





Certificación ISO 9001:2008 ‡

Aplicación de corriente catódica como sistema de protección contra la corrosión de estructuras de concreto reforzado

Mariela Rendón Belmonte José Trinidad Pérez Quiroz Miguel Martínez Madrid Andrés Torres Acosta

Publicación Técnica No. 402 Sanfandila, Qro. 2013

SECRETARÍA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES

INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE

Aplicación de corriente catódica como sistema de protección contra la corrosión de estructuras de concreto reforzado

Publicación Técnica No. 402 Sanfandila, Qro. 2013

Esta investigación fue realizada en la Coordinación de Ingeniería Vehicular e Integridad Estructural del Instituto Mexicano del Transporte, por la Dra. Mariela Rendón Belmonte y el Dr. José Trinidad Pérez Quiroz.

Se agradecen las observaciones y recomendaciones técnicas del Dr. Andrés Antonio Torres Acosta, Encargado del Área de Materiales y del Dr. Miguel Martínez Madrid, Coordinador de Ingeniería Vehicular e Integridad Estructural del Instituto Mexicano del Transporte.

Contenido

| Resumen | | iii | | |
|-------------|---|----------|--|--|
| Abstract | | v | | |
| Resumen | ejecutivo | vii | | |
| Capítulo 1. | Introducción | 1 | | |
| Capítulo 2. | Antecedentes | 3 | | |
| Capítulo 3. | Desarrollo del estudio | 5 | | |
| | 3.1 Lista de materiales, soluciones y equipo utilizados | 6 | | |
| | 3.2 Muestras de acero embebido en concreto e inmerso en agua de mar | | | |
| | 3.2.1 Fabricación de probetas de concreto con acero de refuerzo | | | |
| | 3.2.2 Monitoreo electroquímico | | | |
| | 3.2.3 Análisis de composición química | 12 | | |
| Capítulo 4. | Resultados | 14 | | |
| | 4.1 Muestras de acero de refuerzo embebido en concreto inmerso en agua de mar | | | |
| | 4.1.1 Potenciales de corrosión y protección | | | |
| | 4.1.2 Potencial de depolarización | | | |
| | 4.1.3 Corriente galvánica | | | |
| | 4.1.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) | 18 21 | | |
| | 4.1.5 Análisis de composición química de la superficie del acero y cambios superficiales. | | | |

| Capítulo 5. | Conclusiones | 26 |
|--------------|--------------|----|
| Bibliografía | | 28 |
| Anexo 1 | | 34 |

Resumen

Esta investigación reporta el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo embebido en concreto y protegido catódicamente con ánodos galvánicos de zinc (PCAG), así como la caracterización de la superficie por difracción de rayos X (DRX).

El monitoreo electroquímico consistió en mediciones de potencial de corrosión (E_{corr}) , corriente galvánica (I_{galv}) , potencial de protección (E_{prot}) , potenciales de depolarización (E_{dep}) y mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Asimismo, se obtuvieron parámetros cinéticos como capacitancia de doble capa (C_{dl}) , resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) , constante de tiempo (C_t) , carga eléctrica (Q) para obtener las bases de comprensión del mecanismo de protección del sistema catódico.

Los resultados muestran que la aplicación de corriente catódica por tiempos es una técnica viable de protección, dado que el principal responsable de la eficiencia de un sistema de protección catódica es la formación una película compuesta de óxidos de hierro sobre la superficie del acero, consecuencia directa de la aplicación de corriente catódica.

Abstract

This work describes the electrochemical behavior of reinforcing steel embedded in concrete and cathodically protected with zinc galvanic anodes (CPGA) and the characterization of the surface by X-ray diffraction (XRD).

Corrosion potential (E_{corr}), galvanic current ($I_{galvanic}$), protection potential ($P_{protection}$), depolarization potentials and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out. Also, kinetic parameters were obtained as double-layer capacitance (C_{dl}), charge transference resistance (R_{ct}), time constant (C_t), electric charge (Q) to describe the mechanism of cathodic protection system.

The results show that the application of cathodic current by time is a viable technique for protection, as the principal responsible for the efficiency of a cathodic protection system is the formation of a film composed of iron oxides on the steel surface, a direct consequence application of cathodic current.

Resumen ejecutivo

La corrosión de estructuras de concreto es un fenómeno que ocasiona pérdidas directas, con alto precio para la economía de un país. De acuerdo a un reporte de la Administración Federal de Carreteras (FHWA) de Estados Unidos, se estima que el costo directo anual para infraestructura de puentes es de \$8.3 billones de dólares, con costos indirectos de aproximadamente 10 veces más (Cramer et al. 2002). Por otro lado, genera pérdidas indirectas que involucran tiempo de paro de una producción por causas de corrosión, disminuyendo la eficiencia o impidiendo definitivamente el funcionamiento de las mismas (Dae et al 2004). Una medida para evitar este problema es la aplicación de la protección catódica (PC) convencional, técnica reconocida a nivel mundial como eficaz; sin embargo, a la fecha la cinética del mecanismo de protección mediante el cual inhibe la corrosión no está aún bien comprendido.

Esta investigación propone determinar parámetros cinéticos para comprender el mecanismo de protección y valorar la aplicación de pulsos catódicos por lapsos de tiempo como sistema de protección. La información obtenida será útil para optimizar la aplicación de los sistemas de protección catódica a estructuras de concreto.

