
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

**“ESTUDIO DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO FORMADA EN LA
SUPERFICIE DE LA ARMADURA METÁLICA DE ESTRUCTURAS
DE CONCRETO PROTEGIDAS CATÓDICAMENTE.”**



TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA
PRESENTA**

MARIELA RENDÓN BELMONTE

DIRECTOR

DR. JOSÉ TRINIDAD PÉREZ QUIROZ

CODIRECTOR

DR. BENJAMÍN VALDEZ SALAS

Mexicali, B. C.

Septiembre, 2013

SINODALES

Dr. José Trinidad Pérez Quiroz
Presidente

Dr. Benjamín Valdez Salas
Secretario

Dr. Navor Rosas González
Vocal

Dra. Mónica Carrillo
Vocal

Dra. Lidia Vargas Osuna
Vocal suplente



Este trabajo fue realizado en la Universidad Autónoma de Baja California, bajo la dirección del Dr. José Trinidad Pérez Quiroz y Dr. Benjamín Valdez Salas.

Agradecimientos

A **DIOS** por permitirme llegar a esta meta.

Al motor de mi vida: mi esposo Joers, a quien amo, admiro y agradezco su apoyo incondicional durante esta etapa de nuestra vida.

A mis padres: a quienes amo y agradezco mi existencia, su amor, su apoyo incondicional, su consejo, su enseñanza moral, su confianza y su ejemplo admirable.

A mis hermanos: Rami y Lacho, por darme los ánimos para seguir y no desistir en los momentos difíciles, por creer en mí.

A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), por permitirme formar parte de ella.

Al Instituto Mexicano del Transporte (IMT), por abrirme sus puertas y darme la oportunidad de formar parte de él.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico proporcionado durante el desarrollo de este proyecto,

A mi asesor Dr. José Trinidad Pérez Quiroz, por su confianza, disponibilidad y apoyo proporcionado para el desarrollo de este proyecto, también le agradezco su amistad, enseñanzas profesionales y personales.

A mi asesor Dr. Benjamín Valdez Salas por abrirme las puertas y brindarme su confianza sin conocerme.

Al Dr. Miguel Martínez Madrid a quien admiro, respeto y aprecio, agradezco infinitamente su disponibilidad y apoyo siempre brindado durante esta etapa de mi vida.

Al Dr. Andrés Torres Acosta, por su apoyo y disponibilidad siempre mostrada.

A mi amigo Ernesto Beltrán, por todo su apoyo y paciencia....

*Este logro lo dedico con todo mi
amor a mi esposo, padres,
hermanos, sobrinos y amigo
Salvador Belmonte.
Gracias por confiar y creer en mí!!*

CONTENIDO

Resumen	I
Abstract	II
Introducción	III
Planteamiento del problema	VI
Hipótesis y objetivos	VII
Justificación	VIII
1.- Fundamentos teóricos	1
1.1 Definición de corrosión	1
1.2 Clasificación de los procesos de corrosión	1
1.2.1 Corrosión general o uniforme	2
1.2.2 Corrosión por picaduras	3
1.2.3 Corrosión por hendiduras	3
1.2.4 Corrosión galvánica	3
1.2.5 Corrosión por erosión	3
1.2.6 Corrosión por cavitación	3
1.2.7 Corrosión intergranular	3
1.2.8 Corrosión bajo depósito	4
1.2.9 Agrietamiento	4
1.3 Corrosión de estructuras de concreto reforzado	5
1.4 Factores que influyen en la corrosión del acero en concreto	9
1.4.1 Dosificación del concreto	9
1.4.2 Compacidad y homogeneidad	9
1.4.3 Espesor de recubrimiento del concreto	10
1.4.4 Humedad ambiental	10
1.4.5 Efecto del Oxígeno	10
1.4.6 Temperatura	11
1.4.7 Estado superficial del acero	11
1.4.8 Tensiones mecánicas del acero	11
1.4.9 Iones despasivantes	11
1.4.9.1 Acción de los cloruros	12
1.4.9.2 Efecto del ión sulfato	13
1.4.10 Carbonatación	14
1.4.11 Lixiviación por Aguas Blandas	14
1.4.12 Presencia de coque	15
1.4.13 Existencia de fisuras	15
1.5 Métodos de protección contra la corrosión	15
1.5.1 Protección catódica	16
1.5.1.1 Protección catódica por ánodo de sacrificio (PCAS)	18
1.5.1.2 Protección catódica por corriente impresa (PCCI)	23

1.5.2 Criterios de protección	25
1.6 Técnicas electroquímicas para medición de la corrosión	26
2.- Antecedentes	44
3.- Procedimiento experimental	45
3.1 Lista de materiales, soluciones y equipos utilizados	47
3.2 Muestras de acero de refuerzo inmersas en soluciones	48
3.2.1 Preparación de celda experimental	48
3.2.2 Preparación de muestras	49
3.2.3 Preparación de soluciones	49
3.2.4 Monitoreo electroquímico	50
3.2.5 Prueba potencioestática	50
3.2.6 Caracterización de la superficie del acero	50
3.3 Muestras de acero embebido en concreto e inmerso en agua de mar	52
3.3.1 Fabricación de probetas de concreto con acero de refuerzo	52
3.3.2 Monitoreo electroquímico	55
3.3.3 Prueba potencioestática	56
3.3.4 Análisis de composición química	57
4.-Resultados	58
4.1 Muestras de acero inmersas en solución	58
4.1.1 Potencial de corrosión (E_{corr}) de testigos	58
4.1.2 Potencial de protección ($E_{protección}$)	60
4.1.3 Potenciales de depolarización ($E_{depolarización}$)	62
4.1.4 Corriente galvánica	63
4.1.5 Prueba potencioestática	65
4.1.6 Reporte fotográfico	67
4.1.6.1 Caracterización de la superficie del acero inmerso en agua de mar	71
4.1.6.2 Caracterización de la superficie del acero inmerso en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso	79
4.2 Muestras de acero de refuerzo embebido en concreto e inmerso en agua de mar	82
4.2.1 Potenciales de corrosión y protección	82
4.2.2 Potencial de depolarización	85
4.2.3 Corriente galvánica	86
4.2.4 Prueba potencioestática	88
4.2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	89
4.2.6 Análisis de composición química de la superficie del	

