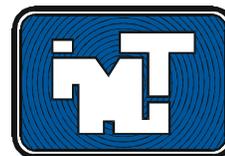




ISSN 0188-7297



EL USO DE UNA PINTURA RICA EN ZINC COMO SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA EN CONCRETO

Andrés A. Torres Acosta
Angélica del Valle Moreno
José Trinidad Pérez Quiroz
Miguel Martínez Madrid
Sergio Camacho Hurtado

Publicación Técnica No. 210
Sanfandila, Qro, 2002

**SECRETARÍA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE**

**El Uso de una Pintura Rica en Zinc
como Sistema de Protección Catódica
en Concreto**

**Publicación Técnica No. 210
Sanfandila, Qro. 2002**

Resumen	IX
Abstract	XI
Resumen Ejecutivo	XIII
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Información General y Cuantificación del Problema	1
1.2 Fundamentos de Corrosión	2
1.3 El Proceso Electroquímico de la Corrosión	3
1.4 Corrosión del Acero en Concreto	4
1.5 Planteamiento del Problema	6
1.6 Objetivos	7
Capítulo 2 Marco Teórico	9
2.1 Protección Catódica	9
2.2 Condiciones de la Protección Catódica	13
2.3 Tipos de Protección Catódica	15
2.3.1 Protección Catódica por Corriente Impresa	15
2.3.2 Protección Catódica por Ánodo de Sacrificio	15
2.4 Criterios para Protección Catódica	18
2.5 Sistemas de PC por Ánodos de Sacrificio Aplicados	
Superficialmente	20
2.5.1 Sistemas de Zinc Termorociado en Puentes	20
2.5.2 Sistemas de Recubierta de Zinc	23
2.5.3 Sistemas de Placas de Zinc Perforadas	25
2.5.4 Sistemas de Encapsulamiento	26
2.5.5 Sistema de PC Propuesto a Partir de una Pintura Rica en Zinc	27

Capítulo 3 Método Experimental	29
3.1 Fabricación de Probetas	29
3.1.1 Los Moldes	29
3.1.2 Las Varillas de Acero de Refuerzo	31
3.1.3 El Concreto	31
3.1.4 Geometría de la Probetas	35
3.2 Periodo de Curado y Estabilización	35
3.3 Aplicación del Polímero	36
3.4 Preparación de las Cámaras de Humedad Controlada	38
3.5 Periodo de Monitoreo	40
3.5.1 Mediciones de Potencial de Media Celda (E)	40
3.5.2 Mediciones de Corriente Total (I)	41
3.5.3 Resistencia a la Polarización Lineal (R_p)	41
3.5.4 Humedad Relativa	42
Capítulo 4 Resultados y Discusión	43
4.1 Resultados	43
4.1.1 Monitoreo de los Valores Nominales de Humedad Relativa	43
4.1.2 Monitoreo del Potencial de Media Celda	44
4.1.3 Monitoreo de la Corriente	46
4.1.4 Monitoreo de la Resistencia a la Polarización (R_p)	46
4.2 Discusión	47
4.2.1 Evolución de los Potenciales: Probetas de Control	49
4.2.2 Evolución de los Potenciales: Probetas Conectadas	49
4.2.3 Evolución de las Corrientes del Sistema	47

4.2.4 Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p)	51
4.2.5 La Protección del Sistema Estudiado y su Eficiencia	52
4.3 Trabajos Futuros	54
Capítulo 5 Conclusiones	55
Capítulo 6 Referencias	56

Resumen

Este trabajo presenta los resultados experimentales más recientes del proyecto de investigación dirigido a la utilización de pinturas inorgánicas ricas en zinc para un sistema de protección catódica por ánodo de sacrificio. La pintura inorgánica rica en zinc fue aplicada a doce prismas de concreto (9x19x31 cm). Los prismas fueron fabricados con tres barras de refuerzo #4 de 13 mm de diámetro, embebidas en el concreto. Los prismas se colocaron en tres cámaras de humedad controlada (95%, 75% y 60%) durante 100 días. Las densidades de corriente medidas en el sistema de protección estuvieron en el rango de 0.06 a 8 mA/m² durante el periodo de interconexión que duró 60 días. Estas corrientes de protección fueron similares a las encontradas en experimentos realizados con diferentes sistemas de ánodos de zinc, pero las corrientes de protección obtenidas en los ambientes de baja e intermedia humedad (60% y 75% de humedad relativa) disminuyeron gradualmente hasta alcanzar valores que no se consideran adecuados para la protección de las barras de refuerzo en concreto contaminado con cloruros.

Basado en los resultados obtenidos a la fecha, la eficiencia del sistema fue adecuada durante los primeros días de la interconexión (pintura-refuerzo), pero es necesario realizar una investigación más profunda para mejorar la eficiencia de este sistema.

Abstract

This paper presents experimental results of a novel study to investigate the feasibility of using a rich-zinc inorganic paint as a sacrificial anode cathodic protection system. The rich-zinc inorganic paint was applied to twelve concrete prisms (9x19x31 cm), each provided with three steel rebars (#4, 13 mm in diameter). The prisms were placed in three controlled relative humidity environments (95%, 75% and 60% relative humidity) for approximately 60 days. The measured current densities in the system varied between 0.06 and 8 mA/m² during the 150-day protection stage (interconnection between the paint and the steel rebars). These protective current densities were of the same order of similar cathodic protection systems evaluated in previous investigations; but, the protective currents measured at the intermediate and low relative humidity environments (75% and 60% relative humidity) started to decrease slowly reaching levels that are no longer considered as protective currents.

Based on the experimental information up to date, the system performance was adequate during the initial stage of the interconnection, but more studies are needed to enhance the efficiency of the system.



Resumen Ejecutivo

Debido al incremento en el número de puentes de concreto reforzado (o presforzado) que presentan degradación por corrosión, se ha iniciado la búsqueda de nuevos métodos de protección, rehabilitación o reparación de los mismos. Hasta la fecha, el sistema de protección de estructuras de concreto contra la corrosión más utilizado es el de protección catódica (PC) empleando el sistema de ánodos de sacrificio. En este sistema se utiliza un material más activo, electroquímicamente hablando, para formar el ánodo. El acero embebido en la estructura de concreto es conectado eléctricamente con este ánodo para así disminuir, e inclusive frenar, su degradación por corrosión. Estos ánodos han utilizado metales como el zinc o el zinc-aluminio, los cuales pueden ser colocados en la superficie del elemento de concreto a ser protegido mediante algún método mecánico, rociado térmico, o encapsulamientos de fibra de vidrio.

Este trabajo presenta los resultados experimentales más recientes del proyecto de investigación dirigido a la utilización de polímeros conductores, basándose en una pintura rica en zinc aplicada a la superficie del concreto a proteger, para un sistema de protección catódica (PC). El sistema, a la fecha, presenta algunas ventajas en su instalación, ya que no requiere de personal calificado para ello. La primera parte del proyecto está dirigida a la utilización de este sistema, colocando doce prismas de concreto en tres cámaras de humedad relativa controlada (95%, 75% y 60% de humedad relativa) por un periodo de aproximadamente 100 días. Las densidades de corriente, que el sistema proporcionó para proteger a las barras de refuerzo, estuvieron en el orden de 0.06 a 8 mA/m², cantidades similares a las encontradas en experimentos similares con diferentes sistemas de ánodos de zinc. Pero la eficiencia de este sistema al cabo de los 60 días de exposición a humedades relativas bajas e intermedias (75% y 60%), disminuyó notablemente y se cree que la poca eficiencia de la pintura al final del periodo de prueba fue debido a la alta resistividad del medio (concreto) en estas humedades y a problemas en las conexiones.

1.1 Información General y Cuantificación del Problema

El uso del concreto como material de construcción se ha incrementado en las últimas tres décadas. Aunque el concreto reforzado es un material durable, las estructuras de concreto pueden llegar a deteriorarse por corrosión del acero de refuerzo o preesfuerzo que está embebido en él. El daño por corrosión es un problema de muchos millones de dólares, tanto en los Estados Unidos como en otros países desarrollados. El costo de los estudios llevados a cabo en Estados Unidos, Europa y Japón ha demostrado que el gasto, por problemas de corrosión (directa o indirectamente), alcanza el 3 y 4% del producto interno nacional (Pérez Quiroz 2001). Aproximadamente un cuarto de estos costos se relacionan con corrosión en estructuras de concreto reforzadas como son puentes, edificios de estacionamientos y edificios.

De acuerdo a un profundo análisis de los datos estadísticos del gobierno americano realizado por el estudio de la NBC/COX, todos los 50 estados de la unión americana tienen puentes que presentan serios problemas. Se encontraron 26,883 puentes en toda la unión americana que están en muy malas condiciones (Pérez Quiroz 2001). Las malas condiciones de muchos de los puentes están relacionadas con la poca frecuencia o la falta de inspección o mantenimiento de estos. Asimismo, no se han establecido suficientes recursos para atacar el problema de las condiciones tan peligrosas que presentan estos puentes.

En un estudio del Programa de Investigación de Carreteras Nacionales (National Cooperative Highway Research Program) realizado en 1986, se estimó que los recursos necesarios para reparar daños ocasionados por corrosión en puentes de los Estados Unidos son del orden de los USD\$ 20 billones y esto se incrementa aproximadamente en USD\$ 500 millones anualmente (Pérez Quiroz 2001).

En México se desconocen estas cifras. El objetivo principal de algunas de las líneas de investigación del Instituto Mexicano del Transporte (IMT) es el de recabar esta información de los más de 9,000 puentes de los Sistemas Carreteros Federal y de Cuota y responder a la pregunta: ¿Qué tan dañados por corrosión están los puentes Mexicanos?

Una aproximación realizada hasta el año 2001 por la Coordinación de Equipamiento del IMT estima que el 10% de los puentes en las Redes carreteras en México presentan algún daño por corrosión (Aguilar Martel 2002).

1.2 Fundamentos de Corrosión

La corrosión puede definirse como el deterioro de una sustancia o de sus propiedades debido a la acción de su medio ambiente (Fontana 1986). No obstante que otros materiales, además de los metales (como la madera, plásticos, etc.), pueden corroerse, el término es empleado especialmente al deterioro de metales. Algunas propiedades de los materiales pueden ser alteradas debido a la corrosión y esto puede ocasionar fallas inesperadas.

La causa de que un metal se corroa depende de la cantidad de energía que se le aplica a su mineral base para transformarlo en un metal comercial (Fontana 1986). La energía (calorífica) necesaria para extraer los metales de sus minerales (compuestos químicos naturales) es almacenada en el propio metal. Durante el proceso de corrosión, el metal revierte el proceso artificial para regresar a su estado natural. La velocidad de regreso del metal a su estado natural como mineral es directamente proporcional a la cantidad de energía almacenada por él mismo (Fontana 1986). La cantidad de energía que se requiere y almacena varía de metal a metal. Es relativamente alta en metales como el magnesio, aluminio y hierro y baja en metales como la plata y el oro. Por lo que la tendencia a la corrosión es más alta para el magnesio, aluminio y hierro que para la plata y el oro.

El hierro es un buen ejemplo de este ciclo: la fuente más común de obtención de hierro es la hematita (óxido de hierro Fe_2O_3). El producto de corrosión más común del hierro es óxido, el cual tiene la misma composición química que la hematita. La energía que se requiere para convertir el hierro mineral al hierro metálico se revierte cuando el hierro se corroe para formar el mismo compuesto. Lo único que cambia es la velocidad de la liberación de la energía.

1.3 El Proceso Electroquímico de la Corrosión

La corrosión metálica puede clasificarse en dos grandes categorías: corrosión seca y corrosión húmeda. La corrosión seca tiene lugar en ausencia de un medio líquido o a altas temperaturas. En este caso el metal reacciona con los vapores de gases naturales, generalmente a altas temperaturas, formando óxidos secos o escamas (Ávila y Genescá 1986).

En la corrosión húmeda, el metal reacciona con soluciones acuosas. La corrosión húmeda es la mayor causa del deterioro de materiales. Se ha establecido perfectamente que la corrosión húmeda es una reacción electroquímica. Una reacción electroquímica se define como la reacción química que requiere de transferencia de electrones o un proceso de oxidación y reducción (Ávila y Genescá 1986).

Durante el proceso de corrosión, hay un flujo de electrones desde ciertas áreas de la superficie del metal a otras áreas, a través de una solución (un electrolito) capaz de conducir electricidad. Los electrolitos conducen la electricidad debido a la presencia de iones, los cuales son átomos o grupos de átomos cargados positiva o negativamente en una solución. El término ánodo describe la superficie del metal desde la cual la corriente deja el metal para entrar a la solución y esta es el área donde la corrosión o disolución del metal se lleva a cabo (Ávila y Genescá 1986).

El cátodo es la superficie del metal hacia donde los electrones migran, no hay disolución del metal en el cátodo. El circuito se completa a través del metal mismo o afuera de la solución mediante un conductor que une dos piezas del metal (Ávila y Genescá 1986).

La oxidación o reacción anódica está marcada por el incremento en la valencia o en la producción de electrones. La disminución de la carga de valencia o el consumo de electrones significa una reducción o reacción catódica. Las dos reacciones ocurren simultáneamente y a la misma velocidad en la superficie del metal. La velocidad de oxidación equivale a la velocidad de la reducción (producción y consumo de electrones). En algunos metales, la corrosión se produce uniformemente en la superficie, mientras en otros casos, ésta es localizada (es decir ocurre en una área específica).

1.4 Corrosión del Acero en Concreto

En la actualidad y desde hace tiempo, el material más difundido en la industria de la construcción es el concreto, cuyo consumo supera al de todos los materiales de construcción. La mayoría de las estructuras de concreto está reforzada con varillas de acero y la corrosión de estos refuerzos es la causa principal del deterioro de las mismas en ambientes marinos (Torres Acosta 2001).

Cuando el acero embebido en concreto se corroe, se consume una capa de la superficie de éste y se forma una capa de productos de corrosión (óxido, Fe_2O_3 , o hidróxido de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_2$) en el perímetro de la barra. El volumen ocupado por dicho óxido (o hidróxido) es mayor que el que ocupaba el acero original, creando presiones contra el concreto que rodea al acero, éstas generan la formación de grietas y desprendimientos del concreto. Estas grietas y/o desprendimientos del recubrimiento de concreto, además de ser antiestéticas, pueden disminuir el anclaje del acero y, potencialmente, la resistencia del elemento estructural (Torres Acosta y Martínez Madrid 2001).