1 Introducción

Es bien sabido que como producto de las influencias del medio ambiente en estructuras de concreto reforzado, se produce la presencia de corrosión del acero. El acero en el concreto endurecido está protegido por una capa pasiva que permanece estable en el medio de concreto altamente alcalino, sin embargo, cuando suficientes iones agresivos (por ejemplo, sulfato y cloruro del agua de mar o cloruro de sales de deshielo) penetran en el concreto o el pH de la solución de los poros se reduce a valores bajos por la carbonatación, la película protectora se destruye e inicia la corrosión. Las técnicas de prevención y protección basadas en los principios electroquímicos para el cuidado y control, son de gran aplicación. La protección catódica (CP) ha demostrado ser el único método probado y la técnica de trabajo para detener la corrosión en concreto reforzado. A nivel mundial se reconoce la efectividad de la protección catódica (PC) como una técnica que inhibe la corrosión de las estructuras de concreto (Dae et al 2004, Hartt 1997, Atef et al., 1999, Etcheverry et al 1999, Howell et al., 2000, Pietro 1996, Callon et al., 2004, Bertolini et al., 2002). Existen investigaciones que reportan que la protección catódica es un medio altamente fiable para prevenir la corrosión en las estructuras de concreto expuestas al agua de mar (Solís et al., 2011; Rousseau et al., 2010 ; Akamine et al., 2003; Neville et al., 2002; Hartt et al., 1984; Humble et al., 1948; Lague et al., 1950; Leeds et al., 2004; Rodrigo 1966; Wolfson et al., 1981; Luo et al., 1991; Mohammad et al., 2007; Yang et al., 2012). Dicha técnica se basa en proteger un metal de la corrosión en un medio iónicamente conductor, conectando a una fuente de corriente que suministre electrones al metal, la corriente pasa del medio a un segundo electrodo (ánodo) y pasa a través de la solución por electro migración, logrando control de la corrosión por protección catódica. Koleva et al (Koleva et al., 2006; 2007; 2009) han reportado que la aplicación de protección catódica, produce transformaciones de los productos sobre la superficie de acero y consideran que el mecanismo fundamental de la eficiencia del sistema de protección catódica está relacionado fuertemente con la morfología y transformaciones de los productos de corrosión sobre la superficie del acero (Koleva et al., 2007; 2009). Reportan la efectividad del sistema de protección catódica convencional y protección con pulsos catódicos (Koleva et al., 2007; 2009). Sin embargo, reportan que la aplicación de corriente catódica es una técnica eficiente para la protección de una estructura de concreto reforzado pero ocasiona alteraciones micro estructurales. La repulsión de aniones agresivos (por ejemplo cloruro) tiene lugar junto con la propia protección, de manera beneficiosa contra la corrosión del acero; sin embargo, junto con la migración de iones las heterogeneidades e inestabilidades inherentes al material concreto puede conducir a una distribución no uniforme de la corriente y por lo tanto dar lugar a áreas localizadas sobreprotegidas. Por otro lado, el efecto de la resistividad eléctrica del concreto y densidad de corriente aplicada, son de suma importancia para la adecuada distribución de corriente eléctrica en un sistema de PC de concreto. La resistencia del concreto incrementa con el envejecimiento. Hassanein y colab. reportaron que aumentando la densidad de corriente aplicada y la resistividad del concreto, conducen a la peor distribución de corriente en el sistema. Koleva et al., (2006) reportan que alteraciones en la estructura del poro de materiales basados en cemento son desfavorables, dado que se produce propiedades eléctricas no uniformes, lo que posiblemente da lugar a la alteración del paso del electrolítico (es decir la demanda de corriente incrementa).

Chang reporta que la corriente de PC provoca alteraciones estructurales en el seno del concreto y en el área de los poros, provoca micro-grietas que junto con el reblandecimiento de la C-S-H conduce a la reducida durabilidad del concreto. El principal efecto negativo en términos de microestructura de concreto es la ampliación de los huecos entre la pasta de cemento y agregados en la zona de transición interfacial, produciendo de este modo micro fisuras. Estas desfavorables alteraciones de la microestructura pueden conducir a la degradación del concreto. En las aplicaciones de PC, son adicionalmente influenciadas por el flujo de corriente a través de la matriz del seno del concreto conduciendo a la migración de iones y distribución de corriente no uniforme. Además, es importante considerar que una protección corriente excesiva puede producir un aumento de las reacciones de desprendimiento de hidrógeno sobre la superficie de acero y llevar a la fragilización de la unión acero / pasta cemento.

Esto debe ser superado en la aplicación de la ingeniería de las técnicas de PC y buscar alternativas. Una técnica considerada como opción es aplicar corriente catódica por períodos de tiempos, que proporcione una protección suficiente del acero y minimice la influencia del flujo de corriente para evitar o reducir daños micro estructurales. Sin embargo, es una técnica poco investigada en estructuras de concreto, lo que la convierte en el objeto de estudio de esta investigación. A la par, se estudió la superficie del acero protegido, con la finalidad de establecer parámetros cinéticos y comprender la causa de la eficiencia de un sistema de protección catódica.

2 Antecedentes

A nivel mundial se reconoce la efectividad de la protección catódica como una técnica que inhibe la corrosión de las estructuras de concreto (Hartt 1997; Atef 1999; Etcheverry et al., 1999; Howell et al., 2000; Pedeferri 1996; Callon et al., 2004; Bertolini et al., 2002; Dae et al., 2004). Existen investigaciones que reportan que la protección catódica (PC) es un medio altamente fiable para prevenir la corrosión en las estructuras de concreto expuestas al agua de mar y mencionan algunos efectos que ocurren sobre la superficie metálica por la aplicación de una corriente catódica (Solís et al., 2011; Rousseau et al., 2010; et al., 2003; Neville et al., 2002; Hartt et al., 1984; Humble 1948; Lague 1950; Leeds et al., 2004; Rodrigo 1996; Wolfson et al., 1981; Luo Jet al., 1991; Mohammad et al., 2007; Yang et al., 2012) investigaron el efecto de la superficie cubierta con diferentes óxidos de hierro en su resistencia a la corrosión del acero embebido en el concreto. Realizaron mediciones de velocidad de corrosión y determinaron potenciales de desnuda (pulido), y las barras que tenían una superficie oxidadas atmosféricamente, superficie cubierta de óxido rica en hematita (Fe₂O₃) y una superficie rica en magnetita (Fe_3O_4) producida en horno. Sumergieron parcialmente los especímenes en soluciones con iones a dos diferentes concentraciones de ión cloruro (Cl⁻) para promover la activación de la corrosión. Los resultados de atmosferas libres de ión CI- a humedad relativa del 100% muestran pasivación similar para toda la superficie y cuando los especímenes se sumergieron parcialmente en agua bidestilada y en soluciones de dos concentraciones diferentes de iones cloruro, se presentó diferente deterioro de la pasividad, dependiendo del óxido presente. El acero oxidado presentó la mayor velocidad de corrosión. Esta depende en gran medida de la concentración de iones Cl⁻ y más allá del valor límite impuesto por la reacción catódica de reducción del oxígeno (O_2) .

Gareth et al., 2000 estudiaron los criterios de protección aplicados a la protección catódica (PC) de concreto reforzado y determinaron que en la zona sumergida, la inmunidad a la corrosión se consigue fácilmente cambiando el potencial del acero a un valor suficientemente negativo debido a la restricción del acceso del oxígeno.

Ziomek et al., 2001 estudiaron puentes de concreto reforzado en la costa de Oregon protegidos contra la corrosión inducida por ión cloruro, aplicando protección catódica por corriente impresa (PCCI). El Zn se utilizó como ánodo en estos sistemas. Determinaron que la barra de refuerzo en el concreto puede permanecer pasiva y protegida por un periodo de tiempo después de que el sistema de protección catódica se desconecta. El análisis de la película pasiva por difracción de Rayos x y espectroscopia Raman de superficie mejorada, mostró que en gran parte es magnetita (Fe_3O_4), sin embargo, el contenido de $Fe(OH)_2$ aumentó con el tiempo de polarización catódica.

Así como Solís et al., 2011observaron un decaimiento de corriente después de un período de aplicación de la protección catódica, Sagües et al., 1996; Brousseau et al., 1996; realizaron un monitoreo en campo (en puentes de Florida) y a nivel laboratorio del comportamiento del rociado térmico de zinc como ánodo galvánico. Observaron que en medios de humedad relativa (HR) media y baja, la corriente disminuye continuamente en función del tiempo, siendo más pronunciada en ambientes secos. Sin embargo, cantidades apreciables de polarización fueron alcanzadas. Concluyen que el uso de la técnica de rociado de ánodos para estructuras con marea-evaporación en zona marina, donde la humedad relativa es alta y la humedad de la superficie es intermitente.