acero y cambios superficiales	109
4.2.6.1 Cambios superficiales del acero	109
4.2.6.2 Difracción de rayos X (DRX)	111
5.- Discusión de resultados	116
5.1 Muestras de acero inmersas en agua de mar y cloruro de sodio al 3.5% en peso	116
5.1.1 Potencial de corrosión (E_{corr}) y protección ($E_{protección}$) de muestras inmersas en agua de mar y cloruro de sodio al 3.5% en peso	116
5.1.2 Potencial de depolarización	117
5.1.3 Prueba potencioestática	118
5.1.4 Corriente galvánica y reporte fotográfico: agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5%	119
5.1.5 Caracterización de la superficie	125
5.1.5.1 Caracterización de la superficie de muestras inmersas agua de mar	125
5.1.5.1 Caracterización de la superficie de muestras inmersas solución de cloruro de sodio (3.5%) en peso	126
5.2 Muestras de acero embebido en concreto e inmerso en agua de mar	126
5.2.1 Potenciales de corrosión y de protección del acero embebido en concreto e inmerso en agua de mar	128
5.2.2 Potencial de depolarización	129
5.2.3 Corriente galvánica	130
5.2.4 Prueba potencioestática	130
5.2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	132
5.2.6 Parámetros obtenidos a partir de gráficos de EIE	132
5.2.6.1 Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct})	133
5.2.6.2 Capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl})	134
5.2.6.3 Constante de tiempo (C_t)	134
5.2.7 Análisis de composición química por difracción de rayos X (DRX) de muestras de acero embebidas en concreto	134
5.2.8 Mecanismo de reacción propuesto	135
6.- Conclusiones	138
7.- Referencias bibliográficas	140
8.- Anexos	151

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Principales formas de corrosión	2
Figura 2.- Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua	8
Figura 3.- Sistemas de protección aplicados superficialmente	19
Figura 4.- Malla de zinc encapsulada en material cementicio	20
Figura 5.- Ánodo galvánico en forma de lingote	21
Figura 6.- Clasificación de zonas que presenta una estructura de concreto reforzado en ambiente marino	22
Figura 7.- Esquema de protección catódica por corriente impresa	24
Figura 8.- Ejemplo de una curva de depolarización	26
Figura 9.- Similitud de la interfase electrificada con un circuito eléctrico equivalente	27
Figura 10.- Circuito de una interfase electrificada durante la señal senoidal de alta frecuencia	28
Figura 11.- Diagrama de Argand	29
Figura 12.- Circuito para un sistema controlado por activación	30
Figura 13.- Diagrama de Nyquist de un sistema controlado por transferencia de carga	30
Figura 14.- Circuito equivalente cuando está presente un proceso de difusión	31
Figura 15.- Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión	32
Figura 16.- Modelo propuesto por John	33
Figura 17.-Modelo propuesto por Wenger	34
Figura 18.- Modelo de Newton y Sykes	34
Figura 19.- Modelo de Sagoe-Crentsil	35
Figura 20.-Modelo de Feliú	36
Figura 21.- Componentes del concreto reforzado	37
Figura 22.- Circuito eléctrico equivalente de los componentes del concreto reforzado	38
Figura 23.- Diagrama de flujo del desarrollo experimental	46
Figura 24.- Celda experimental rectangular de metacrilato	49
Figura 25.- Celda experimental cilíndrica de metacrilato	51
Figura 26.- Mezclado de materiales	53
Figura 27.- Adición del agua a la mezcla	53
Figura 28.- Prueba de revenimiento	54
Figura 29.- Aspecto final de los especímenes	54
Figura 30.- Acondicionamiento de probetas de concreto reforzado	55
Figura 31.- Celda experimental	56
Figura 32.- Obtención de muestras de concreto y acero	57
Figura 33.- Potenciales de varillas con protección catódica (PC) inmersas en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso	59
Figura 34.- Potenciales de protección ($E_{\text{protección}}$) de muestras de acero inmersas en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso	61