Las primeras observaciones sobre la corrosión de acero en concreto se hicieron a principios del siglo XX, principalmente en ambientes marinos y plantas químicas. Sin embargo, es hasta la segunda mitad de este siglo cuando el estudio sistemático de la corrosión de los refuerzos metálicos en concreto ha llegado a ocupar un papel importante en las investigaciones a nivel mundial por la gran ocurrencia del problema en muchos tipos de estructuras y por lo elevado de los costos de reparación. La corrosión del acero en concreto se considera como uno de los problemas más importantes para el mantenimiento de la integridad de las obras civiles, puentes, túneles, carreteras y puentes del país (Pérez Quiroz 2001).

Los constituyentes del concreto reforzado (varilla, cemento Portland, arena, grava y agua) le confieren propiedades excelentes a éste tales como: resistencia a la compresión y a la tensión. La elevada alcalinidad de concreto (pH entre 12.5 y 13.5) y resistividad eléctrica (en concreto sano de 100 $\text{K}\Omega\text{-cm}$ o mayor) proporcionan condiciones ideales para la pasivación (protección) del acero. La corrosión del acero de refuerzo en concreto

no se presenta, a menos que un agente externo al medio (Cl^- , SO_4^- , CO_2 , SO_2) modifique el estado pasivo normal de ese medio alcalino (Pérez Quiroz 2001).

El ion cloruro causa el rompimiento de la condición pasiva normal del acero en concreto y da como resultado el desarrollo de la corrosión. El umbral de cloruros que pueden iniciar la corrosión se ha estimado ser de una concentración de 710 ppm (para un $\text{pH}=12.5$). Por arriba de esta concentración la película protectora fallará irremediablemente. El ataque de los iones cloruros al acero embebido en concreto se describe como un proceso electroquímico donde el agua está presente, fungiendo como electrolito y proporcionando oxígeno que se reducirá en el cátodo. Los iones cloruro atacan al acero formando FeCl_2 (cloruro ferroso) y en una reacción secundaria se forma $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (hidróxido ferroso), dejando al ion Cl^- libre, que atacará nuevamente al acero (Pérez Quiroz 2001).

Otra forma de ataque por corrosión a la varilla de refuerzo es el fenómeno al que comúnmente se le denomina carbonatación. El CO_2 es un agente que está presente en la atmósfera y puede actuar sobre la superficie del concreto formando CaCO_3 , que provoca la reducción de la alcalinidad del concreto ($\text{pH}<12.5$). La parte esencial del proceso la desempeña el CO_2 por lo que éste recibe el nombre de carbonatación. El dióxido de carbono reacciona con los iones alcalinos que conforman al concreto para producir carbonatos; el pH del medio se ve disminuido y se presenta la corrosión. La característica de este proceso es la aparición de una banda que representa dos zonas con valores de pH diferentes, por lo general una zona de $\text{pH}<9$ (zona carbonatada) y otra de $\text{pH}>12$ (zona alcalina) (Pérez Quiroz 2001). La existencia de carbonatación en los concretos se determina usando un indicador (fenoftaleína). La difusión del $\text{CO}_{2(g)}$ es diferente tanto en agua como en aire; en el agua es 10^4 veces más lenta que en aire. Por lo tanto si los poros están secos el $\text{CO}_{2(g)}$ se difundirá rápidamente pero no reaccionará debido a la falta de agua, si están saturados la difusión será muy baja y se presentará muy poca carbonatación; si los poros están parcialmente saturados la carbonatación ocurrirá fácilmente (Pérez Quiroz 2001).

1.5 Planteamiento del Problema

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

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

- Inhibidores de corrosión (NO_3 , compuestos de arsénico o antimonio o mezcla de ambos)
- Aceros de refuerzo recubiertos (galvanizado, recubrimientos epóxicos)
- Acero inoxidable
- Protección catódica

Algunos de estos métodos lógicamente sólo aplican al momento de construir el elemento estructural. Pero ante el problema de poseer una infraestructura ya con tiempos de vida considerable y ser imposible tratar de reemplazar lo ya dañado, la necesidad de mantenerla en buen estado para su óptimo funcionamiento hace imperativo el buscar y revisar los medios para proteger estas estructuras. Teniendo como factores más importantes los que componen un entorno marino, como el caso de los cloruros que atacan al acero y lo degradan rápidamente, la Protección Catódica (PC), la cual se explicará con mayor detenimiento en el marco teórico, es uno de los métodos más efectivos para detener el avance de la corrosión y sobre ésta se buscan soluciones entre las diferentes sistemas de PC, que entre los más comunes utilizan materiales caros, equipo especializado y personal altamente calificado para ello y, por tanto, la búsqueda es hacia un sistema económicamente accesible, tanto en producto como en su aplicación.

Una vez visto que es posible controlar y hasta detener la corrosión del acero, se prosigue con la selección del sistema de PC a usarse, igual que el tipo de ánodo, que debe incluir como mínimo las siguientes consideraciones:

- La vida útil estimada de la estructura luego de la instalación de la PC
- Datos históricos de la operación de los ánodos
- La vida de servicio útil del ánodo
- La habilidad del personal disponible para monitorear el sistema
- Los costos de instalación inicial
- Los costo de mantenimiento y de reemplazo del ánodo

1.6 Objetivos

El objetivo general de este trabajo de investigación es demostrar la factibilidad de un sistema de PC utilizando una pintura comercial rica en zinc propuesta, a través de pruebas estandarizadas y utilizadas en el estudio de otros sistemas similares para conseguir que el sistema cumpla con las siguientes características:

1) Lograr un sistema cuya protección sea adecuada para el acero de refuerzo en concreto.

2) Ser un producto resistente a la humedad, rayos ultravioleta y a ambientes alcalinos, que tenga buena conductividad, buena adherencia al concreto y durable.

3) Ser un sistema económicamente rentable y óptimo, que no debe representar un alto costo en su aplicación y que no requiera de un equipo especializado para la aplicación del producto, ni de personal altamente calificado.

2.1 Protección Catódica

La Protección Catódica es un método electroquímico para eliminar o mitigar la corrosión de los metales inmersos en un electrolito. Como sistema actuando en contra del proceso de degradación, ha sido utilizado tiempo atrás en numerosas instalaciones que debido a sus condiciones de operación requieren de una integridad absoluta, tal es el caso de tuberías de conducción de hidrocarburos, plataformas marinas, barcos, muelles, etc. Sin embargo, es hasta la década de los 70's cuando se comienza a utilizar como medio de protección en sistemas concreto-metal, ya que se considera que es el único método capaz de detener el proceso de corrosión, aun en presencias de cloruros y con deterioros muy avanzados en las estructuras. Actualmente en los Estados Unidos es el método de protección en estructuras de concreto que más se utiliza, tanto en reparaciones como en estructuras nuevas.

El nombre de protección catódica se da porque el metal a proteger es obligado a comportarse como cátodo, es decir, en donde se lleva a cabo la reacción de reducción. Debido a condiciones específicas de pH y de potencial, se crean zonas activas o pasivas en el acero. En el caso del acero embebido en concreto se tiene que, debido a la alcalinidad del concreto y al potencial electroquímico del acero, se forma una película de óxido compacta y estable que es la encargada de proteger al metal de ataques posteriores (Torres Acosta et al. 2001). En condiciones normales de operación, la película evita una mayor degradación del acero, pero cuando las condiciones de pH o de potencial se alteran por diversos motivos, la película desaparece en ciertos lugares y la corrosión del metal se acelera. Tal corrosión u oxidación se traduce en términos prácticos como una pérdida de electrones del metal, provocando la formación de iones metálicos cuya cinética de transformación depende de la cantidad de electrones perdida y del medio que lo rodea (RED DURAR 1994).

El propósito primordial de la protección catódica es proveer al metal de los electrones que pierde debido al proceso de oxidación (Torres Acosta et al. 2001). El suministro de los electrones se puede realizar por dos vías: 1) Corriente Impresa: mediante una corriente eléctrica como fuente de electrones que obliga al metal de refuerzo a mantener un potencial eléctrico (exceso de electrones) que garantice su integridad; y 2) Ánodos de Sacrificio: se conecta eléctricamente al metal que se corroe un metal menos noble que el Fe, o sea, un metal que sea más susceptible a oxidarse que el metal de refuerzo (o preesfuerzo). De esta forma, los electrones que el ánodo pierde, le sirven al acero dentro del concreto para mantenerse en buen estado.

La protección catódica se basa en ubicar al potencial del acero embebido en el concreto dentro de la zona de inmunidad en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámica o de Potencial-pH, más conocido como diagrama de Pourbaix (Figura 2.1). En el caso del hierro, se puede observar que están perfectamente delimitadas las zonas de corrosión, inmunidad y pasividad. Para poder pasar el hierro a la zona de inmunidad hay que disminuir su potencial a un valor de -0.620 voltios con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH o SHE), que equivale a -0.800 voltios con respecto al electrodo de Ag/AgCl.

Desde el punto de vista cinético, en un sistema cualquiera, en el lugar donde se está desarrollando la corrosión, existe un balance perfecto entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal. Si una corriente adicional es impuesta por medio de un circuito externo sobre un metal que se corroe, la polarización del cátodo continuará y se extenderá desde el potencial de corrosión de circuito abierto (E_{corr} en Figura 2.2) a un valor igual o inferior al potencial de circuito abierto del ánodo (E_a). Cuando este punto es alcanzado, un estado equipotencial existirá; no hay ninguna distinción entre los sitios anódicos y catódicos locales y la corrosión se detiene, es decir, la reacción anódica en el

metal se anula, siendo “ $i_{aplicada}$ ” la corriente catódica que tendrá que ser suministrada por el sistema de protección catódica (Ávila y Genescá 1986).

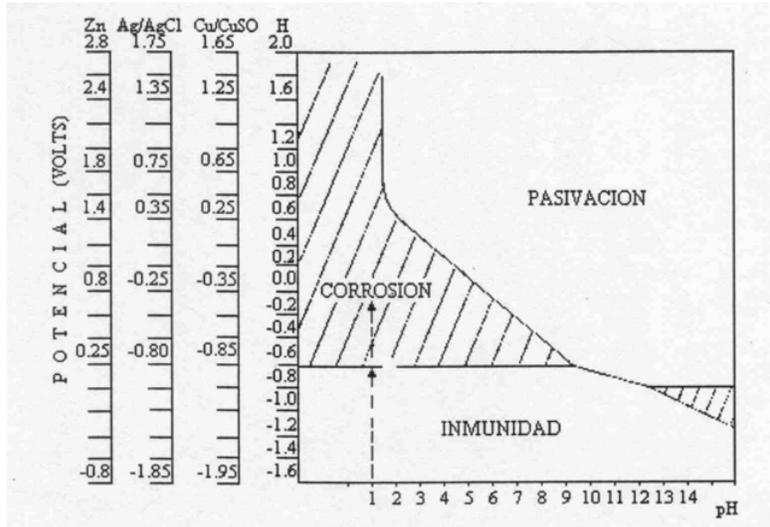


Figura 2.1 Diagrama de Pourbaix (E vs pH) para el hierro (Ávila y Genescá 1986)

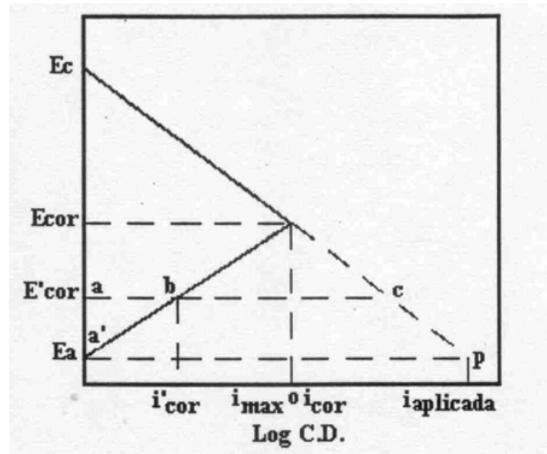


Figura 2.2 Diagrama de Evans (polarización) mostrando el principio de la protección catódica (Ávila y Genescá 1986)

En otras palabras, cuando la corriente aplicada es incrementada gradualmente, en la mitad del camino ésta ofrecerá una protección parcial con un potencial de corrosión igual a E'_{corr} y corriente de corrosión i'_{corr} igual a $b-a$ y $i_{protección}$ igual a la corriente $c-b$. Cuando la corriente aplicada es incrementada, hasta que el potencial catódico (E_p) coincida con el potencial anódico (E_a), entonces la corriente de corrosión llega a ser cero y la corriente aplicada llega a ser igual a $p-a'$ (Ávila y Genescá 1986).

Un desglose del diagrama de polarización de la Figura 2.2 es presentado en la Figura 2.3 para indicar los estados de poca o nula protección (2.3a), protección parcial (2.3b) y protección completa (2.3c).

Para tener una idea más clara de los sitios anódicos y catódicos, como ánodos y cátodos locales, sobre un metal o estructura corroyéndose, se presenta la Figura 2.4, que proporciona una buena idea de lo descrito anteriormente. La figura (a), representa el estado normal de corrosión cuando ambos, el cátodo y el ánodo, están inmersos en un medio agresivo. La figura (b), representa la protección parcial, con una reducida velocidad de corrosión, como resultado de un inadecuado suministro de corriente aplicada. Y la figura (c) muestra el caso de suficiente corriente suministrada para mantener un estado equipotencial en la superficie de un metal o estructura.