Brousseau y Baldock (1998) ensayaron a humedades relativas de 50 y 90%, a una temperatura de 50 °C muestras de concreto reforzado metalizadas. Realizaron mediciones de corriente entre el acero y el recubrimiento. En muestras mantenidas al 90% de humedad relativa (HR), la corriente fue dos o tres veces más alta que la obtenida en humedad relativa del 50%. Sin embargo, en ambas humedades notaron un comportamiento de disminución de corriente, este resultado lo atribuyeron a la formación de productos de oxidación formados en la interfase ánodo/concreto.

Brousseau et al., 1997 aplicaron protección catódica por ánodos de sacrificio (metalizados de zinc), en siete columnas de concreto reforzado de un puente en Montreal. Observó que el ánodo de zinc durante más de 24 meses entregó niveles adecuados de protección catódica. Aunque, observó que inicialmente la corriente proporcionada por el ánodo de sacrificio disminuyó y después de un tiempo se estabilizó en un nivel aceptable de protección.

Lee et al., 1999 evaluaron características de la interfase recubrimientos metálico/concreto a diferentes humedades relativas y temperatura ambiente. Los resultados indican que la humedad relativa tiene un efecto importante y la resistencia en la interfase recubrimiento/concreto está influenciado por el recubrimiento como un ánodo galvánico.

Con base en lo descrito anteriormente, el sistema de protección catódica convencional y la protección con pulsos catódicos (Koleva et al., 2006: 2009) son técnicas efectivas de protección.

3 Desarrollo del estudio

Para el estudio de muestras de acero de refuerzo embebidas en concreto inmersas en agua de mar con protección catódica, se realizó un monitoreo electroquímico y caracterización. El procedimiento experimental es detallado en el diagrama de flujo de la Figura 1.



Figura 1.- Diagrama de desarrollo experimental

3.1 Lista de materiales, soluciones y equipo utilizados

3.1.1 Materiales

Electrodo de trabajo:

5 armaduras de acero de refuerzo de características de acuerdo a la Norma ASTM A36 (2012)

Ánodo galvánico:

3 mallas de zinc de composición química considerando la Norma ASTM F 1182 (2007)

Contra electrodo:

1 malla de acero inoxidable 316

Celda experimental:

1 recipiente rectangular de plástico

Caimanes

Cables

Espátula de plástico

Pastilleros para almacenar muestras

Bolsas de plástico herméticas para almacenar muestras.

Mazo

Cemento Portland CPC 30 R

Acero estructural al carbono prefabricado de 0.025 cm diámetro nominal y 0.25 m de altura, de propiedades de acuerdo a la norma ASTM A996 (2009) Cono de revenimiento

Varilla punta de bala

Base para revenimiento

Cucharon metálico

Cucharas de albañilería

Palas

Mazo de goma

3.1.2 Soluciones

Agua de mar natural (procedente de Veracruz, México)

3.1.3 Equipo

Potenciostato ACM 814 FIELD MACHINE

Potenciostato Gamry

Multímetro de alta impedancia Fluke modelo 876

Electrodo de referencia saturado de calomel (ESC)

Cámara fotográfica

Cortadora de concreto

Difractometro de rayos X marca Bruker axs con lámpara de cobre

3.2 Muestras de acero embebido en concreto e inmerso en agua de mar

3.2.1 Fabricación de probetas de concreto con acero de refuerzo

El laboratorio de infraestructura del Instituto Mexicano del Transporte apoyó esta investigación con la fabricación de los especímenes de concreto reforzado. Se fabricaron tres especímenes de dimensiones 15x15x50 cm con relación agua/cemento (a/c) 0.48 denominados N1, N2, N3, N4 y N5.

El primer paso fue dosificar los agregados grueso y fino, el cemento y el agua. Considerando el método británico se obtuvo la dosificación reportada en la Tabla 1 para 1 m³ de concreto. **Los datos reportados a continuación fueron proporcionados por personal de dicho laboratorio.

| MATERIAL | kg/m ³ |
|----------|-------------------|
| Grava | 151.182 |
| Arena | 128.709 |
| Agua | 28.35 |
| Cemento | 56.25 |
| Total | 364.491 |

Tabla 1. Diseño de mezcla

Posteriormente se mezcló el agregado fino con el agregado grueso, como se muestra en la Figura 2.



Figura 2.- Mezclado de materiales

A continuación se agregó el agua a la mezcla. Figura 3.



Figura 3.- Adición del agua a la mezcla

Cuidadosamente y evitando que el agua se dispersara, se homogenizó manualmente el agregado fino y grueso, en conjunto con el cemento y agua de manera que toda la mezcla tuviera la misma consistencia y una apariencia uniforme. De inmediato se realizó la prueba de revenimiento de acuerdo con la Norma ASTM C143 (2012). Figura 4.

Aplicación de corriente catódica como sistema de protección contra la corrosión de estructuras de concreto reforzado



Figura 4.- Prueba de revenimiento

Una vez obtenido el revenimiento se procedió con el llenado de los moldes de vigas (que contenían el acero de carbono). Finalmente se afinó la apariencia del concreto obteniendo los especímenes de concreto, como muestra la Figura 5.



Figura 5.- Aspecto final de los especímenes

Período de curado. Después de su fabricación, se mantuvieron cubiertas con un plástico y fueron humedecidas diariamente por 28 días. Después de este tiempo, las muestras se colocaron en un recipiente de plástico, con aproximadamente 20 litros de agua de mar natural del puerto de Veracruz (pH = 7; T= ambiente (20 °C)) y se sumergieron completamente durante siete días con la finalidad de acelerar el proceso de corrosión del acero. Figura 6.



Figura 6.- Acondicionamiento de probetas de concreto reforzado

Después del período de preparación de las probetas se procedió a la instalación del sistema de protección catódica.

3.2.2 Monitoreo electroquímico

Posterior al período de acondicionamiento, se aplicó el sistema de protección catódica (PC) utilizando malla de zinc en los especímenes N1-N3 con una relación de área ánodo/cátodo 1:1; los especímenes N4-N6 se utilizaron como blancos o testigos (sin PC). La celda experimental utilizada por espécimen se muestra en la Figura 7.

Aplicación de corriente catódica como sistema de protección contra la corrosión de estructuras de concreto reforzado



Figura 7.- Celda experimental

Durante 150 días se realizó un monitoreo electroquímico que consistió en medición del potencial de corrosión (Ecorr), corriente galvánica (I_{galv}), potencial de protección (E_{protección}), potenciales de depolarización (E_{instant off}, E_{después de 4} y E_{después} de 24 h). La eficiencia del sistema de protección catódica para este caso se determinó considerando la norma NACE SP 0290 y el criterio recomendado por Ávila y Genescá (Ávila, J. y Genescá J., 2003). El electrodo de referencia utilizado en todas las mediciones fue electrodo saturado de calomel (ECS). Durante todo el monitoreo los especímenes permanecieron parcialmente sumergidos en agua de mar.

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron bajo las siguientes condiciones, en un intervalo de frecuencia de 10000 Hz a 0.1 Hz con una amplitud de 10 mV RMS y 50 puntos por prueba, de acuerdo con la norma ASTM G 106 (2004). Para el análisis de datos se utilizó el software libre de Zview, programa que permite analizar esta información.