Figura 35.- Monitoreo de la corriente galvánica	64
Figura 36.-Prueba potenciostatica de acero inmerso en agua de mar y solución de NaCl al 3.5% en peso	65
Figura 37.- Tiempo al cual la corriente inicia un comportamiento constante en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso	66
Figura 38.- Cambios sobre la superficie de la muestra de acero inmersa en agua de mar durante la prueba potenciostática	67
Figura 39.-Formación de producto color blanco sobre la superficie de la varilla inmersa en agua de mar y protegida catódicamente (P1)	69
Figura 40.- Cambio de apariencia de la superficie de la varilla inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso	70
Figura 41.- Muestra la micrografía de la muestra de acero sin protección catódica e inmersa en agua de mar	72
Figura 42.- Muestra la superficie del acero con protección catódica e inmersa en agua de mar después de 49 días de exposición (P1)	74
Figura 43.- Muestra la micrografía de la muestra con protección catódica e inmersa en agua de mar (P1) después de 42 días de protección	75
Figura 44.- Difractograma del producto color blanco formado sobre la superficie de la varilla P3 (protegida catódicamente)	77
Figura 45.- Espesor de espécimen P2, a) después de 9 días y b) después de 220 días de protección catódica	78
Figura 46.-Muestra la apariencia superficial longitudinal después de 220 días con protección catódica e inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso	79
Figura 47.- Muestra el análisis transversal de la muestra P4 después de 220 días con protección catódica e inmerso en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso	81
Figura 48.- Muestra el registro del monitoreo de potenciales de corrosión (E_{corr}) y de protección ($E_{protección}$)	89
Figura 49.- Muestra el comportamiento de la corriente galvánica	87
Figura 50.-Prueba potenciostática de acero de refuerzo embebido en concreto por 1000 s	88
Figura 51.-Prueba potenciostática de acero de refuerzo embebido en concreto	89
Figura 52.-Muestra el diagrama de Nyquist de N1 sin protección catódica el día 1 de inmersión en agua de mar	90
Figura 53.- Muestra el diagrama de Bode magnitud impedancia y Bode-fase de N1 sin protección catódica el día 1 de inmersión en agua de mar	91
Figura 54.- Muestra el diagrama de Nyquist para N1 después de 144 días con PC (24 h de depolarización)	92
Figura 55.- Muestra el diagrama de Bode magnitud impedancia y	

Bode-fase de N1 después de 144 días con PC (24 h de depolarización)	93
Figura 56.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (4 h de depolarización)	94
Figura 57.- Muestra el diagrama de Bode magnitud impedancia y Bode-fase de N1 después de 148 días Con PC (4 h de depolarización)	95
Figura 58.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (24 h de depolarización)	96
Figura 59.- Muestra el diagrama de Bode magnitud impedancia y Bode-fase de N1 después de 148 días con PC (24 h de depolarización)	97
Figura 60.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (48 h de depolarización)	98
Figura 61.- Muestra el diagrama de Bode magnitud impedancia y Bode-fase de N1 después de 148 días con PC (48 h de depolarización)	99
Figura 62.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (72 h de depolarización)	100
Figura 63.- Muestra el diagrama de Bode magnitud impedancia y Bode-fase de N1 después de 148 días con PC (72 h de depolarización)	101
Figura 64.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 162 días con PC (3 minutos de depolarización)	102
Figura 65.- Muestra el diagrama de Bode magnitud impedancia y Bode-fase de N1 después de 162 días con PC (3 minutos de depolarización)	103
Figura 66.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 162 días con PC (24 h de depolarización)	104
Figura 67.- Muestra el diagrama de Bode magnitud impedancia y Bode-fase de N1 después de 162 días con PC (24 h de depolarización)	105
Figura 68.- Muestra el diagrama de Nyquist de N3 después de 162 días de inmersión	106
Figura 69.- Muestra el diagrama de Bode magnitud impedancia y Bode-fase de N3 después de 162 días de inmersión	107
Figura 70.- Muestra la apariencia del acero extraído de la probeta N1 (protegido catódicamente)	109
Figura 71.- Apariencia del acero extraído de la probeta N3 (sin protección catódica)	110
Figura 72.- a) Muestra de acero antes del análisis de composición química y b) Muestra de acero al finalizar el análisis de composición química	110
Figura 73.- Difractograma de la muestra N1 (protegida catódicamente) después de 178 días de protección	112
Figura 74.- Difractograma de la muestra N3 (sin protección catódica) después de 178 días de inmersión en agua de	

mar	114
Figura 75.- Muestra la disminución de la corriente galvánica respecto a cambios sobre la superficie del acero inmerso en agua de mar	121
Figura 76.- Muestra la interpretación física del efecto de la PC sobre la superficie del acero inmerso en agua de mar	123
Figura 77.- Diagrama de potencial-pH del sistema H ₂ O-Hierro	128

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.-Valor crítico de cloruros en concreto reforzado	13
Tabla 2.- Diseño de mezcla	52
Tabla 3.- Potencial de depolarización vs electrodo saturado de calomel (SCE) de las varillas inmersas en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso	62
Tabla 4.- Composición química de muestra sin protección catódica e inmersa en agua de mar después de 49 días de inmersión (B1)	73
Tabla 5.- Composición química de la muestra P1, protegida e inmersa en agua de mar después de 42 días con protección catódica	76
Tabla 6.- Composición química de la muestra P4 protegida e inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso después de 220 días con protección catódica	80
Tabla 7.- Composición química puntual de la muestra P4 protegida e inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso después de 220 días con protección	82
Tabla 8.- Potenciales de corrosión de las probetas N1-N3	83
Tabla 9.- Potenciales de protección ($E_{\text{protección}}$) de las probetas N1 y N2	83
Tabla 10.- Potenciales de despolarización vs electrodo saturado de calomel (SCE) de las muestras N1 y N2	85
Tabla 11.- Parámetros obtenidos a partir de semicírculos a bajas frecuencias, mostrados en las figuras de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	108
Tabla 12.- Concentración promedio de los iones y moléculas más abundantes en agua de mar limpia	117
Tabla 13.- Criterios para la interpretación de potenciales	126

RESUMEN

Esta investigación reporta el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo inmerso en soluciones salinas: agua de mar y cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso, embebido en concreto y protegido catódicamente con ánodos galvánicos de zinc (PCAG) así como la caracterización de la superficie por medio de microscopio electrónico de barrido (MEB) y 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 describir el mecanismo de protección del sistema catódico.