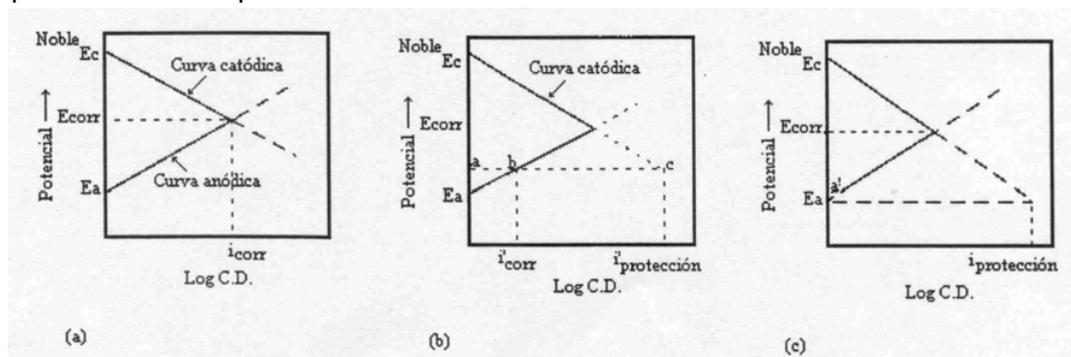


Figura 2.3 Diagramas vs polarización de densidad de corriente para protección catódica: (a) sin protección, (b) protección parcial y (c) protección completa (Ávila y Genescá 1986)

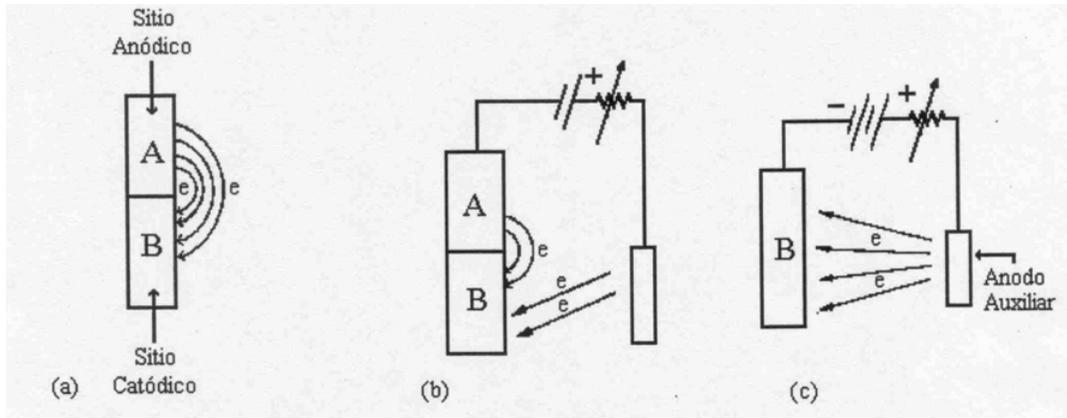


Figura 2.4 Protección catódica de un metal: (a) protegido, (b) parcialmente protegido y (c) completamente protegido (Ávila y Genescá 1986)

2.2 Condiciones de la Protección Catódica

A partir de ciertos criterios termodinámicos se podría escoger el valor del potencial de equilibrio de la reacción anódica como potencial de protección, aunque no es posible utilizarlo por dos motivos:

- 1) Se debe conocer la composición química de la solución en contacto con la superficie metálica bajo condiciones de protección. Dicha composición en muchos casos es muy difícil precisarla y es considerada como una variable que depende de las condiciones del ambiente, estado de la superficie (lisa, rugosa), etc.
- 2) Se requiere que no se encuentren presentes iones del metal que se corroe o que su contenido sea muy bajo, lo que es normal en la práctica de protección catódica de estructuras enterradas en suelos o mar; en este caso el potencial de equilibrio toma valores muy negativos y tiende a infinito en concentraciones cercanas a cero. Esta relación entre el equilibrio del metal que se corroe y la concentración de los iones está fijada por la ley de Nernst (Fontana 1988).

El potencial de protección se podría definir como aquél en el cual la velocidad de corrosión debe mantenerse lo suficientemente baja, es decir, menor a un límite fijado. A partir de esta definición, experimentalmente puede realizarse la determinación del potencial de protección encontrando la pendiente catódica (con la gráfica de potencial/logaritmo de densidad de corriente) con lo que se determina el valor de potencial en el cual se inicia el comportamiento lineal de Tafel. Este valor señala cuándo la velocidad del proceso de corrosión es despreciable, como se observa en la Figura 2.6 de un acero en solución acuosa aireada (Ávila y Genescá 1989).

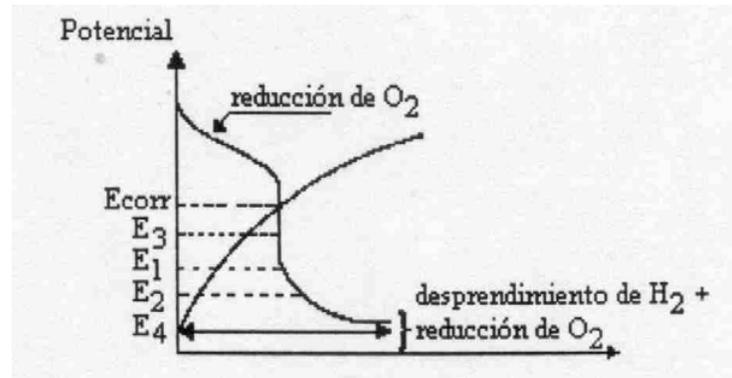


Figura 2.6 Diagrama de potencial- corriente en un sistema de corrosión de control catódico por difusión de oxígeno (Ávila y Genescá 1989)

El E_4 corresponde a una elevada corriente que lleva a una protección completa, pero produce un importante desprendimiento de hidrógeno. En este caso el más indicado es el que se encuentra entre E_1 y E_2 , en cuyas condiciones no se disminuye el efecto de protección como en el caso de E_3 o superiores y, por lo tanto, la corriente se mantiene en valores pequeños en los que el desprendimiento de hidrógeno es despreciable.

2.3 Tipos de Protección Catódica

2.3.1 Protección Catódica por Corriente Impresa

Este tipo de protección contra la corrosión involucra suministrar al sistema a proteger la corriente necesaria para que la estructura se mantenga en un estado pasivo o inmune (Fontana 1988). Para estar dentro de la zona de inmunidad o pasividad es necesario conservar un valor de potencial "X" en el sistema concreto-metal. Dicho valor se modifica cuando se presenta corrosión en el sistema y puede corregirse o mantenerse en valores adecuados mediante la aplicación de una corriente. Lo que se hace es suministrar electrones mediante una fuente de poder al acero, de tal forma que se favorezca en su superficie la reacción de reducción del ion hierro a hierro metálico.

Este tipo de sistemas es el que se utiliza de forma más común en estructuras de concreto, ya que la elevada resistividad de estos sistemas puede vencerse mediante el uso de generadores eléctricos de potencia regulable. Es por ello que actualmente numerosas estructuras cuentan con este tipo de protección aun en condiciones ambientales adversas, sin embargo su uso implica una instalación inicial costosa por requerir rectificadores de corriente y un sistema de monitoreo continuo, aunque resulta la más efectiva.

2.3.2 Protección Catódica por Ánodos de Sacrificio

El método se basa en la diferencia que existe en el potencial electroquímico de los metales (Fontana 1988). La serie electromotriz es una tabla con diferentes reacciones electroquímicas de metales a las cuales corresponde un valor particular de potencial respecto a una referencia, en este caso es la reacción de reducción del hidrógeno ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$), cuyo valor de potencial es arbitrario y es cero. La Tabla 2.1 muestra la serie electromotriz de algunos de los metales más conocidos.

La protección del acero de refuerzo se logra aprovechando la mayor diferencia de potencial de los elementos que se encuentran por debajo del Fe en la serie. El fin es conectar eléctricamente ambos elementos dentro de un electrolito, provocando que la reacción de oxidación del metal más activo aporte los electrones al acero, obligándolo a establecer una reacción de reducción y así mantenerse con estado de oxidación cero.

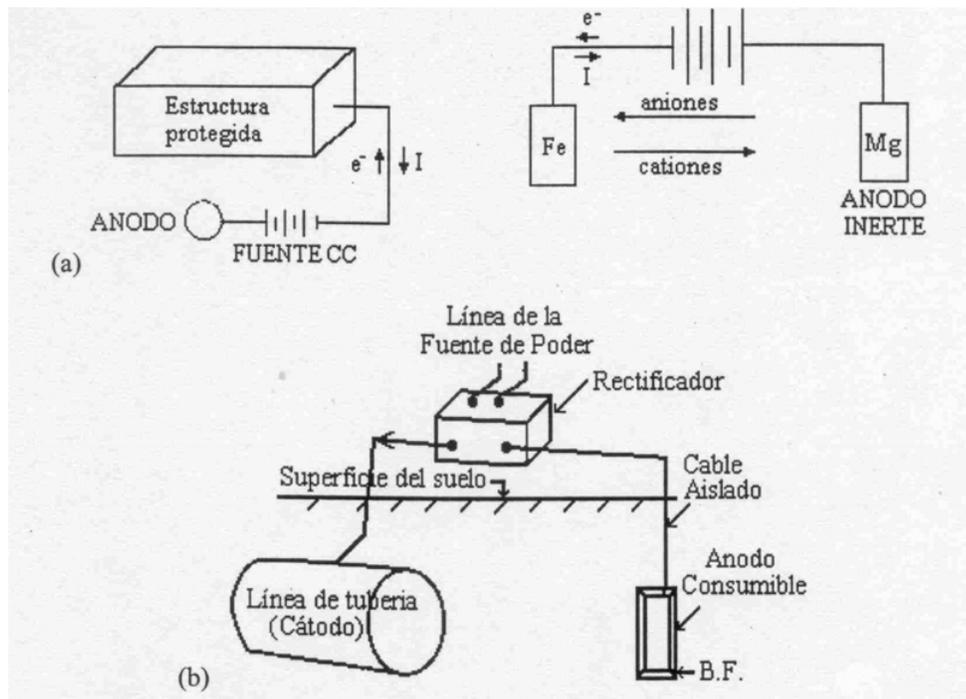


Figura 2.7 Protección catódica por corriente impresa (Ávila y Genescá 1989)

Los elementos que comúnmente se utilizan para evitar que el acero de refuerzo sufra daño por corrosión son el aluminio, el zinc y el magnesio (sus potenciales de media celda se encuentran por debajo del potencial de reacción de reducción del hierro) (Ávila y Genescá 1989).

Es importante señalar que en este tipo de sistemas, debido a que la cantidad de electrones que se suministra al cátodo está controlada sólo por la cantidad de elemento activo que funciona como ánodo, es necesario que el electrolito tenga una resistencia baja al paso de corriente para que el proceso sea eficiente. Lo anterior es difícil que se presente en el concreto, por lo que este tipo de sistemas está limitado a situaciones de altos niveles de humedad en puentes y en estructuras concreto-metal expuestas a un medio ambiente marino (Pérez Quiroz 2001). Otro factor importante en los sistemas de protección catódica es la eficiencia de los ánodos en la capacidad de drenaje de corriente suministrada (Ávila y Genescá 1989). Lo anterior se refiere a qué cantidad de la corriente generan los ánodos realmente; esta propiedad está dada en función de la composición química, tamaño, geometría y tipo de elemento base del ánodo.

Tabla 2.1 **Serie de fuerza electromotriz (Ávila y Genescá 1989)**

Reacción	Potencial a 25 °C (V)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.500
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1.190
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.857
$\text{Ag}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.799
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.337
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.036
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.990
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.762
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.370

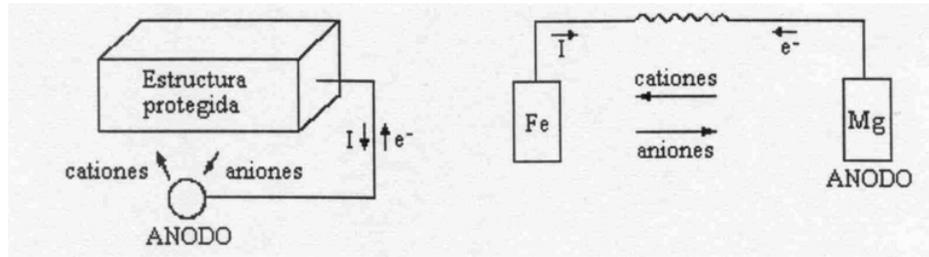


Figura 2.8 **Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio (Ávila y Genescá 1989)**

2.4 Criterios para Protección Catódica

Se han empleado algunos criterios para determinar si una estructura está protegida o no de la corrosión. La Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE) especifica como importantes tres criterios para determinar cuando una estructura de acero está protegida catódicamente (NACE 1999):

- Un voltaje de -0.850 mV respecto al electrodo de Cu/CuSO_4 (SCS) saturado.
- Un desplazamiento del E_{corr} de 100 mV en dirección negativa, determinado por la interrupción de la corriente y eliminando la caída óhmica.
- Un voltaje al menos más negativo que el establecido en donde comienza el comportamiento de Tafel de la curva $E-\log I$.

De acuerdo con la norma ASTM 876-91, el criterio para determinar si una estructura presenta corrosión es el que presenta la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 **Probabilidad de corrosión según Norma ASTM C 876-91**

E_{corr} (mV vs CSC)	Probabilidad de corrosión
> -270	10% de que no suceda
De -270 a -350	Incierta
< -350	90% que suceda

El criterio de protección de la polarización a 100 mV resultó de investigaciones empíricas. Los autores aplicaron la teoría de la interrupción de la corriente y recomiendan procedimientos para la medida del potencial "Instant Off" (medir el potencial 15 segundos después de desconectar el sistema), investigando también los efectos de la temperatura, potencial estático y la densidad de corriente. Este criterio se cumple cuando el acero se depolariza una cantidad mínima de 100 mV en dirección negativa al interrumpir la corriente protectora. Esta caída de potencial se monitorea contra un electrodo de referencia estable por un periodo de pocas horas (2-8 hrs) (NACE 1999). Cuando la corriente se interrumpe hay un cambio inmediato en el voltaje, resultado de la eliminación de la caída ohmica, también llamada IR, y no debe de incluirse en las medidas de caída de potencial. La lectura inicial del potencial de depolarización se tomará después de que la caída ohmica es eliminada (NACE 1999).

El criterio de E-log I también se ha revisado críticamente, aunque los equipos de ensayos, el procedimiento e interpretación estén bien descritos. Sólo los efectos de variables no controladas, tales como la cubierta de concreto, temperatura y contenido de humedad, pueden disminuir la efectividad de este criterio. Se ha observado que la densidad de corriente establecida por el ensayo E-log I, es generalmente más alta, que el que se requiere para alcanzar los 100 mV de polarización.

Otro de los criterios sugiere alcanzar y mantener la polarización con potenciales específicos, tales como -700 mV o -850 mV vs CSE. La aplicación de tales criterios ha encontrado como resultado que hay un alto e innecesario requerimiento de corriente. Esto puede causar cierto daño prematuro del ánodo y de los alrededores del concreto.