3.2.3 Análisis de composición química

La composición química de los productos formados sobre la superficie del acero se obtuvo después de 178 días de inmersión en agua de mar. De la probeta N1 (protegida catódicamente) se extrajeron doce muestras de concreto reforzado (6 de la cara frontal al ánodo y 6 de la parte de concreto posterior al ánodo) y de la

probeta N4 (probeta testigo) doce muestras para realizar análisis de composición química de la superficie del acero por difracción de rayos X (DRX). Las muestras se obtuvieron como lo muestra la Figura 8 para ambas probetas (N1 y N4). Una vez que se obtuvieron las muestras, de manera individual se colocaron en bolsas herméticas para conservar la humedad del concreto.



Figura 8.- Obtención de muestras de concreto y acero

4 Resultados

4.1 Muestras de acero de refuerzo embebido en concreto inmerso en agua de mar

4.1.1 Potenciales de corrosión y protección

Durante los primeros 7 días de monitoreo, todas las probetas: N1-N6 de acuerdo con la norma ASTM C876 (2009) presentaban corrosión, los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) obtenidos el día 7 oscilaron en promedio de -418 mV vs electrodo saturado de calomel (ECS), valores que indican presencia de corrosión en el acero.

Después de este período (7 días), se realizó la conexión del sistema de protección catódica (PC) en las probetas N1-N3, obteniendo de manera inmediata un desplazamiento del potencial en dirección negativa mayor a 300 mV [42]. Esto puede verse en los valores de potencial mostrados en la Tabla 2.

| E _{corr} mV vs Cu/CuSO ₄ (CSE) | | | | | |
|--|----------------------|----------------------|--|--|--|
| N1 | N2 | N3 | | | |
| (E _{prot}) | (E _{prot}) | (E _{corr}) | | | |
| -1135 | -1105 | -1110 | | | |

Tabla 2. Potenciales de protección (Eprotección)

De acuerdo con la recomendación de Ávila y Genescá (2003) el ánodo polarizó de manera adecuada al acero. El potencial de protección (E_{protección}) durante todo el monitoreo fue en promedio de -1050 mV vs electrodo de calomel saturado (ESC) o -986 mV vs electrodo de cobre saturado (Cu/CuSO₄), mientras el potencial de las probetas testigos o blancos (N4-N6) indicaban presencia de corrosión. Figura 9.



Figura 9.- Muestra el registro del monitoreo de potenciales promedio de corrosión (E_{corr}) y de protección (E_{prot})

4.1.2 Potencial de depolarización

Durante el período de experimentación, se realizaron mediciones de depolarización a distintos tiempos: 41, 56, 61, 91, 122, 127 y 148 días de aplicar la protección catódica. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

| Días | Probeta | | Finat off F4 h | | | Fach | | |
|------|---------|--------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------|------------------------|-------------------|
| Diao | | Eon | (mV vs | V vs ECS) (mV vs ECS) | | s ECS) | (mV vs ECS) | |
| | | (mV vs | I _{galvánica} | E _{inst} | I _{galvánica} | E _{4h} | I _{galvánica} | E _{24 h} |
| | | ECS) | (mA) | off | (mA) | | (mA) | |
| | | | | | | | | |
| 41 | N1 | -1047 | -1.36 | -931 | -6.2 | -626 | -8 | -425 |
| | N2 | -1038 | -1.40 | -856 | -6.5 | -590 | -7.8 | -400 |
| | N3 | -1038 | -1.40 | -856 | -6.5 | -590 | -7.8 | -400 |
| 56 | N1 | -1037 | -1.13 | -900 | -4.1 | -570 | -4.7 | -392 |
| | N2 | -1045 | -1.14 | -950 | -5.0 | -600 | -5.0 | -400 |
| | N3 | -1045 | -1.14 | -950 | -5.0 | -600 | -5.0 | -400 |
| 61 | N1 | -1078 | -1.4 | -945 | -5.2 | -638 | -6.21 | -369 |
| | N2 | -1082 | -1.35 | -935 | -5.5 | -650 | -6.5 | -344 |
| | N3 | -1082 | -1.35 | -935 | -5.5 | -650 | -6.5 | -344 |
| 91 | N1 | -1035 | -1.42 | -945 | -4.7 | -578 | -6.3 | -320 |
| | N2 | -1042 | -1.38 | -950 | -4.8 | -600 | -7.4 | -340 |
| | N3 | -1042 | -1.38 | -950 | -4.8 | -600 | -7.4 | -340 |
| 122 | N1 | -1040 | -1.5 | -649 | -4.0 | -357 | -5.1 | -218 |
| | N2 | -1038 | -1.4 | -648 | -3.9 | -360 | -5.2 | -234 |
| | N3 | -1038 | -1.4 | -648 | -3.9 | -360 | -5.2 | -234 |
| 127 | N1 | -1041 | -1.64 | -593 | -5.0 | -271 | -7.0 | -247 |
| | N2 | -1042 | -1.66 | -600 | -5.6 | -280 | -6.9 | -246 |
| | N3 | -1042 | -1.66 | -600 | -5.6 | -280 | -6.9 | -246 |
| 145 | N1 | -1039 | -1.65 | -883 | -5.2 | -494 | -5,9 | -374 |
| | N2 | -1040 | -1.64 | -884 | -5.3 | -493 | -5.8 | -375 |
| | N3 | -1040 | -1.64 | -884 | -5.3 | -493 | -5.8 | -375 |

Tabla 3. Potenciales de depolarización vs electrodo saturado de calomel(ECS) de las muestras N1 y N2

En todos los casos se cumplió con el criterio de los 100 mV establecido por la norma NACE SP 0290.

4.1.3 Corriente galvánica

La densidad de corriente presentó tendencia a disminuir a un valor constante después de tiempo de aplicar la protección catódica. El descenso se dio en dos etapas, la primera etapa se registró dentro de las primeras horas de conexión del sistema de protección catódica (PC) y, la segunda etapa, fue un decaimiento más lento (ver Figura 10) hasta alcanzar aproximadamente un valor constante de 0.08 mA/cm².



Figura 10.- Comportamiento de la corriente galvánica

El monitoreo de la corriente galvánica mostró una disminución exponencial con el paso del tiempo, como se observa en la Figura 10. Investigaciones distintas reportan este comportamiento de corriente y ha sido asociado con factores como temperatura, humedad en el concreto, resistividad del concreto, condición del ánodo y condición de la interfase ánodo/concreto (Brousseau et al., 1998; Bertolini et al., 1998). Sin embargo, considerando las condiciones experimentales de esta investigación (condición sumergida de exposición de los especímenes) se descarta que el comportamiento descendente de la corriente sea producto de los cambios de humedad o variaciones en la resistividad eléctrica del concreto. Se cree que el decaimiento de corriente es consecuencia de algún cambio en la interfase acero/concreto formación de algún producto sobre la superficie del acero por efecto de la protección catódica. Esto es sustentado por Koleva et al., 2006.