Los resultados muestran 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 protegido catódicamente, los cuales causan un descenso de corriente de protección después de un período de aplicación.

A B S T R A C T

This work describes the electrochemical behavior of reinforcing steel immersed in solutions: seawater and sodium chloride (NaCl) to 3.5% by weight, embedded in concrete and cathodically protected with zinc galvanic anodes (CPGA) and the characterization of the surface by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

Corrosion potential (E_{corr}), galvanic current (I_{galvanic}), protection potential ($P_{\text{protection}}$), 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 main cause of the efficiency of a cathodic protection system is a film of iron oxides on the steel surface cathodically protected, causing a current decline after a period of application.

INTRODUCCIÓN

El uso a nivel mundial del concreto reforzado en obras civiles, puentes, pavimentos, presas, tanques de almacenamiento, etc., lo coloca como el material de construcción más utilizado en la actualidad. El tiempo de vida útil de una estructura es función de su fabricación, de acuerdo al servicio que vaya a prestar y a las condiciones a que estará sometido, es deseable que una obra se mantenga en buen estado estructural, químico y estético por tiempo indefinido sin reparaciones o rehabilitaciones mayores que resulten demasiado costosas. Sin embargo en la realidad, es difícil de conseguir esto, siendo uno de los más graves problemas en la actualidad el deterioro del concreto por la interacción con el medio ambiente [1].

El acero de refuerzo embebido en concreto normalmente está protegido contra la corrosión, debido principalmente a la pasivación del acero causada por la alta alcalinidad de la solución de los poros de concreto. Sin embargo, el estado de las estructuras de concreto se ve afectado al romperse la capa protectora del acero, iniciando el ataque por corrosión [2]. Los factores principales que inician el proceso de corrosión en el acero de refuerzo en concreto son:

- Iones cloruros.
- Carbonatación del concreto (CO_2).

Como consecuencia de los costos atribuidos a la corrosión y de los complicados procedimientos de reparación en las estructuras de concreto armado (ECA), se han desarrollado sistemas de prevención, rehabilitación y protección [3].

Las estrategias para retrasar el inicio de la corrosión en estructuras nuevas y que incrementan su vida útil se categorizan como estrategias de “prevención”; las tecnologías y materiales desarrollados para reparar el daño inducido por corrosión son referidos como “reparación” y el término que se utiliza si el propósito elimina, controla la causa o interfiere con el proceso de deterioro para detener, controlar, o minimizarla se denomina “rehabilitación” [3].

Algunos métodos de protección contra la corrosión que se utilizan son [4]:

- Aleaciones de metales: Una aleación es una solución sólida o mezcla homogénea de dos o más elementos, de los cuales al menos uno es metal. El proceso de aleación se realiza con el objetivo de aumentar su resistencia a la corrosión o disminuir la posibilidad de desarrollo de formas peligrosas de corrosión, además de mejorar las propiedades mecánicas de los metales. Dentro de los procesos para obtenerlas se encuentra el proceso de fusión, electrólisis, implantación de iones sobre la superficie del metal en una cámara de vacío.
- Tratamiento del medio corrosivo: Este método es apropiado cuando el medio agresivo tiene un volumen limitado o es poco renovable. Consiste principalmente en realizar un cambio favorable del medio ambiente en los aspectos de su agresividad corrosiva. Se puede lograr con una disminución de la temperatura, velocidad y concentración del medio ambiente. En el caso de protección contra la corrosión electroquímica, el tratamiento de desactivación del medio ambiente se puede realizar introduciendo un inhibidor de corrosión o disminuyendo el contenido de despolarizador (H^+ o O_2), dado que la velocidad de corrosión electroquímica depende de su concentración. Por lo tanto, al disminuir el contenido de oxígeno en el agua y soluciones acuosas neutras o neutralizar los medios ácidos se puede disminuir la velocidad de corrosión.
- Recubrimientos anticorrosivos: Consiste en aplicar diversos recubrimientos protectores metálicos o no metálicos sobre la superficie del metal (acero).
- Protección electroquímica de corrosión: Esta se obtiene controlando el potencial de corrosión del metal para reducir significativamente la velocidad de corrosión.

Entre los sistemas de protección electroquímica se encuentran la protección catódica (PC) por ánodos galvánicos, que ha demostrado ser una técnica eficaz para proteger las estructuras de concreto reforzado (ECR) en zonas marinas [5]. Sin embargo, existe poca información que explique qué sucede en la interfase

acero/concreto al aplicar el sistema de protección catódica y el mecanismo que controla el funcionamiento del sistema de protección. Esta investigación describe el comportamiento electroquímico, caracteriza la interfase y determina parámetros cinéticos del sistema de protección por ánodos galvánicos en estructuras de concreto sumergidas.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

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 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 [6]. 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 [7]. Una medida para evitar este problema es la aplicación de la protección catódica (PC), la que es una técnica eficaz reconocida a nivel mundial; sin embargo, a la fecha la cinética del mecanismo de protección mediante el cual inhibe la corrosión no está aún bien comprendido.