2.5 Sistemas de PC por Ánodos de Sacrificio Aplicados Superficialmente

2.5.1 Sistemas de Zinc Termorociado en Puentes

Este tipo de sistemas consiste en la aplicación de un material que actúa como ánodo sobre la superficie del concreto. Los materiales más comunes son las pinturas conductoras (base carbón) y el rociado térmico de zinc (Torres Acosta et al. 2001). Las pinturas conductoras son aplicadas por rociado o con rodillo; después de su aplicación se utilizan otros recubrimientos como acabado estético (Torres Acosta et al. 2001). Los sistemas de rociado de zinc se utilizan como sistemas de ánodos de sacrificio (Brousseau et al. 1996, Sagüés y Powers 1994, Powers et al. 1992, Sagüés et al. 1994). La técnica consiste en aplicar una capa delgada de zinc sobre la superficie del concreto. La aplicación de zinc se realiza mediante un sistema de rociado térmico, el cual involucra la formación de un spray de metal fundido que se deposita sobre la superficie. El spray se obtiene fundiendo el zinc por medio de la combustión de una mezcla de gas-oxígeno o gas eléctrico a alta presión, la cual transporta pequeñas gotas del metal fundido hacia la superficie a cubrir. El zinc puede aplicarse como polvo o como alambre, dependiendo del sistema de aspersión con que se cuente.

El zinc se aplica a la superficie del concreto, preparada previamente mediante chorro de arena. La Figura 2.9 presenta un ejemplo de este tipo de película de zinc en probetas de concreto de laboratorio. En ciertas circunstancias el zinc puede ser aplicado directamente sobre la varilla, la cual debe también estar perfectamente limpia y con un acabado determinado.

El modo de protección del Zn es relativamente simple: actúa como un elemento activo frente al acero, es decir, se oxida y cede electrones a la varilla evitando que ésta se corroa. La acción se puede hacer ya sea mediante el contacto directo de ambos metales, en el caso de la aplicación de zinc sobre el acero de refuerzo, o aplicando el zinc sobre el concreto y conectando ambos metales mediante un cable conductor. El electrolito en ambos casos es el concreto y los iones en él contenidos.

La protección activa del Zn depende de la cantidad de Zn libre disponible, o sea, la protección ejercida por 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 (Tudor y Risk 1998).

La experiencia ha demostrado que el zinc aplicado por metalización proporciona relativamente alta corriente de protección al principio, pero esta corriente disminuye significativamente con el tiempo (Sagüés y Powers 1994, Powers et al. 1992, Sagüés et al. 1994). 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 está en función de la calidad y composición del concreto, la contaminación por cloruros, contenido de humedad y temperatura), el espesor del recubrimiento 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 (Lankard y Bennett 1994). Una investigación llevada a cabo sobre 22 estructuras en EUA, Canadá y Francia, en total unos 46,000 m² de superficie de concreto de diversas estructuras, proporcionó el dato de que al menos la mitad estaba siendo protegida mediante corriente impresa (McGill y Shike 1997). Los ánodos que trabajaron exitosamente en forma galvánica estaban invariablemente instalados en o cerca de la zona de "splash" o de mareas en agua de mar, resultando como consecuencia mojados periódicos con el agua de mar (Sagüés y Powers 1994, Powers et al. 1992, Sagüés et al. 1994).

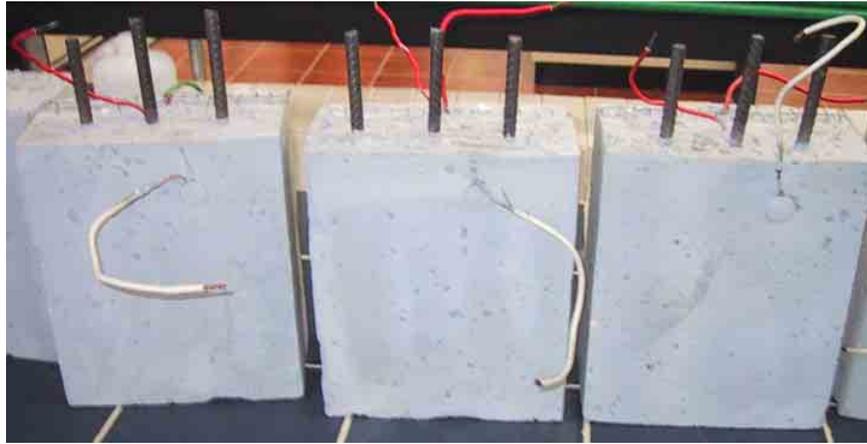


Figura 2.9 Ejemplo de probetas con zinc termo-rociado estudiadas en el IMT

Las desventajas anteriores han hecho que se busquen otras alternativas como los sistemas a partir de pinturas conductoras (o polímeros conductores). La mayoría de estos polímeros conductores utilizan una matriz de epóxico relleno con algún material conductor denominado “filler”. A su vez, este “filler” es un material que comúnmente está fabricado con algún producto a partir de carbón, haciendo que el polímero conductor sea menos noble que la barra a proteger. Esto ha hecho que la mayoría de los polímeros conductores sean utilizados en sistemas de PC por corriente impresa (Clemeña and Jackson 1998).

En los últimos cinco años se ha comercializado un sistema de PC de la compañía 3M denominado Zinc-Hydrogel Anode 4727. Este sistema está compuesto de un material adhesivo (hydrogel) que a la vez funciona como el polímero conductor entre la barra de acero y una lámina de zinc que se coloca sobre esta película conductora (Torres Acosta et al. 2001).

Los resultados que hasta la fecha se tienen, han demostrado su economía y facilidad de colocación en estructuras de concreto en ambiente semi-húmedo y seco. En cambio en climas tropicales cuya humedad promedio anual es mayor del 85%, como en

las zonas costeras del Golfo de México, o en porciones de las estructuras que están en contacto directo con la zona de mareas, se ha observado que el hidrogel se consume y las láminas de zinc, que funcionan como el ánodo de sacrificio, se desprenden de la superficie de concreto resultando así un sistema muy poco durable (Torres Acosta et al. 2001).

2.5.2 Sistemas de Recubierta de Zinc

Este sistema utiliza un ánodo de zinc instalado sobre la superficie del concreto para proveer la corriente de protección catódica. El ánodo empleado se obtiene originalmente en forma de alambre, el cual, usando equipo especial, se deposita en la superficie del concreto en forma de recubrimiento superficial (Figura 2.10). Normalmente el zinc se aplica en obra en un espesor de 150 a 350 micrómetros sobre la superficie del concreto. La fuerza de adhesión inicial entre el zinc y el concreto generalmente varía entre 0.62 y 1.02 MPa. Sin embargo, esta adhesión gradualmente aumenta después de algunos días (Lasa 2001).

El método de instalación en puentes requiere remover el concreto delaminado en la estructura. La superficie del concreto remanente, así como cualquier armadura que haya sido expuesta, se limpian usando el sistema de abrasión de arena antes de la aplicación del zinc. Generalmente, la conexión eléctrica entre el ánodo y la armadura se provee directamente por la aplicación directa del zinc sobre la armadura. El concreto delaminado que es removido no se reemplaza. Si la restauración del concreto delaminado fuera necesaria, entonces debe proveerse una conexión mecánica y la aplicación del zinc se efectúa después que el concreto nuevo esté suficientemente curado (aproximadamente 7 días). Para reducir el deterioro acelerado del ánodo en aplicaciones donde el ataque de los elementos es severo, una recubierta de silicato de zinc es usada. Su costo aproximado

es de USD\$ 24.00 por pie cuadrado, (no incluye preparación del concreto, para la aplicación) (Lasa 2001).

Este sistema se ha utilizado en estructuras de armadura convencional así como de armadura con cubierta epóxica. En todas las aplicaciones evaluadas, la polarización del potencial de voltaje ha sido medida sobre los 100 milivoltios. La densidad de corriente típica es alrededor de 1 miliamperio por pie cuadrado (10.7 mA/m^2) en armadura convencional y 0.5 miliamperios por pie cuadrado (5 mA/m^2) en armadura de cubierta epóxica (Sagüés et al. 1994).

Como ánodo de sacrificio, este sistema provee protección catódica por un término de aproximadamente 7 a 9 años. Si largos periodos de protección son requeridos, entonces es necesario establecer un programa de mantenimiento donde el ánodo es re-aplicado periódicamente. Es importante mencionar que este ánodo se puede utilizar en sistemas de corriente impresa el cual extiende el periodo útil de servicio (Sagüés et al. 1994).



Figura 2.10 Aplicación de recubierta de zinc en concreto armado (Lasa 2001)

2.5.3 Sistema de Placas de Zinc Perforadas

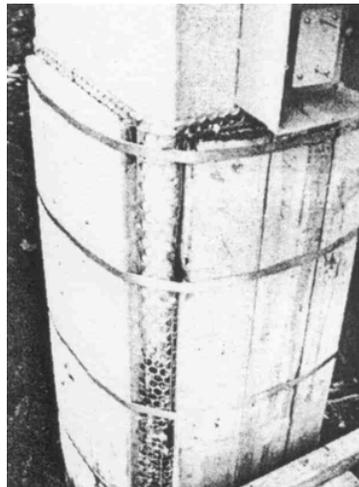
Este sistema está diseñado para proteger estructuras localizadas en ambientes marinos y consta de placas de zinc firmemente colocadas sobre la superficie del concreto a ser protegido. Las placas son fabricadas con perforaciones que permiten la acumulación de humedad para reducir la resistencia de contacto entre el ánodo y la superficie del concreto (ver Figura 2.11). Aunque el sistema solamente se ha utilizado para proteger pilotes, en teoría, cualquier concreto de superficie plana puede ser protegido (Lasa 2001).

Las dimensiones de la placa son de 22.8 centímetros de ancho por 0.12 centímetros de espesor y se colocan de la zona de elevación de marea baja hacia arriba. La dimensión longitudinal varía basado en la medida longitudinal del área a ser protegida. Cada placa contiene 7.8 kilogramos de zinc por metro cuadrado. El método de instalación consiste en conectar varias placas consecutivamente, hasta alcanzar la dimensión horizontal necesaria. Para protección de pilotes, esta dimensión es igual a la dimensión del perímetro del pilote (ver Figura 2.11). Las placas se fijan al concreto mediante paneles de madera y plástico, con ranuras de 0.635 centímetros de profundidad para el paso de la humedad a la superficie del contacto. Si existiese delaminación del concreto, éste debe ser reemplazado y el terminado debe de coincidir con las dimensiones originales de la estructura. Las placas se conectan directamente al acero usando cable eléctrico convencional. Su costo aproximado es de USD\$ 35.00 por pie cuadrado, (no incluye preparación del concreto, para la aplicación) (Lasa 2001).

Además de las placas ánodo sobre el nivel del agua, se necesitan ánodos de sacrificios sumergidos para proveer la corriente necesaria para polarizar la parte sumergida del pilote. A pesar de que típicamente la actividad corrosiva en las partes sumergidas es mínima debido a la ausencia de oxígeno, la polarización de este sistema es requerida. Sin la polarización de la parte sumergida, durante los periodos de marea alta, el área de las placas en contacto con el agua descarga una gran cantidad de

corriente hacia la parte de la armadura sumergida. Con el tiempo esto reduce significativamente la vida de servicio útil del sistema (Lasa 2001).

Este sistema ha sido usado en tres puentes, dando protección catódica a los pilotes. La densidad de corriente inicial es de 16.1 miliamperios por metro cuadrado de concreto, con una polarización del potencial de voltaje promedio de 400 milivoltios (Lasa 2001).



**Figura 2.11 Sistema de placas de zinc perforadas en partes de cambio de marea
(Lasa 2001)**

2.5.4 Sistema de Encapsulación con Ánodo de Zinc

Este sistema fue diseñado también para pilotes de puentes. El ánodo se compra preinstalado dentro de un molde de fibra de vidrio que se coloca alrededor del pilote a la altura del área dañada por corrosión. El molde permite una separación entre él y el pilote de aproximadamente 5 centímetros, este espacio se llena con una mezcla de mortero con un alto contenido de cemento. La malla ánodo se instala en la superficie interior del molde de manera que los óxidos producidos por el proceso de consumo no afecten la encapsulación del mortero. La composición química de la malla ánodo es de 99.9% de zinc puro con un masa de 16 kilogramos por metro cuadrado y una densidad de 0.02

kilogramos por centímetro cuadrado. La encapsulación se comienza a la elevación de la marea baja y se extiende hacia arriba hasta encapsular completamente el área de corrosión (requiere de ánodos sumergidos para extender la vida útil del sistema). Los dos ánodos se conectan fuera del módulo de encapsulación donde la corriente y otros parámetros pueden ser medidos (Lasa 2001).

La operación de este sistema típicamente produce una polarización inicial de alrededor de 300 milivoltios, con una densidad de corriente de 16 miliamperios por metro cuadrado. El ánodo sumergido genera la mayor parte de corriente. La polarización a largo plazo se establece alrededor de 400 milivoltios (Lasa 2001).

2.5.5 Sistema de PC Propuesto a partir de una Pintura Rica en Zinc

El alto costo en su colocación y la desventaja de que la corriente que drena el sistema de ánodo de zinc termo-rociado disminuye con el tiempo, entre otros sistemas ha promovido la búsqueda de nuevas alternativas para proteger estructuras en proceso de degradación por corrosión. El sistema propuesto en esta investigación posee las bondades de los sistemas de PC superficiales descritos con anterioridad. Este sistema utiliza un polímero conductor con el ánodo de sacrificio incluido mediante un epóxico rico en zinc, el cual es adherido a la superficie del concreto mediante procesos especificados por el fabricante (Sika Mexicana, 2000). Este sistema es resistente a un ambiente de alta humedad o que esté expuesto a ciclos de mojado-secado. Este trabajo presenta los resultados que hasta la fecha se tienen del comportamiento de este tipo de sistema de PC en su fase inicial usando probetas de laboratorio.

Capítulo 3 Procedimiento Experimental

Para este trabajo se fabricaron 28 prismas de concreto (dimensiones 90x190x305 mm), con tres varillas de refuerzo del #4 (1.27 cm. de diámetro) en su interior; las probetas fueron seleccionadas para un sistema de protección catódica en tres diferentes humedades relativas (posteriormente descrito) de manera que se utilizaron dos probetas de trabajo y dos controles por cada humedad relativa (HR), totalizando 12 probetas para la aplicación de la pintura. El resto de las probetas se dejaron para trabajos futuros con algún sistema de protección alternativo.