Por otro lado, retomando la Figura 10 se observa que el descenso de la corriente galvánica se presentó en dos etapas: la primera que se considera caída "casi instantánea" se atribuye a la reacción de reducción de oxígeno en la superficie del cátodo (acero) y la segunda etapa de disminución, a la formación de algún producto u óxido protector sobre la superficie del cátodo (acero). Probablemente, la formación de este óxido o depósito sobre la superficie del acero actúa como una barrera física que impide el acceso directo del oxígeno a la superficie del acero, reduciendo así la velocidad de la reacción de reducción del oxígeno, por lo tanto, la corriente catódica requerida para proteger la estructura.

4.1.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Los ensayos de impedancia electroquímica se realizaron a diferentes tiempos:

- Para las probetas con protección catódica (N1-N3) se realizó el primer día de inmersión en agua de mar sin protección catódica (PC) y posterior a 144, 148 y 162 días de aplicar el sistema de PC. Todas las mediciones se realizaron utilizando como electrodo de trabajo el acero de refuerzo, esto implicó interrumpir el sistema de protección catódica durante las mediciones para eliminar la posible interferencia del ánodo galvánica, dado que la superficie del acero es el punto de interés.
- 2) Para las probetas testigo (N4-N6), después de 148 días de permanecer inmerso en agua de mar se realizó una prueba de impedancia, con fines de comparación con las probetas protegidas catódicamente.

Debido a la repetitividad del comportamiento entre las probetas solo se muestran resultados de la probeta N1 y N4. Ver Figuras del Anexo 1.

A partir de los resultados de impedancia electroquímica, mostrados en las Figuras I A XVIII (Anexo 1), se obtuvieron parámetros electroquímicos reportados en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros obtenidos a partir de semicírculos a bajas frecuencias,
mostrados en las figuras I-XVIII de espectroscopia de impedancia
electroquímica (EIE)

| Probeta | Condición | Tiempo de dep. | R _{ct} (ohms.cm²) | C _{dl} (Faradios) | Constante de tiempo (s) | E _{corr} (mV vs ECS) |
|---------|-----------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | | (h) | | | | |
| N1 | Día 1 de inmersión y sin PC | Sin PC | 1.45 E ⁰⁶ | 2.59 ⁻⁰⁶ | 3.75 | -327 |
| N3 | 148 días sin PC | Sin PC | 110 | 0.12 | 13 | -538 |
| N1 | 144 días con PC | 24 | 144 | 0.86 | 124 | -374 |
| N1 | 148 días con PC | 4 | 220 | | | -494 |
| N1 | 148 días con PC | 24 | 158 | 0.46 | 73 | -374 |
| N1 | 148 días con PC | 48 | 155 | 0.50 | 78 | -403 |
| N1 | 148 días con PC | 72 | 155 | 0.55 | 86 | -417 |
| N1 | 148 días con PC | 192 | 203 | 1.08 | 206 | -433 |
| N1 | 162 días con PC | 24 | 238 | 2 | 472 | -401 |

4.1.4.1 Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct})

Los valores de R_{ct} se obtienen a partir de EIS considerando impedancia a bajas frecuencias (Koleva et al., 2006). Tomando en cuenta los valores de R_{ct} del acero, a partir del semicírculo obtenido a bajas frecuencias de la probeta N3 (sin protección catódica) del primer día de inmersión y después de 144 días sin PC reportados en la Tabla 4, se observa que con el paso del tiempo la R_{ct} disminuye,

esto indica que el acero presenta corrosión. El valor de la corriente de corrosión (i_{corr}) del primer día de inmersión fue de 0.0179 μ A/cm² mientras el alcanzado después de 144 días fue de 236 μ A/cm². De acuerdo con la clasificación especificada en el Manual de la Red DURAR (2000) para valores < 0.1 μ A/cm² se considera un nivel de corrosión despreciable y, para valores >1 μ A/cm² un nivel de corrosión muy elevado. Con base en estos valores, después de 144 días de inmersión el acero presentó un nivel de corrosión elevado.

Ahora, considerando los valores de R_{ct} obtenidos de la probeta N1 (con protección catódica) mostrados en la Tabla 4, se observa que a mayor tiempo de aplicación del sistema de protección la i_{corr} disminuye, esto indica que el acero es menos vulnerable a corroerse después de un período de protección. Este comportamiento de incremento de la R_{ct} se atribuye a la presencia de un depósito formado sobre la superficie del acero por efecto de la protección catódica, que actúa como una barrera física y protectora que afecta la difusión del oxígeno hacia la superficie del acero y por lo tanto reduce la corrosión del acero.

4.1.4.2 Capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl})

A partir de los valores de C_{dl} reportados en la Tabla 4, se observa que el valor de la probeta N1 obtenido previo a la conexión del sistema de protección catódica (primer día de inmersión) es del orden de 10^{-6} F, valor considerado como un indicador de un proceso de transferencia de carga o proceso de corrosión de acuerdo con Mansfeld et al., 1993, quienes reportan que para sistemas de corrosión simple los valores de C_{dl} son del orden de 10^{-4} F. Pérez 2009; Kenet al 1978; Lawet et al., 2001 y Glass 1995 reportan que valores de C_{dl} del orden de microfaradios son índices de un proceso de transferencia de carga. Estos valores han sido obtenidos a partir de métodos coulostáticos y consideran que el uso de pulsos de corriente de corta duración (pocos segundos) elimina las corrientes parásitas que actúan en la doble capa electroquímica, minimizando los fenómenos de difusión que ocurren durante la perturbación y como consecuencia los efectos de la perturbación en los resultados.

Por otro lado, considerando el orden de magnitud de las C_{dl} obtenidas a partir de la probeta N1, después de tiempo de aplicar el sistema de protección catódica, en los valores reportados en la Tabla 4 se observa que incrementaron, del orden de 10^{-6} a 10^{-1} . Considerando que Mansfeld et al., 1993 reportan valores de C_{dl} del orden de 10^{-3} F para un sistema que involucra transferencia de carga y procesos con difusión de reactantes o productos en la superficie, se considera que en los especímenes protegidos existe un proceso de transferencia de masa o difusión, fenómeno asociado con la presencia de un depósito sobre la superficie del acero.

4.1.4.3 Constante de tiempo (C_t)

Los valores de la constante de tiempo (C_t) reportados en la Tabla 4 de la probeta N1, indican que el tiempo requerido para que se lleve a cabo una reacción sobre la superficie del acero antes de aplicar el sistema de PC (con valores de 3.75 s) es menor que el tiempo requerido posterior a la aplicación del sistema de protección catódica. La constante de tiempo incrementó a valores del orden de decenas y centenas. Esto podría deberse a la presencia de un depósito formado sobre la superficie del acero que ocasiona que la velocidad de reacción sea más lenta.

4.1.5 Análisis de composición química de la superficie del acero y cambios superficiales

4.1.5.1 Cambios superficiales del acero

A partir de las muestras de acero extraídas de las probetas N1 y N4 se realizó el análisis de difracción de rayos X (DRX). Éste se llevó a cabo colocando 9 secciones de acero en el porta muestras (por cada análisis), con la finalidad de obtener mayor área y homogeneidad de muestreo.

La apariencia de la superficie del acero segundos después de extraerlo de la probeta N1 (protegida catódicamente) se apreció color negro, como muestra la Figura 11.