Se ha observado en sistemas de protección catódica que la corriente inicial es mayor respecto a la obtenida después de un tiempo de aplicación, este efecto se ha relacionado con el contenido de iones cloruro, humedad, resistividad eléctrica del concreto, formación de productos en la superficie del acero y tiempo de aplicación del sistema de protección catódica; pero ninguno ha demostrado ser el responsable de dicho comportamiento.

Esta investigación propone determinar parámetros cinéticos para comprender el mecanismo de protección. La información obtenida será útil para optimizar la aplicación de los sistemas de protección catódica a estructuras de concreto.

HIPÓTESIS

Es la formación de una película de óxido de hierro la causante del descenso de corriente de una estructura de acero protegida catódicamente, la cual genera una cinética de reacción lenta.

OBJETIVOS

General:

- Determinar la cinética de formación de la película compuesta de óxido de hierro sobre la superficie del acero protegido catódicamente.

Particulares:

- Determinar la presencia de magnetita (Fe_3O_4) en la superficie del acero protegido catódicamente.
- Determinar el tiempo de protección que proporciona la película compuesta de óxidos formada sobre la superficie del acero después de interrumpir la corriente del sistema de protección catódica.

JUSTIFICACIÓN

La efectividad de los sistemas de protección catódica aplicados a estructuras metálicas a nivel mundial se reconoce como un sistema de protección contra la corrosión. De forma paralela, se ha observado que después de un período de tiempo de aplicación de la corriente, esta comienza a descender hasta alcanzar un comportamiento constante; dicho comportamiento se ha relacionado con factores tales como: contenido de iones cloruro, humedad, resistividad eléctrica del concreto, depósitos calcáreos y tiempo de aplicación del sistema de protección catódica; sin embargo, actualmente ninguno de estos se ha demostrado ser totalmente el responsable de dicho comportamiento.

Determinando el responsable de la efectividad del sistema de protección catódica, el valor de corriente de diseño podría modificarse, ya que, a la fecha cuando se diseña un sistema de protección catódica, el sistema se diseña para proporcionar una corriente constante a la estructura durante el tiempo de protección deseado. Con base en la información obtenida, que demuestren que después de un tiempo de aplicación del sistema de PC el valor de la corriente disminuye, la aplicación del sistema de PC podría ser por períodos de tiempo, reduciendo así, el costo de la aplicación de esta técnica y extendiendo el tiempo de protección. Este punto se justifica con investigaciones reportadas por Koleva, Christodoulou, Metwally [8-11] quienes mencionan que la aplicación de protección por intervalos muestra mejor rendimiento y protección en concreto reforzado respecto a la protección catódica convencional.

1.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Definición de corrosión

Es la reacción de un metal o una aleación con el medio ambiente teniendo como consecuencia su deterioro o destrucción. A causa de este fenómeno los metales pierden su estado elemental y retornan al estado combinado de origen, formando los minerales, como los óxidos, sulfuros, carbonatos, hidróxidos, etc.) [10]. A excepción de los metales nobles (Au, Pt, etc.) los demás metales se encuentran en la naturaleza generalmente en forma de compuestos (óxidos, hidróxidos, sulfatos, etc.) estado que corresponde a valores reducidos de la energía libre de Gibbs. Por ello, la extracción de los elementos metálicos a partir de tales compuestos requiere el suministro de energía, a través de un proceso de reducción [11].

1.2 Clasificación de los procesos de corrosión

Generalmente las diferentes formas de corrosión representan un fenómeno que se ha clasificado de acuerdo con la apariencia. Considerando las formas básicas se divide en tres grupos [12]:

Grupo 1.- Identificable por examen visual ordinario

Grupo 2.-Puede requerir herramientas especiales para la exploración

Grupo 3.-Su identificación por lo general requiere microscopía (óptica, electrónica, etc).

Las principales formas de corrosión se muestran en la Figura 1 junto con las respectivas categorías de los grupos.