3.1 Fabricación de Probetas

3.1.1 Los Moldes

Se fabricaron 7 moldes de madera, formados con duela y triplay de pino, con capacidad de cuatro probetas por molde. Las piezas de madera de los moldes fueron atornilladas para facilitar su armado y desarmado. Una vez listos los moldes, se curaron por periodo de una semana con diesel; para colar las probetas en éstos. Se les colocó una placa de metal transversalmente a 5 cm del frente del molde, que funcionó para separar el concreto contaminado con cloruros del concreto sin contaminación, durante el colado. El concreto contaminado con cloruros fue aproximadamente el 83.6% del total del volumen de la probeta, como se ve en las Figuras 3.1 y 3.2.

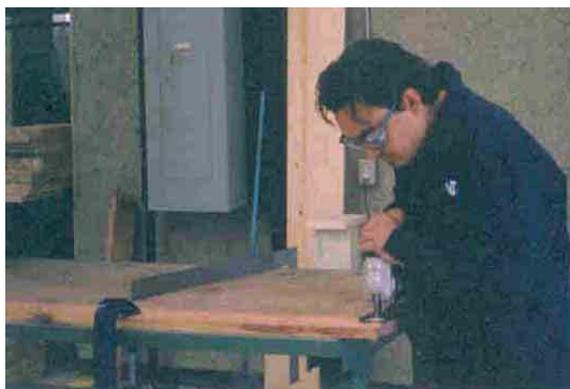


Figura 3.1 Preparación de los moldes



Figura 3.2 Preparación de los moldes: aplicación de una capa de diesel a los moldes terminados

En las probetas fueron colocados electrodos de referencia internos de barra de titanio de 8 cm de largo y 5/16" de diámetro. A esta barra se le unió un cable eléctrico de calibre 18 para usarse como contacto externo posteriormente en las mediciones.



Figura 3.3 Molde terminado mostrando las tres barras de refuerzo, el electrodo de referencia interno de titanio y la placa de acero galvanizado para separar las zonas con y sin cloruros

3.1.2 Las Varillas de Acero de Refuerzo

Se colocaron 3 varillas de refuerzo por cada probeta, para este refuerzo se usaron varillas del #4 (1.27 cm de diámetro) de 30.0 cm de longitud con resistencia a la fluencia (f_y) nominal de 4200 kg/cm². Las barras fueron cortadas con una segueta. Después de cortadas las barras fueron esmeriladas en las puntas para eliminar rebabas producidas en el corte con segueta (ver Figura 3.4). Después, las 84 piezas de refuerzo fueron marcadas en sus extremos con numeración del 01 al 84 para su identificación. El siguiente paso fue lijarlas y limpiarlas con metanol para liberarlas de óxido, grasa y demás elementos que impiden la adherencia con el concreto y cooperan con la oxidación. Finalmente, las varillas fueron pesadas. El peso promedio de las varillas fue de 415.50 gramos.



Figura 3.4 **Cabeceo de varillas utilizando piedra de esmeril de banco**

3.1.3 El Concreto

El concreto utilizado para la fabricación de las probetas fue hecho con cemento APASCO tipo CPC 30 R, con peso específico de 3.12. El agregado grueso fue producto de la trituración de basalto con tamaño máximo nominal de

18.25 mm, y su procedencia fue de dos bancos de materiales: Banco Cotita y Banco Azteca. En la Tabla 3.1 se presentan las propiedades físicas más importantes del agregado grueso usado en la fabricación del concreto. Las propiedades físicas del agregado fino (arena) se presentan en la tabla 3.2.

TABLA 3.1 Propiedades físicas de los agregados gruesos (grava)

Procedencia	COTITA	AZTECA
M. F./TMA	5 – 20	43952
Densidad (kg/litro)	2.60	2.60
Humedad (%)	2.09	3.52

Tabla 3.2 Propiedades físicas del agregado fino (arena)

M. F./TMA	0 – 5
Densidad (kg/litro)	2.47
Humedad (%)	12.26

El concreto fue fabricado con una relación agua/cemento (a/c) de 0.5, un revenimiento de 10 cm y un valor mínimo de resistencia a la compresión teórica de 350 kg/cm². Durante el mezclado del concreto se añadió un aditivo marca EUCOMEX reductor de humedad, código RA 300, en una dosificación de 5.00 cc/Kg. La dosificación de la mezcla se presenta en la Tabla 3.3.

TABLA 3.3a Dosificación de la mezcla de concreto utilizado sin cloruros

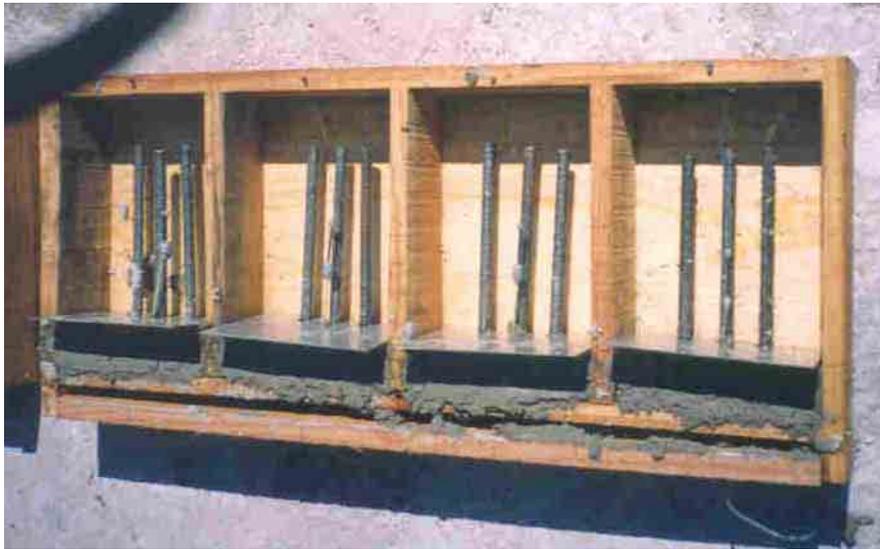
Arena	676	(kg/m ³)
Cemento	394	(kg/m ³)
Grava (Cotita*)	632	(kg/m ³)
Grava (Azteca*)	420	(kg/m ³)
Aditivo	1.945	(kg/m ³)
Agua	197	(kg/m ³)

TABLA 3.3b Dosificación de la mezcla de concreto utilizado con cloruros

Arena	338	(kg/m ³)
Cemento	197	(kg/m ³)
Grava (Cotita*)	316	(kg/m ³)
Grava (Azteca *)	210	(kg/m ³)
Sal	8	(kg)
Aditivo	1.945	(kg/m ³)
Agua	98.5	(kg/m ³)

El colado se realizó en dos partes (ver Figuras 3.5 y 3.6.). El primer mezclado se realizó con un concreto normal (arena, agregado grueso, cemento y agua). El segundo, se fabricó agregándole cloruro de sodio (NaCl), para simular los cloruros de un ambiente marino. El NaCl se agregó para tener una contaminación de Cl⁻ del orden de un 3% en peso del cemento. Para ello se agregó aproximadamente un 7% de NaCl en peso del cemento. Los mezclados fueron de 1 y 0.5 metros cúbicos con cloruros y sin cloruros respectivamente. La preparación

del concreto se realizó en la fábrica de la compañía APASCO en la ciudad de Querétaro.



Figuras 3.5 Colado de sección sin cloruros



Figura 3.6 Colocación de la porción de concreto con cloruros

3.1.4 Geometría de las Probetas

La geometría de las probetas fabricadas fue prismática para así tener una mejor representación de los elementos estructurales, además que tuvieran semejanza con probetas de otros estudios para facilitar la comparación de los resultados obtenidos (Sagüés 1994 y Torres Acosta et al. 2001). Cada probeta que contenía tres barras de refuerzo del #4 (13 mm de diámetro nominal) tenía un recubrimiento de concreto de 25 mm y una barra de titanio entre las varillas y la superficie de la probeta.



Figuras 3.7 **Pruebas de revenimiento de los concretos durante su fabricación**

3.2 Periodo de Curado y Estabilización

Después de la preparación del concreto y el colado, las probetas se dejaron por un espacio de una semana dentro de sus moldes en el sitio donde fueron preparadas. Al finalizar este periodo de curado, se trasladaron las probetas dentro de los moldes al laboratorio de Equipamiento del IMT, donde se desarmaron los moldes, se extrajeron las probetas y se marcaron para su identificación. Se dejaron durante un mes en el ambiente de laboratorio (Figura 3.8) para proceder con la preparación de las cámaras de humedad controlada y del sistema de protección.

Al finalizar dicho período se escogieron 12, probetas de las cuales seis se denominaron controles (2 para cada humedad relativa) y otras seis se denominaron probetas de trabajo (2 para cada humedad relativa), en las cuales las barras de acero y el ánodo en estudio se interconectaron. Posteriormente en la tabla 3.5 se presentan las diferentes probetas utilizadas y su nomenclatura.

3.3 Aplicación del Polímero

El sistema de protección seleccionado para estudiar su comportamiento fue un polímero base en un epóxico inorgánico rico en zinc. El producto utilizado se escogió porque cumplía con las características dadas en los objetivos de este estudio: resistente al agua, buena adherencia al concreto, buena resistencia a ambientes alcalinos y resistencia a los rayos ultravioleta. El producto escogido fue un imprimante epóxico inorgánico rico en zinc de la marca Sika. Este es un recubrimiento de dos componentes base resinas epóxicas de buena resistencia química. Se usa como imprimante para estructuras metálicas, expuestas a ambientes agresivos industriales y marinos. Entre sus ventajas cuenta con una buena adherencia al soporte, buena resistencia química y buena resistencia a la abrasión. Entre otras propiedades del polímero se puede mencionar que su color es gris, la viscosidad de 100 a 10 kerbs a 25°C, compuesto de resina epóxica poliamida y polvo de zinc, 65% de sólidos en volumen, excelente resistencia a álcalis, petróleo, agua dulce/salada y buena resistencia contra ácidos (Sika 2000).

El polímero fue aplicado en la dosis recomendada por el manual del fabricante (Sika 2000). Para su aplicación, la superficie del concreto debe estar seca y limpia de contaminantes que puedan interferir con la adherencia del producto. La superficie de las probetas se limpió con cepillo de cerdas de metal y removiendo el polvo en su totalidad. La superficie para la aplicación del polímero se delimitó con cinta elástica adhesiva (Figura 3.9), dando un área de 239.38 cm² aproximadamente, correspondiente al área perimetral de las varillas embebidas en el concreto (cada varilla tiene un área superficial en contacto con el concreto contaminado por cloruros de 79.79 cm²).

Para la preparación del producto se agitó cada componente en su empaque, se vertió el catalizador B sobre el catalizador A (base) en relación de 4:1 (A:B). Se mezcló manualmente hasta obtener una mezcla homogénea. Estas cantidades de material se vertieron en un envase metálico de tres litros de capacidad, donde se agitó el material con espátula hasta lograr la homogeneidad requerida.



Figura 3.8 **Pruebas durante su periodo de estabilización en el ambiente de laboratorio**

Después de mezclados los dos componentes, se aplicó el polímero con brocha de cerdas, dándole a cada probeta tres manos, dejando un intervalo de 10 minutos entre cada aplicación para su secado, dejando al final una película de espesor similar al de la cinta de enmascarado.



Figura 3.9 **Aplicación del polímero sobre una de las superficies de los prismas de concreto utilizando una brocha de cerdas naturales**

3.4 Preparación de las Cámaras de Humedad Controlada

Una vez listas las probetas (Figura 3.10), se procedió con la preparación de las cámaras de humedad. Para ello se utilizaron cajas de plástico transparente de 69 x 48 x 41 cm, en las que se podían colocar hasta tres probetas por cámara, mismas que se recostaron sobre uno de sus lados para su mejor ubicación y manejo de ellas en el interior de las cámaras. En el fondo de las cámaras se colocaron tubos de PVC de 3 pulgadas de diámetro en piezas de 5 cm de alto, sobre las cuales se colocó una rejilla de plástico. Sobre las rejillas se acomodaron las probetas con el fin de que éstas no tuvieran contacto con el fondo de la cámara. Alrededor del borde de las cajas se colocó una cinta autoadherible que sirvió de sello (empaquete) para dejar las cajas herméticamente cerradas.

En las tapas de cada caja plástica, se hicieron tres líneas de cuatro perforaciones cada una, esto para colocar los postes y apagadores que fueron conectados a cada una de las tres probetas. Cada perforación fue sellada con silicón para evitar alteraciones de la humedad en el interior de las cámaras (Figura 3.11).

Cada poste fue conectado a uno de los elementos a medir en las probetas de concreto, como el acero de refuerzo (tres barras forman el acero, ver Figura 3.10), el electrodo de referencia interno (barra de titanio) y el ánodo de sacrificio (película de polímero rico en zinc). El apagador funcionó para abrir o cerrar el paso de corriente entre la película de polímero rico en zinc y el acero de refuerzo.

Las probetas se distribuyeron en las seis cámaras de humedad controlada según se enumera en la Tabla 3.5.

Las cámaras de humedad controlada fueron monitoreadas constantemente para evitar una diferencia considerable en el valor de la humedad interna. Para ello se les rociaba agua en diferentes cantidades, dependiendo de la humedad que se quería controlar. Las cámaras fueron colocadas en un salón con HR de entre 60 y 70% y temperatura entre 17 y 25°C.



Figura 3.10 **Prisma de concreto listo para ser colocado en la cámara de humedad controlada. Nótese que las tres barras de refuerzo fueron interconectadas para formar un solo elemento por proteger**



Figura 3.11 **Cámaras de humedad controlada utilizadas**

Tabla 3.5 Distribución de las probetas en las cámaras de humedad controlada

HR	Número de las Probetas		Distribución en Cámaras	
	<i>Controles</i>	<i>Conectadas</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
65	8 y 10	16 y 20	8, 10 y 16	20
			<i>C</i>	<i>D</i>
85	1 y 5	2 y 3	1, 2 y 3	5
			<i>E</i>	<i>F</i>
95	4 y 18	6 y 12	4, 6 y 12	18

3.5 Periodo de Monitoreo

La investigación experimental de este proyecto tuvo como objetivo principal el determinar si era económicamente rentable y óptimo el sistema de protección catódica por ánodo de sacrificio propuesto a diferentes HR del ambiente, resultados que se obtuvieron a través de mediciones electroquímicas conocidas. El monitoreo se realizó aplicando las siguientes pruebas electroquímicas: potencial de media celda (E), intensidad de corriente galvánica (I), resistencia a la polarización lineal (R_p) y humedad relativa (HR) de la cámara, cuyo procedimiento se describe a continuación.