Figura 11.- Muestra la apariencia del acero extraído de la probeta N1 (protegido catódicamente)

Mientras la apariencia de la superficie del acero extraído de la probeta sin protección catódica, se observó como muestra la Figura 12.



Figura 12.- Apariencia del acero extraído de la probeta N4 (sin protección catódica)

Al finalizar el análisis de difracción de rayos X y retirar las muestras de acero obtenidas de la probeta N1 (protegida catódicamente) del porta muestras del difractometro, todas presentaron un cambio de color de la superficie del acero, de apariencia negra a blanca, como se observa en la Figura 13.



a)

b)

Figura 13.- a) Muestra de acero antes del análisis de composición química y b) Muestra de acero al finalizar el análisis de composición química

Para el caso de las muestras extraídas de la probeta N4 (probeta testigo), al momento de retirar el acero del concreto se observó una superficie café-rojiza, que después del análisis cambio a color blanco.

4.1.5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados de composición química obtenidos para la probeta N1 (protegida catódicamente) después de 178 días de inmersión, se muestra en la Figura 14.



Figura 14.- Difractograma de la muestra N1 (protegida catódicamente) después de 178 días de protección

Los resultados de composición química obtenidos para la probeta N4 (sin protección catódica) después de 178 días de inmersión, se muestra en la Figura 15.



03-065-4899 (C) - Iron - alpha-Fe - Y: 613.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 2.86700 - b 2.86700 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - Im-3m (229) - 2 - 23.5652 + 1/c PD
30-065-6323 (C) - Iron Silicon - Fe0.905810.095 - Y: 392.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 2.86700 - b 2.86700 - a 2.86700 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - Im-3m (229) - 2 - 23.5652 + 2.23.5652 +

Figura 15. Difractograma de la muestra N4 (sin protección catódica) después de 178 días de inmersión en agua de mar

Los resultados de composición química obtenidos a partir de la probeta N4 (sin protección catódica) después de 178 días de inmersión y mostrados en la Figura 15, muestran la presencia de carbonato de calcio (CaCO₃), sulfato de calcio (CaSO₄) y hierro. La presencia del calcio y sulfato es asociada con la composición química del concreto y, la presencia del hierro, es atribuida al acero.

Por otro lado, los resultados de composición química obtenidos para la probeta N1 (protegida catódicamente) después de 178 días de protección, mostrado en la Figura 14, muestran la presencia de magnetita/maghemita como el principal componente del depósito formado sobre la superficie del acero. Los picos del difractograma de N1 (Figura 14) a 35.5, 44.8, 65.2 y 82.5 indican que hay presencia de magnetita o maghemita, esta indefinición es porque ambos óxidos tienen una estructura cúbica y parámetro de red casi idéntico (Cook 2005; NovegilAnleo et al., 2003) haciéndolos indistinguibles por la técnica de análisis

empleada (DRX). Se requiere de una técnica más precisa como espectroscopia foto electrónica de Rayos X (XPS) o espectroscopia de Mössbauer para definir cuál es el compuesto.

Sin embargo, de acuerdo a estudios reportados por Koleva et al. 2009; Ziomek-Moroz et al., 2001; Miranda et al., 2012; Duffó et al., 2004, se considera que se trata de magnetita. La maghemita, g-Fe₂O₃, tiene una estructura similar a la magnetita, de espinela inversa con una celda unitaria cúbica centrada en las caras basada en 32 iones O²⁻, los cuales están empaquetados cúbicamente a lo largo de la dirección 111 (Novegil et al., 2003).

Con base en lo descrito anteriormente, se considera que la aplicación de una corriente catódica genera el valor de pH y potencial requerido para la formación de la magnetita y que ésta perdure sobre la superficie del acero. Aunado a esto, el diagrama de Pourbaix, se observa que en el potencial de protección -775 mV vs ENH y pH de 13, se encuentra en la zona de pasivación, zona donde se encuentra este óxido (magnetita). Además, retomando las Figuras 11 y 12 donde se observa que la apariencia superficial de las muestras de acero extraídas del espécimen protegido catódicamente y muestras del espécimen corroído, se observa que la superficie de la muestra protegida catódicamente es color negro (Figura 11), considerada como una característica de la magnetita (Altobelli et al., 2003) mientras la superficie de la muestra corroída presenta un color café-rojizo, apariencia característica de presencia de corrosión con productos de hematita (Ávila J. y Genescá J. 2003). La magnetita es considerada un óxido protector (Ziomek et al., 2001).

5 Conclusiones

- El sistema de protección catódica por ánodos galvánicos, protegió de manera eficiente las muestras de acero embebidas en concreto inmerso en agua de mar.
- Valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) y constante de tiempo (C_t) de la probeta N1 (Tabla 4) indicaron que por efecto de la aplicación del sistema de protección catódica, sobre la superficie del acero embebido en concreto, se formó un depósito que promovió la disminución de la velocidad de corrosión del acero.
- Los parámetros cinéticos: resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), y capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) obtenidos de la probeta N1 después de 148 días de aplicar el sistema de protección catódica (Tabla 4), demostraron que aun cuando el sistema de protección catódica se desconectó, el acero mantuvo su condición por 8 días. Esto permite establecer que la técnica de protección por períodos de tiempo es viable.
- Durante el monitoreo de la corriente galvánica presentaron un decaimiento de corriente después de un tiempo de aplicar el sistema de protección catódica. Este decaimiento de corriente se atribuye a la formación de un óxido de hierro protector, que de acuerdo la técnica de difracción de rayos X (DRX) se trata de magnetita (Fe₃O₄).
- Se recomienda realizar un estudio futuro con interrupciones de corriente a varios tiempos y realizar análisis de DRX de manera simultánea para determinar el tiempo exacto al cual el óxido es formado y determinar qué tiempo de protección proporciona, para con base en esto, establecer los tiempos de aplicación de corriente.

Bibliografía

S. D. Cramer, B. S. Covino, S. J. Bullard, G. R. Holcomb, J. H. Russell, M. Ziomek-Moroz, Y. P. Virmani, J. T. Butler, F. J. Nelson, N. G. Thompson.Prevention of Chloride-induced Corrosion Damage to BridgesISIJ International, Vol. 42, No. 12, pp. 1376–1385 (2002).

Dae-Kyeong Kim, J.D.Scantlebury, Srinivasan Muralidharan, Tae- Hyun Ha, Jeong-HyoBae, Yoon-Cheol Ha, Hyun-Goo Lee. Over view of cathodic protection of reinforced concrete structures by means of thermally sprayed zinc layers – a proven CP system. ISSN 1466-8858 Volume 9 Paper 11.pp. 15 (2004).

Hartt William H. Analytical evaluation of sacrificial anode cathodic protection systems for steel in concrete. Corrosion NACE International Conference (1997)

Atef Cheaitani. Cathodic protection to the port of Brisbane structure, Australia. NACE International Conference Corrosion, 1999, Paper 545.

Etcheverry Leandro, Islam Moavinul. *Long-term performance of cathodic protection systems on bridge structures in the United States and Canada.* Corrosion NACE International Conference, Paper 549.(1999).