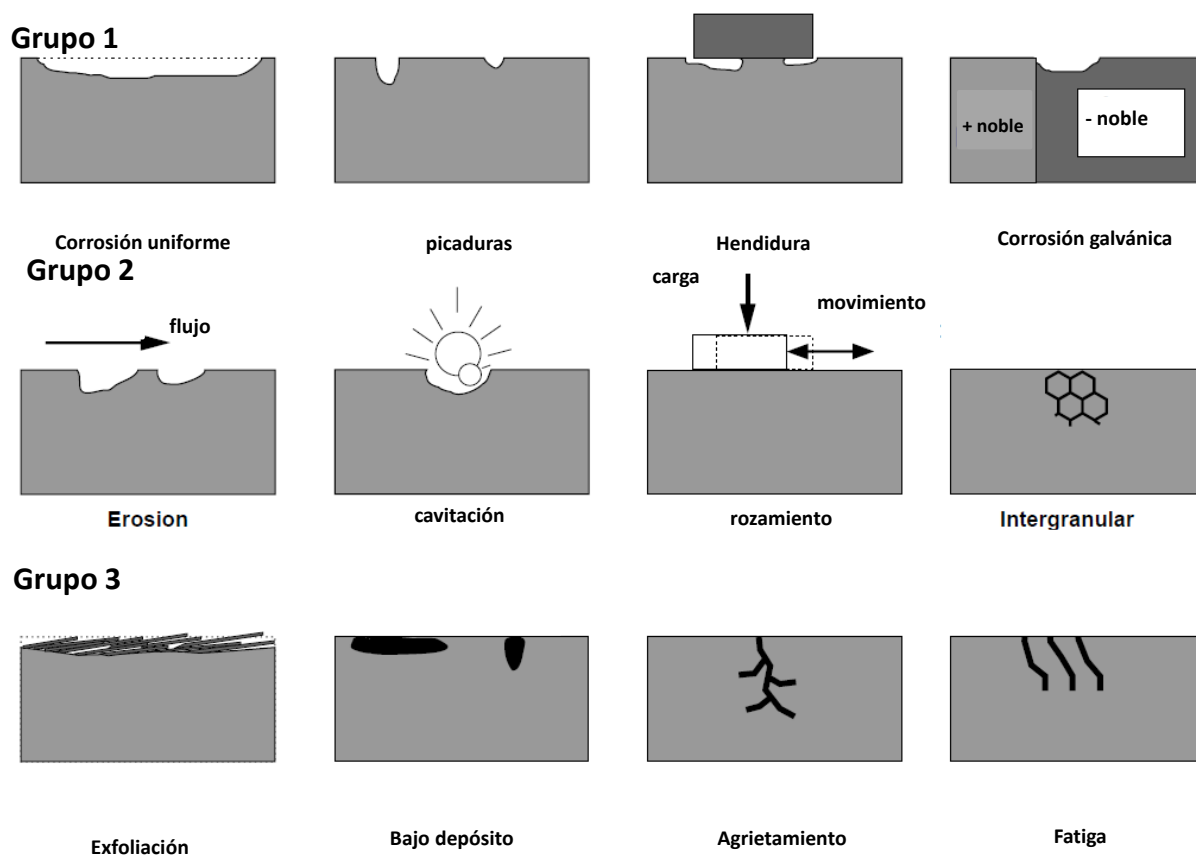


Figura 1.- Principales formas de corrosión [12]

A continuación se describen los tipos de corrosión más comunes.

1.2.1 Corrosión general o uniforme: cuando la corrosión procede sobre toda la superficie metálica expuesta a un ambiente corrosivo. Puede presentarse en dos tipos de ataque: corrosión uniforme o corrosión no uniforme. La corrosión uniforme progresa con una velocidad aproximadamente igual en cada punto de la superficie del metal, que está expuesto en contacto con un ambiente corrosivo y la corrosión no uniforme se desarrolla con velocidad de corrosión distinta en diferentes áreas de la superficie metálica [4,12].

1.2.2 Corrosión por picaduras: es una forma de corrosión localizada por la cual se producen en el material cavidades o agujeros. Se considera la corrosión localizada más peligrosa por la dificultad de su identificación y predicción. Los productos de corrosión a menudo cubren las picaduras [4,12].

1.2.3 Corrosión por hendiduras: es una forma de corrosión localizada normalmente asociada con solución estancada de nivel micro ambiente. Este tipo de corrosión se desarrolla en aberturas muy estrechas, hendiduras o grietas en el metal llenas de electrolito. Algunos ejemplos son debajo de las juntas, arandelas, materiales de aislamiento, cabezas de tornillos, depósitos superficiales [12].

1.2.4 Corrosión galvánica: se produce cuando dos o más materiales metálicos de diferente naturaleza se ponen en contacto eléctrico en presencia de un electrolito [12].

1.2.5 Corrosión por erosión: es la acumulación de daño inducido por corrosión electroquímica y efectos mecánicos de un movimiento entre el electrolito y la superficie corroída. Se define como degradación acelerada en la presencia de un movimiento, generalmente a alta velocidad con efectos mecánicos de desgaste y de abrasión [12].

1.2.6 Corrosión por cavitación: fenómeno resultante de la acción conjunta de corrosión y cavitación, con implosión violenta de burbujas de aire [12].

1.2.7 Corrosión intergranular: es un tipo de corrosión localizada que se desarrolla en los bordes de los granos de un metal o en sus alrededores, promoviendo una pérdida significativa de resistencia mecánica y plasticidad del metal. Esta forma de corrosión se suele asociar con efectos de segregación química o precipitación de fases específicas en los límites de grano [4,12].

1.2.8 Corrosión bajo depósito: corrosión asociada con la presencia de un depósito de productos de corrosión y otras sustancias, la cual se desarrolla por debajo de este o en sus alrededores [4,12].

1.2.9 Corrosión bajo esfuerzo o por agrietamiento: es un tipo de corrosión localizada y se identifica con la formación de grietas en el metal, bajo la acción conjunta de un ambiente corrosivo, en presencia de tensiones mecánicas de estiramiento [12].

Cabe mencionar, que el proceso de corrosión se puede clasificar también con base (1) al mecanismo mediante el cual ocurren y (2) las condiciones en las cuales se desarrollan [4].

1) Dentro de la clasificación con base en el mecanismo se encuentra:

- Corrosión química: Involucra la interacción del metal con el medio ambiente que está determinada por un mecanismo de reacciones.
- Corrosión electroquímica: Es la interacción del metal en un electrolito, donde además de transferencia de masa, característica de una reacción química, ocurre transferencia de carga (iones y/o electrones).

2) Dentro de la clasificación con base en las condiciones de operación pueden distinguirse los siguientes tipos de corrosión:

- Corrosión en gases: Cuando el metal está expuesto en ambientes de gases en ausencia completa de humedad, lo que ocurre habitualmente a altas temperaturas, en este caso el metal sufre una oxidación directa, con producción de electrones.
- Corrosión en medios no conductores. La que ocurre cuando los metales están expuestos a medios líquidos orgánicos no polares (no conductores).