3.5.1 Mediciones de Potenciales de Media Celda (E)

Los potenciales se monitorearon durante cada etapa del tiempo de experimentación de este trabajo. Fueron cuatro las etapas de tiempo durante la experimentación: (a) curado del día 0 al día 30, (b) estabilización en ambiente de laboratorio (60-70 % de HR) del día 30 al día 80, (c) estabilización dentro de las cámaras de curado del día 80 al día 117 y (d) conexión del sistema del día 117 al día 180. Los potenciales se midieron en cada uno de estos cuatro periodos utilizando un voltímetro digital de alta impedancia (marca MCMiller, modelo LC-4). Estos potenciales fueron medidos contra el electrodo de

referencia interno (ERI) de titanio/óxido de titanio (Ti/TiO_2) embebido en el concreto y ubicado entre las barras de acero de refuerzo y la superficie con el sistema de PC. Para esta medición el ERI se conectaba a la terminal común (negativa) del voltímetro y el ánodo, o el acero de refuerzo, a la terminal positiva del voltímetro.

Durante el periodo (d), de conexión de las probetas del sistema estudiado, se tomaron lecturas de potencial de las barras de refuerzo y del ánodo de zinc en “On” (conectados las barras de acero y el zinc) y en “Instant Off” (se desconecta el sistema, se toma la segunda lectura después de desconectarlo, se conecta el sistema de nuevo) para ambos, barra de acero y ánodo de zinc. Las lecturas del ERI se compararon constantemente (una vez cada semana) contra un electrodo de cobre-sulfato de cobre (con siglas en Inglés CSC) para que estas lecturas de potencial se registren contra un electrodo de referencia conocido. Los potenciales de “Instant Off” fueron medidos para evitar errores debido a la caída óhmica de potencial en el electrolito (concreto). Las mediciones se realizaron por lo menos tres veces por semana con las probetas dentro de sus respectivas cámaras.

3.5.2 Mediciones de Corriente Total (I)

Las lecturas de intensidad de corriente eléctrica, que fluía en el sistema de protección, fueron tomadas con un amperímetro digital marca LG, modelo DM-341, conectando el ánodo de zinc a la terminal negativa y el acero de refuerzo a la terminal positiva. Las mediciones se realizaron por lo menos tres veces por semana con las probetas dentro de sus respectivas cámaras.

3.5.3 Resistencia a la Polarización Lineal (R_p)

Para determinar la velocidad de corrosión se realizaron lecturas mediante el método de la resistencia a la polarización lineal (R_p), utilizando un potenciostato/galvanostato de campo (marca ACM Instruments, modelo Field Machine). Para ello las barras de la probeta se conectaron al potenciostato con el cable del electrodo de trabajo (WE), el ERI a la salida del electrodo de referencia del equipo (RE) y se colocaba el contraelectrodo externo (una lámina de acero galvanizado con esponja entre ésta y la superficie de concreto) al cable del equipo marcado con AE. Después se

conectaba la probeta al equipo, éste ejecutaba los pasos de la prueba de R_p en forma automática. El método puede verificarse en cualquier libro de texto en corrosión (Fontana 1988), por lo que en este trabajo no se explicará en detalle. Durante estas lecturas el equipo tomaba también el potencial de corrosión (E_{CORR}) de la barra de refuerzo. Se ha encontrado que el resultado de la R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del acero (Andrade et al. 1990), y se explicará con cierto detalle en el capítulo de resultados y discusión. Las mediciones se hicieron periódicamente durante los periodos (a), (b), (c) y al finalizar el periodo (d).



Figura 3.12 **Medición de potencial de media celda e intensidad de corriente**

3.5.4 Humedad Relativa

Las lecturas de humedad y temperatura se realizaron a través de un higrómetro con termómetro integrado H-60A, mencionado con anterioridad. El seguimiento del ambiente se realizó con lecturas, por lo menos una vez a la semana, del ambiente de laboratorio, así como de la humedad interna de las cámaras.

Capítulo 4 Resultados y Discusión

4.1 Resultados

Con base en las gráficas obtenidas por el continuo monitoreo que se le dio a las probetas se observaron los resultados que a continuación se presentan.

4.1.1 Monitoreo de los Valores Nominales de Humedad Relativa

El monitoreo de la HR era diario, a través de un higrómetro H-60A, el cual se colocaba dentro de la cámara sellada por un periodo de por lo menos una hora para esperar la estabilización de la lectura. En la siguiente figura se puede observar el comportamiento de la humedad relativa durante el periodo de monitoreo.

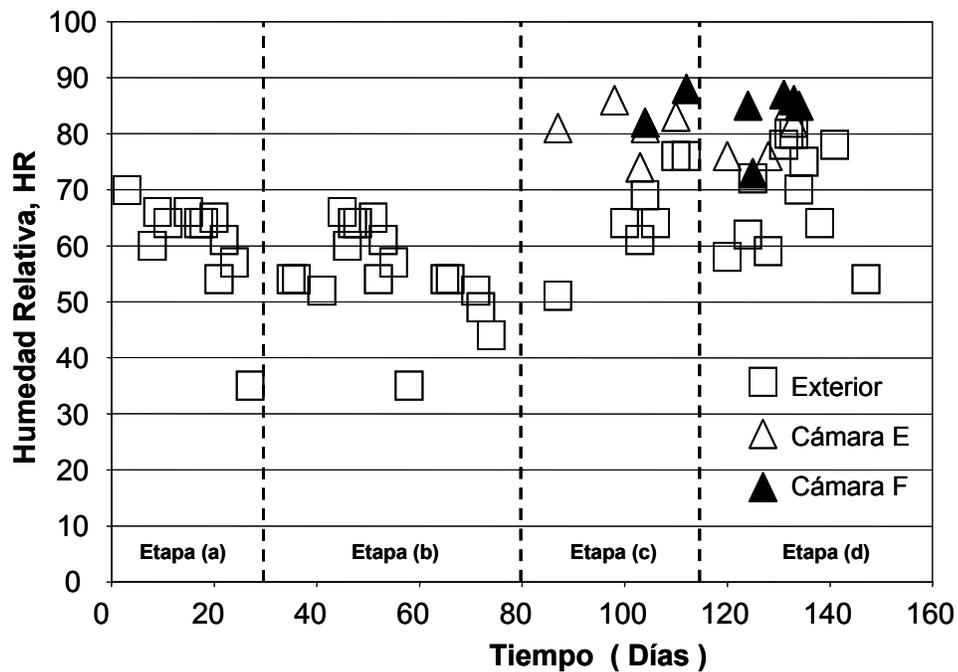


Figura 4.1 Valores de la HR durante el tiempo de experimentación

En la Figura anterior se ve el comportamiento de la HR durante su periodo de monitoreo, manteniendo en el exterior un valor promedio de 62 % de HR, valor que corresponde a las cámaras A y B, considerando algunas caídas en los valores en algunos días de Diciembre, en cuanto a las demás cámaras se obtuvieron valores nominales promedio de 84 y 81% para las cámaras E y F respectivamente.

4.1.2 Monitoreo del Potencial de Media Celda

La Figura 4.2 muestra los resultados obtenidos de los valores de potencial, medidos en función del tiempo de experimentación, en los recubrimientos de zinc que no estuvieron conectados al sistema de PC en cada una de las probetas. Las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 presentan las evoluciones de los potenciales “On”, “Instant Off” del acero e “Instant Off” del ánodo de zinc (vs CSC), respectivamente, de las probetas con interconexión refuerzo - ánodo de zinc en los seis prismas de esta investigación.

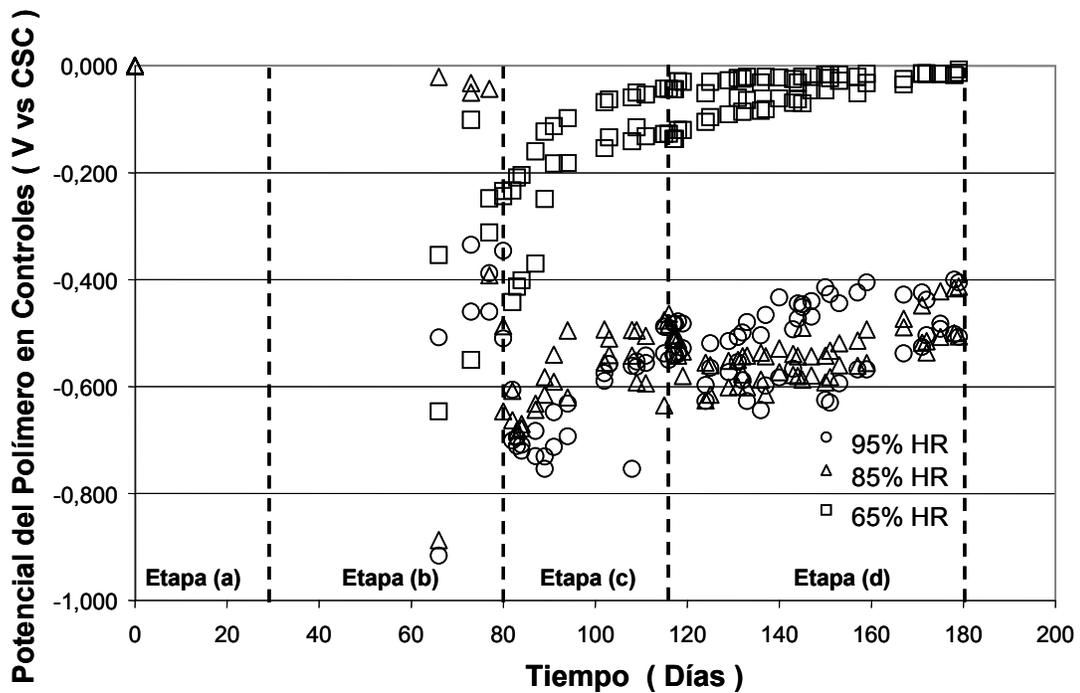


Figura 4.2 Valores de potenciales del polímero vs. Tiempo para las probetas control

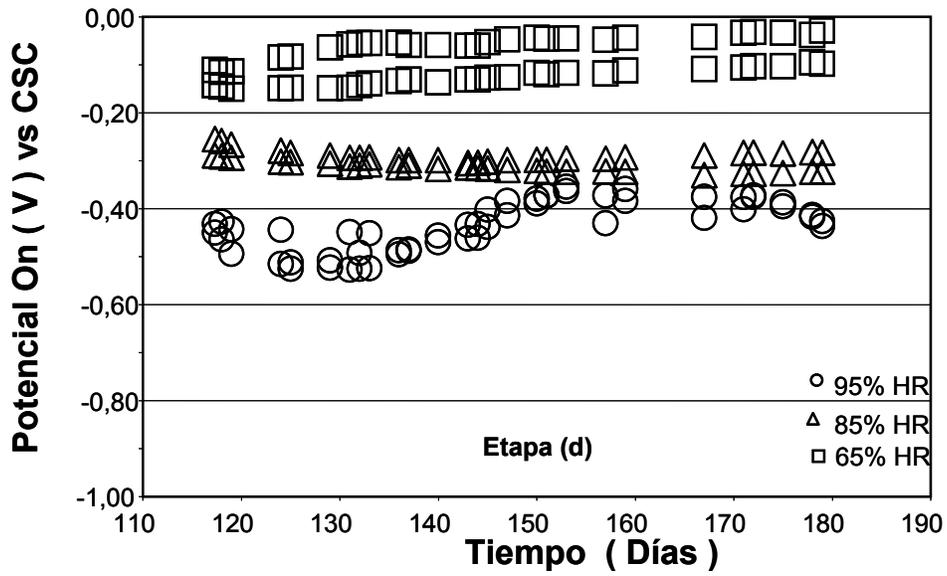


Figura 4.3 Valores de los Potenciales “On” (potencial medido cuando el sistema continuaba conectado a las barras de refuerzo) del Sistema de PC Estudiado

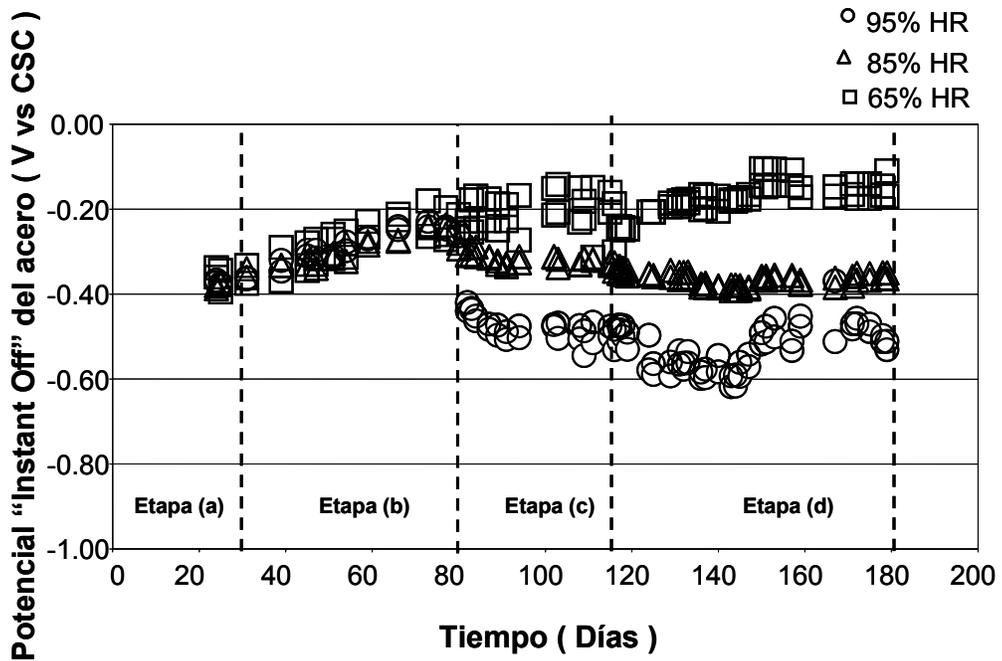


Figura 4.4 Valores de los potenciales “Instant Off” vs. Tiempo de la barra de refuerzo

