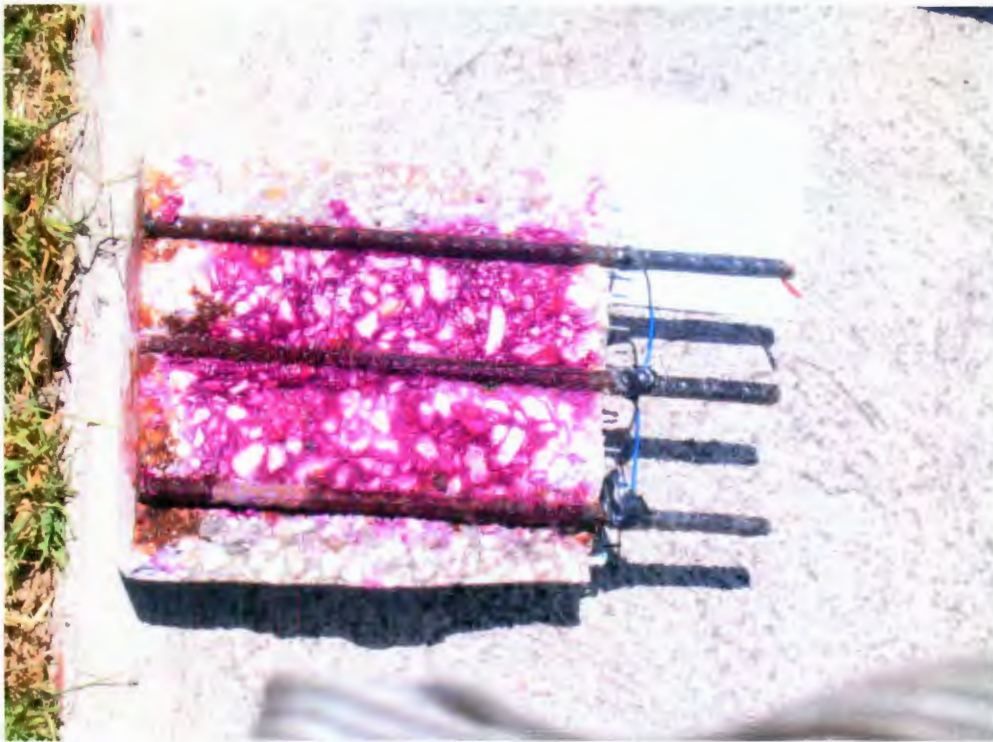
Probeta 9



Probeta 10



Probeta 13



Probeta 14



Probeta 15



Probeta 16



Probeta 17