Howell Kerri M., Tinnea John S. *Corrosion investigation and mitigation of reinforced concrete viaducts.* Corrosion NACE International Conference, Paper 00797 (2000).

Pietro Pedeferri. *Cathodic protection and cathodic prevention.* Construction and Building Materials, Vol. 10, No. 5, pp. 391-402 (1996).

Callon Rod, Daily Steven F., Funahashi Miki. Selection guidelines for using cathodic protection systems on reinforced and prestressed concrete structures Corrosion NACE International Conference, Paper 04325, (2004).

Bertolini Luca, Gastaldi Matteo, Pedeferri María Pia, Redaelli Elena. *Prevention of steel corrosion in concrete exposed to seawater with submerged sacrificial anodes* Corrosion Science, Vol. 44, pp. 1497–1513. (2002).

Solís J. L. y Genescá J. Influence of Calcareous Deposits on Galvanic CP in Seawater. Materials Performance, Vol. 50, No.9. pp. 38-34 (2011)

Rousseau C., Baraud F., Leleyter L., M. Jeannin, Gil O. Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment, Corrosion Science 2 pp. 206–2218 (2010).

Akamine K. y Kashikil. Corrosion Protection of Steel by Calcareos Electrodeposition in Seawater: Part 1. Mechanism of Electrodeposition. IHI Engineering Review Vol. 36. No 3. pp. 146-141 (2003).

Neville Anne, Arnaud P. y Morizot. *Calcareous Scales formed by cathodic protection an assessment of characteristics and Kinetics*. Crystal Growth. Vol. 243 pp. 490-502 (2002).

Hartt C.H., Culberson and Smith S.W. *Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater - A Critical Review.* Corrosion, Vol. 4, 11, pp. 609-618 (1984).

Humble H.A. *Efecto de la densidad de corriente en la Corrosión* Vol. 4(7) pp. 358 (1948).

Laque F.L., Cox Q. Corrosion Vol. 6, pp. 161 (1950).

Leeds S.S. and Cottis R.A. *The Effect of Surface Films on Cathodic Protection*. The Journal of Corrosion Science and Engineering (JCSE), volume 9 paper 3. ISSN 1466-8858. pp.20 (2004).

M.A.G. Rodrigo, Afinidad, Vol. 23, pp. 217. (1966).

Wolfson S.L., Hartt W.H. An initial investigation of calcareous deposits upon cathodic steel surfaces in seawater. National Association of Corrosion Engineers, Corrosion NACE pp. 70-76 (1981).

Luo J.S., Lee R.U., Chen T.Y., Hartt W.H., Smith S.W. *Formation of calcareous deposits under different modes of cathodic polarization.* National Association of Corrosion Engineers. Corrosion Vol. 47, No 3, pp. 189-196 (1991).

Mohammad Z., Taghi S., and Ali Y. *Improvement of corrosion protection properties of calcareous deposits on carbon steel by pulse cathodic protection in artificial sea water.* Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol.54. pp. 74-81 (2007).

Yang Y.F., Scantlebury J.D. and Koroleva E. *Underprotection of Mild Steel in Seawater and the Role of the Calcareous Film.* Corrosion Science. pp. 440-432 (2012).

Koleva D. A., Guo Z., Van BreugelK and De Wit J. H. W. *The beneficial secondary effects of conventional and pulse cathodic protection for reinforced concrete, evidenced by X-ray and microscopic analysis of the steel surface and the steel/cement paste interface*. Materials and Corrosion, 60, No. 9. pp. 704-715 (2009).

Koleva D. A., Guo Z., Van Breugel, De Wit. J. H. W. *Conventional and pulse cathodic protection of reinforced concrete: Electrochemical behavior of the steel reinforcement after corrosion and protection*. Materials and Corrosion, Vol. 60, No. 5, p. 344-354 (2009).

Koleva D.A, Hua J., Van Breugel K., De Wit J.H.W., Boshkov N. *Conventional and pulse cathodic protection of reinforced concrete: electrochemical approach and microstructural investigation*. ECS Transactions, Vol. 1, No. 4, pp.287-298 (2006).

D.A. Koleva, K. van Breugel, J.H.W. de Wit, J. Hu., A.L.A. Fraaj. Some advantages of pulse, compared to conventional cathodic protection in reinforced concrete. Journal of Corrosion Science and Engineering. ISSN 14668858. Vol. 9 preprint 5, pp. 1-23 (2006).

D.A. Koleva, J.H.W. de Wit, K. van Breugel, Z. F. Lodhi, JE. Van Westing. *Investigation of corrosion and cathodic protection in reinforced concrete. I. - Application of electrochemical techniques.* Journal of the Electrochemical Society. vol. 154,pp.52-P61 (2007).

Koleva D. A., Breugel K. van, de Wit J.H.W., Westing E. Van. *Electrochemical behavior, microestructural analysis and morphological observations in reinforced morter subjected to chloride ingress.* Journal of the Electrochemical Society. vol. 154.pp. E52-E56 (2007).

Koleva D.A., K. van Breugel., J.H.W. de Wit., Fraaij A.L.A., Boshkov N., *Composition and Morphology of Product Layers in the Steel/Cement Paste Interface in Conditions of Corrosion and Cathodic Protection in Reinforced Concrete*.The Journal of Corrosion Science and Engineering (ECS) Transactions, Vol. 2, pp127-139 (2007).

Koleva D. A., Van Breugel de Wit. J. H. W. *The beneficial secondary effects of conventional and pulse cathodic protection for reinforced concrete, evidenced by X-ray and microscopic analysis of the steel surface and the steel/cement paste interface*. Materials and Corrosion, 60, No. 9. pp. 704-715 (2009).

Koleva D. A., de Wit J. H. W., Van Breugel, K. ,Lodhi Z. F,. Ye G. *Investigation of Corrosion and Cathodic Protection in Reinforced Concrete II.Properties of Steel Surface Layers*. Journal of The Electrochemical Society, 2007 Vol. 154 No. 5, pp. C261-C271 (2007).

Koleva D. A., Guo Z., Van Breugel, De Wit. J. H. W. *Microstructural properties of the bulk matrix and the steel/ cement paste interface in reinforced concrete, maintained in conditions of corrosion and cathodic protection*. Materials and Corrosion. Vol. 61, No. 7. pp. 561-567 (2010).

Koleva D. A. Some advantages of pulse, compared to conventional cathodic protection in reinforced concrete. The Journal of Corrosion Science and Engineering, Volumen 9. ISSN 1466-8858, pp.C671-C671(2007).

Koleva D. A., Guo Z., van BreugelK. and De Wit J. H. W. *Conventional and pulse cathodic protection of reinforced concrete: Electrochemical behavior of the steel reinforcement after corrosion and protection.* Materials and Corrosion, 60, No. 5. pp. 344-354 (2009).

Christodoulou C., Glass G., Webb J., Austin, Goodier C. *Assessing the long term benefits of Impressed Current Cathodic Protection.* Corrosion Science, Vol. 52 pp. 2671–2679 (2010).