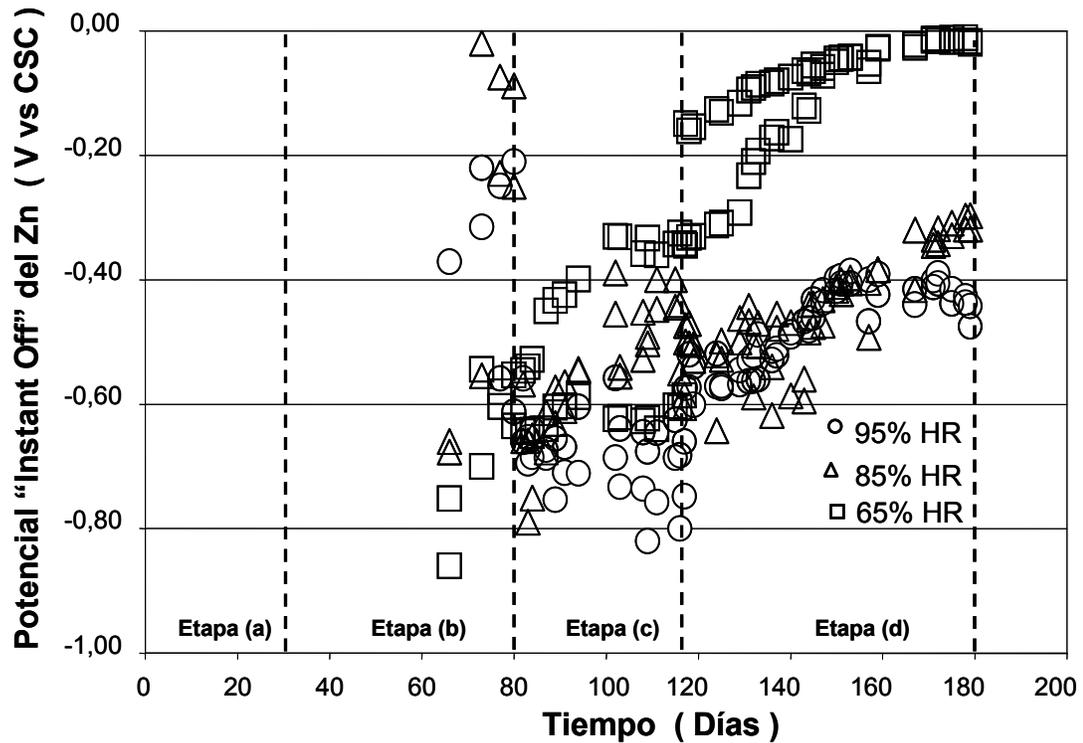


Figura 4.5 Valores de los potenciales "Instant Off" en el tiempo del ánodo de zinc estudiado

4.1.3 Monitoreo de Corriente

La Figura 4.6 muestra las corrientes de los sistemas de PC estudiados durante el periodo de interconexión. Los valores de corriente medidos fueron divididos por el valor del área superficial de las tres barras de acero en contacto con el concreto ($239.37 \text{ cm}^2 = 0.023937 \text{ m}^2$), y se estimó el valor de la densidad de corriente en mA/m^2 como comúnmente se presenta en publicaciones de este tema.

4.1.4 Monitoreo de Resistencia a la Polarización (R_p)

En la Figura 4.7 se presentan los valores medidos de la resistencia a la polarización lineal obtenidos de cada una de las probetas durante el periodo completo de experimentación.

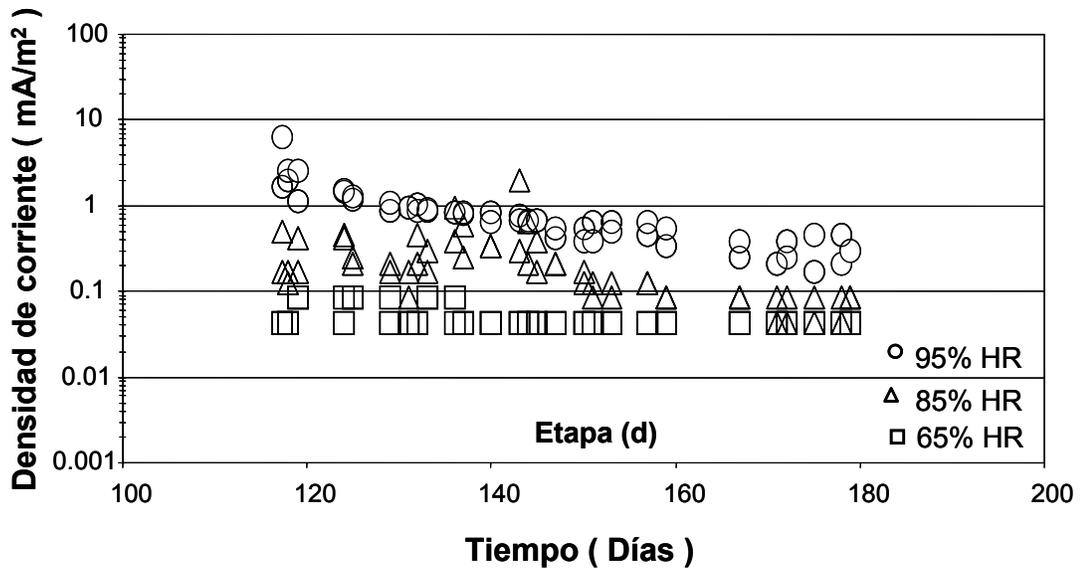


Figura 4.6 Valores de la densidad de corriente respecto al tiempo, medidos durante la interconexión de los sistemas de PC

4.2 Discusión

4.2.1 Evolución de los Potenciales: Probetas de Control

Para los sistemas que no fueron conectados a las barras de refuerzo (controles), el valor del potencial observó una tendencia a hacerse positivo conforme avanzaba el tiempo de exposición (ver Figura 4.2). Para las probetas que se encontraban en las cámaras de baja humedad, el incremento en el valor del potencial fue aún más dramático, llegando hasta valores muy cercanos a cero.

Para las demás humedades los valores se mantuvieron entre -600 y -800 mV (vs CSC) durante los primeros 100 días. Durante el periodo de tiempo comprendido entre 100 y 140 días, los valores de potencial para estos controles permanecieron entre -500 y -600 mV (vs CSC). Finalmente, los potenciales de estos ánodos aparentemente se estabilizaron después de 150 días a valores entre -400 y -500 mV (vs CSC).

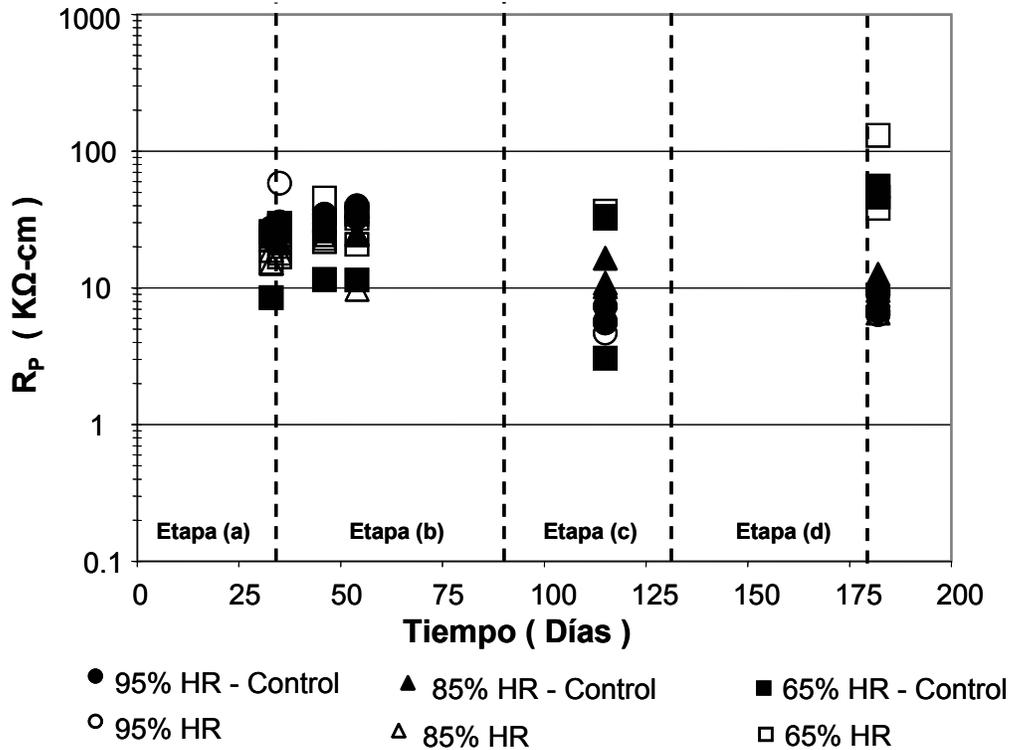


Figura 4.7 Valores de R_p vs. Tiempo durante todo el periodo de experimentación.

Las figuras con relleno indican los controles para cada HR

Con esto se pudo comprobar que los ánodos fabricados con este polímero tienden a hacerse más positivos con el tiempo, comportamiento semejante a otros sistemas de ánodo de zinc (Sagüés 1994 y Torres Acosta et al. 2001). Esto daría pie a predecir que el zinc como recubrimiento tendería a pasivarse (Fontana 1988), o en otras palabras, su propiedad como un material que funcione como ánodo de sacrificio a favor del acero de refuerzo disminuye por este cambio de potenciales.

4.2.2 Evolución de los Potenciales: Probetas Conectadas

En relación con las Figuras 4.3 para el potencial "On" y 4.4 para el potencial "Instant Off" de la barra de refuerzo, se puede observar que la resistividad del electrolito (concreto), medida en esta investigación, también afectó a los valores del potencial del sistema estudiado. Esto se pudo inferir al observarse que en los valores de los potenciales "Instant Off" regularmente se encontraban entre 50 y 80 mV más negativos que los valores del potencial "On." Las tendencias de ambos potenciales observando estas las Figuras 4.3 y 4.4 son muy similares, por lo que el potencial del sistema conectado sigue, aparentemente, el comportamiento de la barra de refuerzo.

En el caso de los valores de potencial "On" (Figura 4.3) e "Instant Off" (Figura 4.5) obtenidos para los ánodos de zinc, se observa un comportamiento muy diferente que el del acero de refuerzo. El comportamiento del potencial del sistema en ON para las probetas en 65% y 85% de HR se mantuvo relativamente constante, en comparación con los valores de potencial de las probetas de la cámara de alta humedad, que presentaron leves cambios. Este cambio presentado por las probetas de alta humedad relativa (95% HR), podría ser debido a un posible cambio de humedad en el ambiente dentro de las cámaras E y F. La tendencia del potencial "On" en todas las probetas es muy diferente a la tendencia del potencial del zinc, como puede observarse en la Figura 4.5. La tendencia del potencial "Instant Off" del ánodo de zinc sigue la misma tendencia que el potencial de los controles mostrado en la Figura 4.2. Esto confirma lo descrito en el párrafo anterior: el potencial del sistema pintura de zinc-acero de refuerzo es regido por el potencial del acero y no por el del zinc.

4.2.3 Evolución de las Corrientes del Sistema

Las densidades de corriente (corriente total, entre el área del acero de refuerzo: 0.023937 m^2) medida en los seis especímenes de esta investigación presentaron valores

de entre 0.6 y 8 mA/m² durante los primeros 10 días de interconexión para las cámaras de humedad de 95% y 85% HR. Por otro lado, los valores de densidad de corriente de las probetas de baja humedad se mantuvieron constantes e iguales a 0.04 mA/m². Las corrientes de las cámaras de media y alta humedad, fueron disminuyendo paulatinamente hasta llegar a valores de entre 0.6 y 0.08 mA/m² hasta al final del monitoreo. Aquí se confirma lo que otros autores han encontrado en donde la eficiencia del zinc como ánodo de sacrificio para un sistema de protección catódica disminuye con el tiempo (Sagüés 1994, Torres Acosta et al. 2001).

La Figura 4.8 muestra una gráfica compuesta obtenida con los valores medidos del potencial "Instant Off" y densidad de corriente de cada uno de los especímenes en donde se realizó la conexión zinc-acero, junto a los valores obtenidos por otros autores (Sagüés 1994 y Torres Acosta et al. 2001).

De la figura anterior es claro observar que los valores obtenidos en esta investigación muestran una tendencia similar a los resultados obtenidos por otros autores. También se encuentran diferencias marcadas como:

- 1) Los valores de potencial presentados por Sagüés (1994), con probetas en una cámara al 85% de HR, fueron del mismo orden que los valores obtenidos en las cámaras de 85% y 95%, aunque los valores de densidad de corriente obtenidos por Sagüés (1994) fueron menores que los obtenidos en esta investigación indicando que el sistema estudiado aquí aparentemente muestra una mayor eficiencia.
- 2) Los valores de potencial y densidad de corriente obtenidos por el sistema estudiado por Torres Acosta et al. (2001), con probetas en una cámara al 95% de HR, presentan indicios de ser más eficientes que el sistema estudiado aquí.

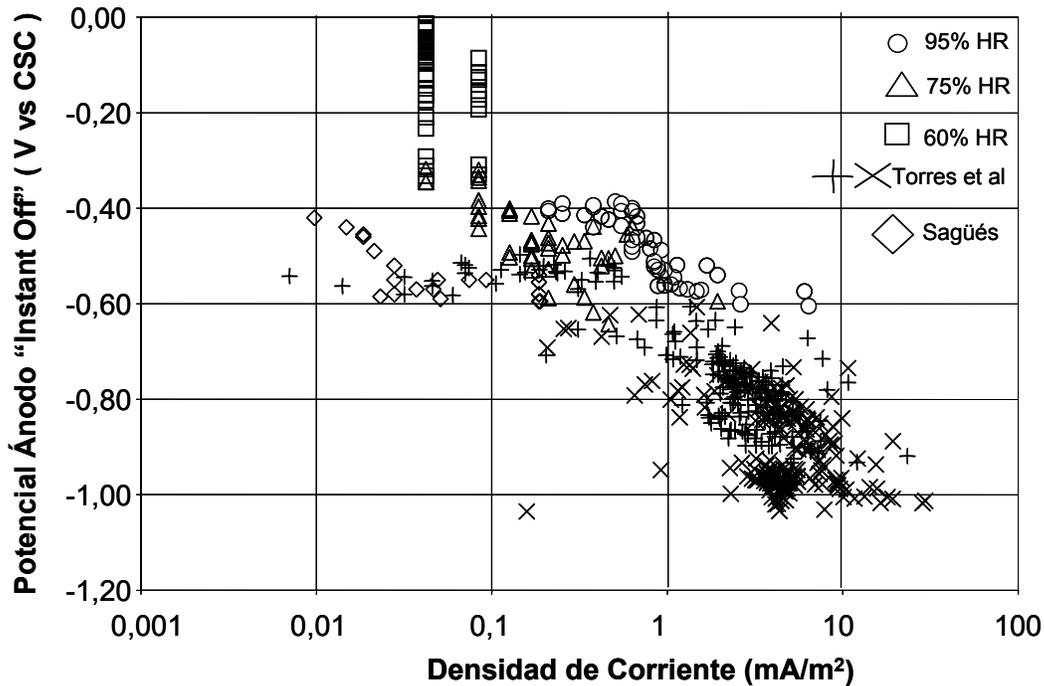


Figura 4.8 Gráfico del Potencial "Instant Off" vs. Densidad de Corriente del Sistema en Estudio, comparado con otros sistemas de PC

4.2.4 Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p)

Para la interpretación de estos resultados se tomó como base que el valor de R_p es inversamente proporcional al valor de la velocidad de corrosión (Andrade et al. 1990). De aquí se observa que en un principio los valores de R_p de la misma probeta iniciaron con valores muy similares (ver Figura 4.7). Durante este periodo los valores fluctuaron entre 2.7 y 25.0 $K\Omega \cdot cm^2$.