- Corrosión atmosférica: Corrosión que ocurre cuando el metal se encuentra expuesto en la atmosfera terrestre, caracterizada por el complejo de parámetros climáticos dados por la temperatura ambiental.
- Corrosión subterránea: Corrosión de metales enterrados, donde el suelo es el ambiente corrosivo. El termino suelo incluye no solo el material natural, sino también otros materiales, tales como materiales de relleno utilizados para recubrir la estructura metálica subterránea.
- Corrosión en electrolitos: Corrosión que sufren los metales al estar expuestos a soluciones acuosas de sustancias que forman electrolitos tales como; ácidos, bases, sales, agua de mar, agua dulce, etc. El mecanismo que se produce incluye reacciones químicas diferentes, con unas zonas de disolución del metal (zonas anódicas) y otras en que permanece inalterado (zona catódica), originándose así una pila cuyo funcionamiento continuo requiere que exista un circuito eléctrico cerrado que incluye el ánodo, el cátodo, la conexión metálica entre ambos y el propio electrolito.
- Corrosión por corrientes vagabundas: Corrosión de metales en presencia de un electrolito, causada por una corriente eléctrica externa vagabunda, que lo atraviesa y fluye a través de circuitos distintos de los previstos.
- Corrosión bacteriana: Corrosión microbiana debida a la acción de bacterias.

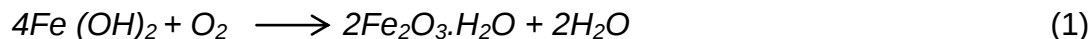
1.3 Corrosión de estructuras de concreto reforzado

La alcalinidad natural del concreto que proporciona la solución poro del concreto generalmente protege de la corrosión al acero de refuerzo embebido en concreto [13]. El concreto es un material heterogéneo con alta resistividad eléctrica y alta alcalinidad, en conjunto forman una barrera física y química para el acero frente al proceso de corrosión.

La corrosión del acero en concreto es un proceso electroquímico. El pH alcalino (12.6-13.5) asegura la formación de una capa pasiva estable en la superficie del acero [2,13].

La película de óxido protector que se desarrolla es hematita (Fe_2O_3) o magnetita (Fe_3O_4), ambas son estables en medio alcalino. La capa más estable en concreto

es Fe_2O_3 escrita como $\gamma\text{-FeOOH}$, formada por la interacción de O_2 con $\text{Fe}(\text{OH})_2$, dando como producto óxido férrico hidratado [14].



Sin embargo, esta película de óxido es propensa a romperse en ciertas condiciones como:

1.3.1 La reducción de la alcalinidad debida a la lixiviación de sustancias alcalinas por el agua o neutralización parcial al reaccionar con el dióxido de carbono de la atmósfera u otros materiales (carbonatación) [2,13-14].

1.3.2 Acción electroquímica por la participación de iones agresivos que actúan como catalizadores (normalmente cloruro) en presencia de oxígeno. El cloruro pueden estar presente en el concreto "como de fabricación", como un acelerador (cloruro de calcio) o por la contaminación de la mezcla, pero comúnmente proviene de una fuente externa, como sales de deshielo o ambientes marinos [2,13-14].

Un factor esencial para la corrosión del acero en el concreto, es la presencia de oxígeno en la interfase: acero / concreto. Si el oxígeno no está presente entonces no habrá reacción de reducción de oxígeno, por lo tanto, no habrá reacción de oxidación [2, 14].

El mecanismo de corrosión en concreto reforzado reportado es el siguiente [1]. En las zonas desprotegidas se da la oxidación del hierro:



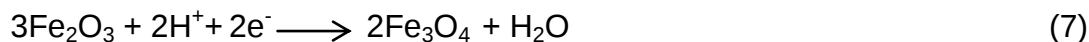
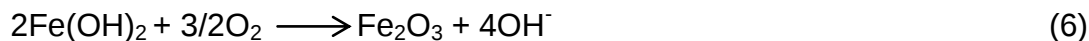
Debido a que el concreto es un medio alcalino, se da la reducción del oxígeno:



Los iones ferrosos desprendidos reaccionan de manera inmediata con los iones cloruros presentes en la interfase (acero/concreto):



El cloruro ferroso reacciona con el agua e hidróxidos producidos en la reacción catódica, liberando al ion cloruro que vuelve a tomar otro hierro:



Por medio de las leyes termodinámicas y el Diagrama de Pourbaix (E-pH) es posible determinar si el fenómeno de corrosión sí sucede o no y, si sucede bajo qué condiciones puede darse [14].

El diagrama de Pourbaix establece para cada metal las condiciones de pH y de potencial en las que el metal se corroe, se pasiva o permanece inmune. El estado definido como de “pasividad” supone que el metal se cubre de una capa de óxidos, imperceptible y que actúa de barrera impidiendo la posterior oxidación. El metal posee la apariencia de mantenerse inalterado. En cambio, el estado de inmunidad supone que el metal no se corroe al no darse las condiciones termodinámicas para ello. Es el estado en el que se sitúan los metales sometidos a protección catódica [14-15].

En un sistema agua-metal, una variedad de reacciones químicas y electroquímicas pueden ocurrir, por ejemplo: la disolución del metal como catión metálico o un anión complejo, oxidación directa a óxido o hidróxido, cambios del estado de oxidación de los óxidos, precipitación, reducción, etc. Sin embargo, aunque algunas reacciones podrían predecirse, en realidad, algunas de ellas no ocurrirán debido a que su cinética es lenta.