Metwally A., Al-Badi A. H. *Analysis of different factors affecting cathodic protection for deep well casings.* Materials and Corrosion, Vol. 61, No. 3 pp 245-251 (2010).

ASTM C876 (Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete 2009).

NACE standard SP0290 Impressed Current Cathodic Protection of Reinforcing Steel in Atmospherically Exposed Concrete Structures (2007).

ASTM A 36 Standard specification for carbon structural steel (2012).

ASTM F 1182 Standard specification for anodes, sacrificial zinc alloy (2007).

ASTM A996 Standard Specification for Rail-Steel and Axle-Steel Deformed Bars for Concrete Reinforcement (2009).

ASTM C 143 Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete (2012).

Ávila, J. y Genescá J., *Más allá de la herrumbre* II; 3^a Ed. La ciencia para todos. México: pp. 48-81 (2003).

ASTM Standard G 106 Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements (2004).

Brousseau R. and Baldock B. *Laboratory Study of Sacrificial Anodes for Reinforced Concrete Corrosion*, Vol. 54, paper No. 3 pp. 241-245 (1998).

Lee S.K, Sigonney Y.M. and Hartt W.H. *Characterization of the Arc Sprayed Zinc Coating-Concrete Interface by Electrochemical Techniques*, Corrosion, NACE International Conference, paper 552. pp. 19 (1999).

Bullard S., Covino Bernard, Cramer S., Holcomb G., and Russell J. *Alternative consumable anodes for cathodic protection of reinforced concrete bridges*. Corrosion. Paper no. 544 (1999).

Zecho M., Menzel K, Nürnberger U. *The performance of thermally sprayed zinc coatings as anode for cathodic protection on reinforced concrete*.Otto-G raf-Journal Vol. 9, pp. 164-184 (1998).

Bertolini L., Bolzoni F., Pedeferri P. *Cathodic protection and cathodic prevention in concrete: principles and applications*. Journal of applied electrochemistry 28, pp. 1321-1331 (199).

Koleva D.A., Hu J., Fraaij A.L.A., Stroeven P., Boshkov N., K. Breugvan. *Cathodic protection revisited: Impact on structural morphology sheds new light on its efficiency*. Cement & Concrete Composites 28, pp.696–706 (2006).

Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED), subprograma XV "corrosión/impacto ambiental sobre materiales". Red temática "Durabilidad de la armadura". Manual de Inspección, Evaluación y Diagnostico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado. DURAR 3a Edición (2000).

Mansfeld F., Shih H., Greene H., Tsaij C. H. *Analysis of EIS Data for Common Corrosion Processes-.STP 1188 ASTM 1916 Race* street Philadelphia, PA 19103.Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation.ISBN 0-8031-1861-9. pp. 37 (1993).

Pérez Quiroz J.T. (2009) *Evaluación de acero inoxidable para la rehabilitación de estructuras de concreto reforzado*. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería. UNAM.

Ken-ichi Kanno, Masayuki Suzuki, and Yuichi Sato *An Application of Coulostatic Method for Rapid Evaluation of Metal Corrosion Rate in Solution* J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, Vol. 125, No. 9. pp. 1389-1393 (1978).

Law D. W. Millard S. G., Bungey J. H. Use of galvanostatic pulse measurements on active reinforcing steel in concrete to assess corrosion rates. British Corrosion Journal, Vol. 36 No. 1. pp. 75-80 (2001).

Hassanein A.M., Glass G.K., Buenfeld N.R. *The use of small electrochemical perturbations to assess the corrosion of steel in concrete*. NDT&E International, Vol. 31, No. 4, Elsevier. pp. 265-272 (1998).

Glass G.K. An assessment of the coulostatic method applied to the corrosion of steel in concrete. Corrosion Science, Vol. 37 No. 4, pp. 597-605 (1995).

Cook Desmond C. Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments. Corrosion Science 47, pp. 2550–2570 (2005).

NovegilAnleo F. J., García K. E., Barrero C.A. *Transformaciones térmicas de algunos óxidos de hierro.* Revista colombiana de física, Vol. 35, No. 2, pp. 279-283 (2003).

Ziomek-Moroz M., Cramer S.D., Covino B.S., Jr., Bullard S.J., G.R. Holcomb, and Russell J.H. *Corrosion behavior of rebar for intermittent cathodic protection of coastal bridges.* NACE Northern Area-Western Region Conference: Shining a Northern Light on Corrosion, Anchorage, AK (2001). Miranda J.M., Narvaéz L., García G. *Characterisation of corrosion products formed on steel rebars*. Canadian Metallurgical Quarterly Vol. 51 No 2. pp. 228-234 (2012).

Duffó G.S, Morris W., Raspini I., Saragovi C. *A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years.* Corrosion Science, Vol. 46, pp. 2143–2157 (2004).

Altobelli Antunesa Renato, Costa Isolda, Araújo de Fariab Dalva Lúcia. *Characterization of Corrosion Products Formed on Steels in the First Months of Atmospheric Exposure*. Materials research, Vol 6, No 3, pp. 403-408 (2003).

Raman A., Nasrazadani S. y Sharma L. *Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels in Various Laboratory Corrosion Tests.* Metallography Vol 22, pp. 29-86 (1998).

Anexo 1

Diagrama de Nyquist de N1 el primer día de inmersión





 E_{corr} : -327 mV vs ECS





Ecorr: -327 mV vs ECS



Diagrama de Nyquist de N1 después de 144 días con protección catódica (24 h de depolarización)

Figura III. Muestra el diagrama de Nyquist para N1 después de144 días con PC (24 h de depolarización)

Ecorr: -374 mV vs ECS





Ecorr: -374 mV vs ECS

Diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (4 h de depolarización)



Figura V. Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días Con PC (4 h de depolarización)

Ecorr: -494 mV vs ECS





E_{corr}: -494 mV vs ECS



Diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (24 h de depolarización)

Figura VII. Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (24 h de depolarización)

Ecorr: -374 mV vs ECS





Ecorr: -374 mV vs ECS



Diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (48 h de depolarización)



Ecorr: -403 mV vs ECS



Figura X. Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N1 después de 148 días con PC (48 h de depolarización)

E_{corr}: -403 mV vs ECS



Diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (72 h de depolarización)

Figura XI. Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (72 h de depolarización)

Ecorr: -417 mV vs ECS





E_{corr}: -417 mV vs ECS



Diagrama de Nyquist de N1 después de 162 días con PC (0.05 h de depolarización)

Figura XIII. Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de162 días con PC (0.05 h de depolarización)

 E_{corr} : - 870 mV vs ECS





Ecorr: -870 mV vs ECS

Diagrama de Nyquist de N1 después de 162 días con PC (24 h de depolarización)



Figura XV. Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 162 días con PC (24 h de depolarización)

E_{corr}: -401 mV vs ECS





Ecorr:-401 mV vs ECS







 E_{corr} : -538 mV vs ECS





 E_{corr} : -538 mV vs ECS







Carretera Querétaro-Galindo km 12+000 CP 76700, Sanfandila Pedro Escobedo, Querétaro, México Tel +52 (442) 216 9777 ext. 2610 Fax +52 (442) 216 9671

publicaciones@imt.mx

http://www.imt.mx/