Al colocarse las probetas en sus respectivas cámaras de humedad controlada, los valores de R_p para aquéllas que se mantuvieron en una humedad baja, permanecieron con valores de R_p arriba de los 24 $K\Omega \cdot cm^2$. En comparación con las probetas colocadas en las cámaras con una humedad mayor, sus valores de R_p disminuyeron a un valor

promedio de $2,6 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$, un orden de magnitud menor que el valor obtenido durante el periodo de estabilización en el laboratorio (ver Figura 4.7).

Revisando ahora el valor de R_p obtenido inmediatamente después de desconectar a las probetas (Figura 4.7, día 181), se puede observar cómo, para las probetas dentro de la cámara a 65% de HR, el valor de R_p se mantuvo constante, e igual a $25 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando que el acero no sufrió ningún cambio al ser conectado con el ánodo de zinc. Para las probetas colocadas en las cámaras de humedad media y alta, el valor de R_p se mantuvo con un valor relativamente constante. Esto nos puede indicar que la interconexión del acero de refuerzo con el ánodo de zinc no generó una disminución en el valor de R_p del acero por lo que, aparentemente, la eficiencia del sistema de protección es bajo.

4.2.5 La Protección del Sistema Estudiado y su Eficiencia.

Utilizando los criterios propuestos por la NACE (1999) y descritos en la sección 2.4, a continuación se discuten cada uno de estos tres criterios.

Criterio de los -850 mV vs CSC: Como se puede observar de la Figura 4.8, los potenciales medidos durante la etapa de interconexión fueron más positivos que -0.85 V vs CSC, por lo que este criterio no es cumplido por el sistema propuesto.

Criterio de los 100 mV más negativos que el potencial de corrosión: En cuanto al criterio de los 100 mV de depolarización del acero de refuerzo, se realizó una depolarización durante los días 179 a 182 al finalizar el periodo de la conexión (Etapa (d)). Los resultados de la depolarización del acero de refuerzo son presentados en la Figura 4.9. Puede observarse en la Figura 4.9 cómo los valores de potencial del acero de todas las probetas, no se desplazaron los 100 mV necesarios en dirección negativa después de la desconexión para cumplir con este criterio.

Criterio de E-log I: Usando la Figura 4.8 como el diagrama E-log I, se puede observar que a partir de -400 mV la relación E-log I forma una línea recta, por lo que se puede tomar este valor de potencial como aquél en donde el sistema inicia su comportamiento lineal (Tafel). Se ha determinado, a nivel de campo, que en sistemas de protección catódica de estructuras de concreto es necesario que se suministre una densidad de corriente ≥ 1 mA/m² como mínimo valor de protección (Powers et al. 1992, Sagues et al. 1994, Brousseau et al 1998). Tomando como nivel de protección adecuado aquel sistema que, estando en la zona lineal de Tafel, provea una densidad de corriente mayor o igual que 1 mA/m², de la Figura 4.8 se puede estimar que para valores de potencial "Instant Off" más positivos que -500 mV (vs CSC), la protección definitivamente no es adecuada. Para valores entre -500 y -700 mV (vs CSC) la protección de este sistema es parcial, y para valores de potencial "Instant Off" más negativo que -700 mV vs CSC la protección es adecuada.

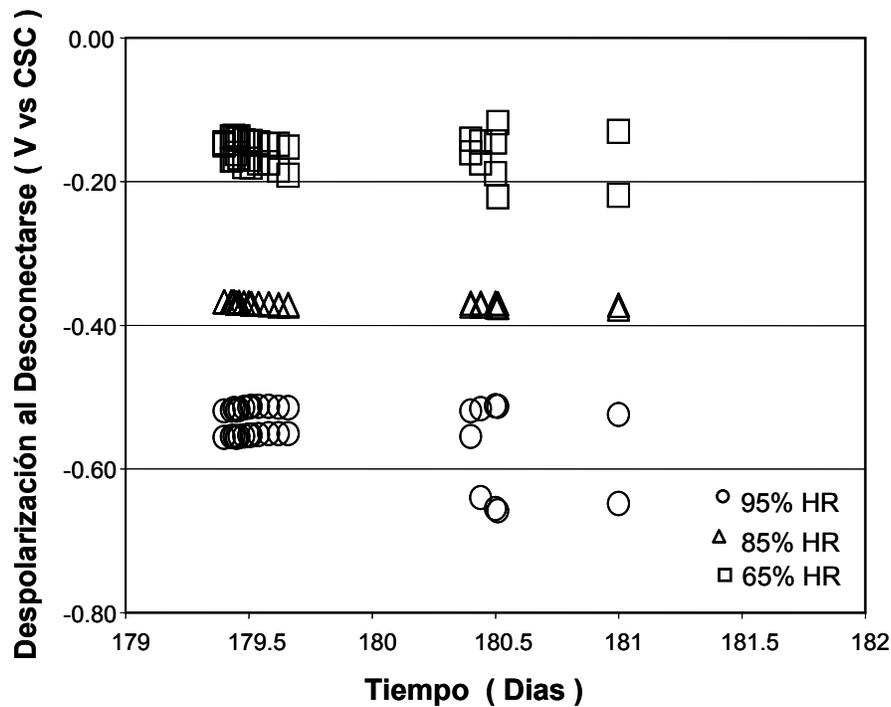


Figura 4.9 Comportamiento de depolarización del acero después de desconectarse durante un periodo de dos días

De los sistemas mostrados en la Figura 4.8, el único que presenta valores de potencial "Instant Off" más negativos que -700 mV vs CSC es el estudiado por Torres Acosta et al. (2001) por lo que este es el sistema más eficaz de entre los tres presentados en esta figura.

4.3 Trabajos Futuros

Los valores de protección obtenidos en esta investigación, han dado la pauta para la búsqueda de diferentes materiales (resinas y "fillers") para mejorar la protección en otras alternativas de sistemas de PC por ánodo de sacrificio con mejores cualidades para la protección que las presentadas aquí. De igual manera en estos momentos se realizan las caracterizaciones electroquímicas de dichas alternativas y la aquí presentada, principalmente del comportamiento de las interfaces acero/concreto, concreto/polímero-conductor y polímero-conductor/ánodo usando la técnica conocida como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS en sus siglas en Inglés).

También se estudia la degradación de las propiedades mecánicas de estos polímeros conductores en función del tiempo en que están expuestos a este intercambio iónico/electrónico.

Capítulo 5 Conclusiones

De los resultados obtenidos en esta investigación se llega a las siguientes conclusiones:

- 1 La investigación en este trabajo del sistema propuesto, muestra que éste no da al acero la protección adecuada de un sistema de Protección Catódica.
- 2 El sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio presentado en esta investigación ha demostrado no ser un sistema viable para brindar protección catódica adecuada al acero de refuerzo atacado por corrosión en las condiciones trabajadas, sopesando sus ventajas de facilidad de preparación y colocación.
- 3 Este sistema ha demostrado mantener su integridad física después de alrededor de 180 días de servicio, con una ligera formación de óxido en su superficie.
- 4 Después de casi doscientos días de servicio, los valores medidos de la densidad de corriente, proporcionada por el sistema propuesto a la barra de refuerzo, que fue de entre $0.6 - 1 \text{ mA/m}^2$, rango no comparable a los obtenidos con sistemas de PC de zinc termorociado, a excepción de algunas zonas de las probetas en ambiente de alta humedad, se concluye que no se cumplió con los criterios mencionados en el capítulo 4.
- 5 La concentración de zinc en la pintura epóxica tal vez no fue lo suficientemente alta para sostener los valores de corriente drenada deseados.
- 6 Es necesario conocer algunas propiedades físicas y químicas de la pintura que en este trabajo no fueron determinadas, como la constante dieléctrica y la resistividad eléctrica de la pintura. Estos parámetros pueden ser estimados por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica, las cuales están siendo realizadas y se presentarán en un trabajo futuro.

Capítulo 6 Referencias

- 1 Aguilar Martel, M. (2002). "Discriminación de Puentes de la Red Federal Carretera con Problemas de Corrosión." Tesis de Licenciatura, Universidad Marista de Querétaro.
- 2 Andrade, C., Alonso, M.C., y Gonzalez, J.A., "An initial effort to use the corrosion rate measurements for estimating rebar durability." en Corrosion Rates of Steel in Concrete, ASTM STP 1065, eds. N.S. Berke, V. Chaker, y D. Whiting, (Philadelphia, USA: ASTM, 1990), pp. 29-37.
- 3 Brousseau, R., Arnott, M. and Baldock B., "Metallized and Conductive Coatings as Impressed-Current Anodes for Reinforced Concrete: Part I." Corrosion Prevention & Control, October, 1996. p. 119.
- 4 Clemeña, G.G. and Jackson, D.R. (1998). "Long-Term Performance of Conductive-Paint Anodes in Cathodic Protection Systems for Inland Concrete Piers in Virginia," Transportation Research Record, pp. 43-50.
- 5 Fontana, M. G., "Corrosion engineering." 3^{ra} Ed., (New York, New York, USA: Mc Graw Hill, 1986), pp. 556.
- 6 Ávila J. y Genescá Llongueras, J. (1986) "Más allá de la herrumbre", Fondo de Cultura Económica, serie La Ciencia desde México, No. 9.
- 7 Ávila J. y Genescá Llongueras, J. (1989) "Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión", Fondo de Cultura Económica, serie La Ciencia desde México, No. 79.

- 8 González, J. A., Otero, E., Feliv, S., and Lopez, W. "Initial steps of corrosion the steel/ $\text{Ca}/(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$ system and The Role of Heterogeneities on the steel surface and Oxygen supply." *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, 1993.
- 9 Lankard, D.A. & Bennett, J.E., "Repair of Reinforced Concrete Piers", Final Report, SBIR Contract No. N47408-94-C-7406.
- 10 Lasa, I. R., (2001) "Sistemas de protección catódica para subestructuras de puentes." Resúmenes del 4º Curso Internacional de Corrosión en Puentes y Estructuras de Concreto-Metal, Mérida, Yucatán, del 22 al 27 de octubre de 2001.
- 11 McGill, G.E. & Shike, T.J., "Rehabilitation and Preservation of Oregon's Historic Concrete Coastal Bridges." Preprint No. 971068, Transportation Research Board, 76th Annual Meeting, Washington, D.C., January, 1997.
- 12 NACE Standard, (1999). "Standard Recommended Practice RP090-90: Cathodic Protection of Reinforcing steel in Atmospherically Exposed Concrete Structures." National Association of Corrosion engineers, Houston, Texas, USA.
- 13 Pérez Quiroz, J. T., (2001)"Seguimiento por medio de la Técnica de Impedancia Electroquímica de la protección catódica del acero de refuerzo en concreto modificado por un agente humectante", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM.

- 14 Powers, R., Sagüés, A., & Murase, T. "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, 1992.
- 15 RED DURAR, (1994). "Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión es Estructuras de Concreto Armado." CYTED, Maracaibo, Venezuela.
- 16 Sagüés and Powers, R. G., (1994). "Sprayed Zinc Galvanic Anodes for Concrete Marine Bridges Substructures." Strategic Highway Research Program, SHRP-S-405, National Research Council: Washington, DC, USA.
- 17 Sagüés and 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, DC.
- 18 Sika Mexicana, (2000). "Manual de Recubrimientos para Metal." SIKA ed. 2000.
- 19 Torres Acosta A. A., (2001) "Durabilidad del Concreto Expuesto a Ambiente Marino. Parte 1: Período de de la Iniciación de la Corrosión (T_1).". Construcción y Tecnología, 13, 157, junio de 2001. pp. 24-35.

- 20 Torres Acosta A. A., Martínez Madrid M. y del Valle Moreno A. (2001) "Protección catódica de elementos de concreto utilizando un sistema híbrido zinc-polímero conductor." Resúmenes del XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Querétaro, 22 al 26 de mayo de 2001.

- 21 Torres Acosta A. A. y Martínez Madrid, M., (2001). "Vida Remanente de Estructuras de Concreto en Ambiente Marino." Resúmenes Colloquia 2001, Madrid España, 23 al 24 de abril de 2001.

- 22 Tudor, C. & Risk, R. "Metalizing: Current State of Art." Proceedings, Shipbuilding Conference, Canada. 1998.

- 23 Valdez, B. Rosas, N., San Pedro, J. A., Quintero, M., Vivero, J. and Hernández-Duque, G., (1999). "Corrosion of Reinforced Concrete of the Rio Colorado-Tijuana Aqueduct." Materials Performance, May, 1999, pp. 80-82.

**CIUDAD DE MEXICO**

Av. Patriotismo 683
Col. Mixcoac
03730, México, D. F.
Tel (55) 56 15 35 75
55 98 52 18
Fax (55) 55 98 64 57

SANFANDILA

Km. 12+000, Carretera
Querétaro-Galindo
76700, Sanfandila, Qro.
Tel (442) 2 16 97 77
2 16 96 46
Fax (442) 2 16 96 71

Internet: <http://www.imt.mx>
publicaciones@imt.mx