En el diagrama de la Figura 2, se presenta el diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema Fe-H₂O [15]. El hierro es el metal más utilizado para la industria de la construcción de estructuras y equipos, así mismo es el principal constituyente de los aceros al carbono y los aceros de aleación.

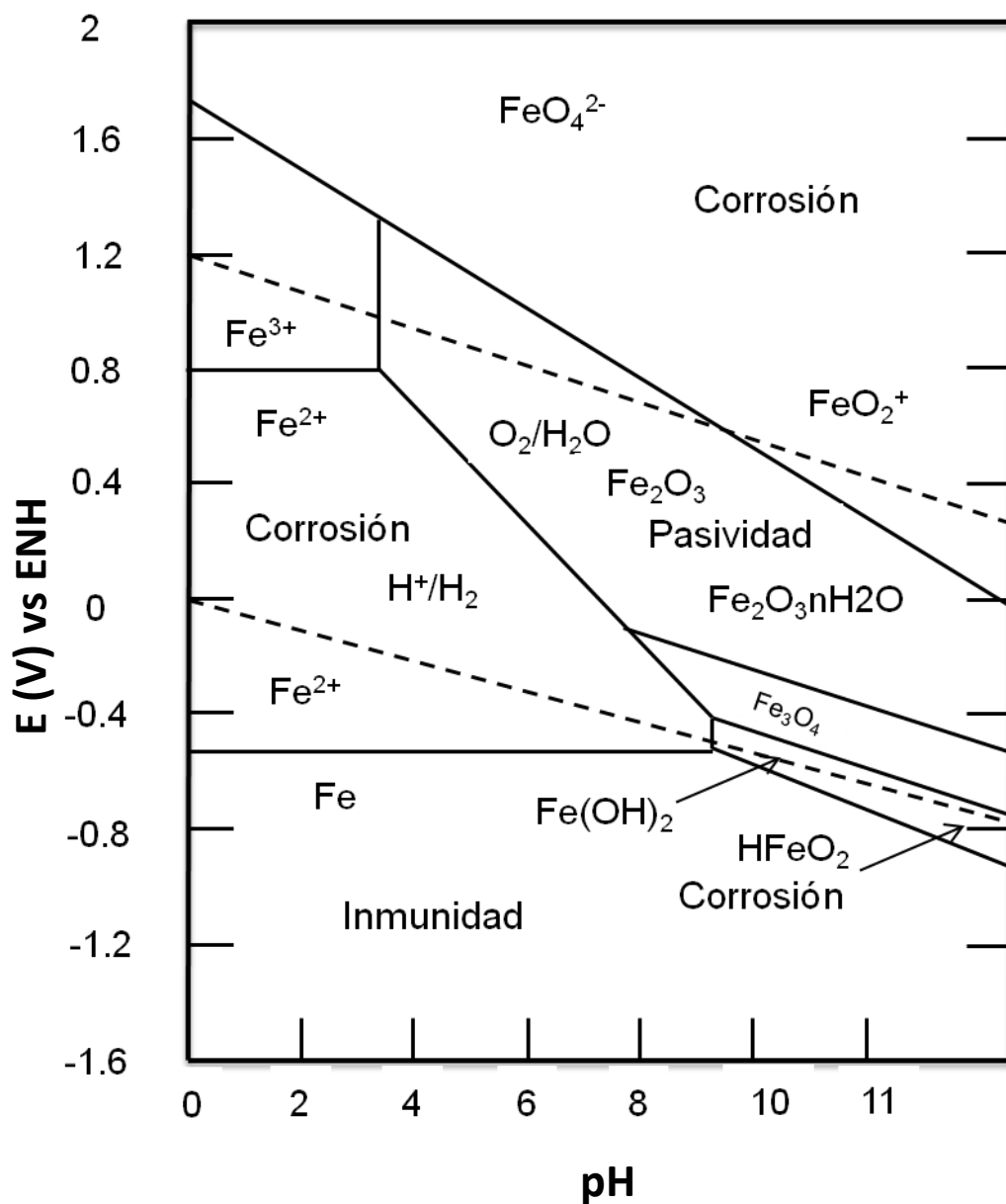


Figura 2.- Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua [14]

A pesar de la valiosa información que proporciona el diagrama de Pourbaix (Figura 2), no considera la cinética de las posibles reacciones, por lo que no es posible predecir si una reacción se producirá en cantidad suficiente en la práctica. Además, supone que se conoce la composición de la solución acuosa alrededor

de la superficie del metal, que en los casos reales de corrosión es complicado, ya que se pueden desarrollar gradientes de concentración.

1.4 Factores que influyen en la corrosión del acero en concreto

Existen factores que afectan el proceso de corrosión del acero, entre ellos.

1.4.1 Dosificación del concreto [16]

Es un factor que influye en su comportamiento futuro, como elemento protector del acero de refuerzo. El concreto debe funcionar como barrera física a la penetración de agentes agresivos externos y crear una capa pasiva sobre el acero que lo mantenga protegido durante un tiempo indefinido. Considerando estos dos aspectos, es determinante dosificarlo por métodos que proporcionen su máxima compacidad, lo que implica garantizar una mínima porosidad. La porosidad la aporta principalmente la pasta de cemento endurecida y es a través de ella que el agua ejerce su función de transferencia de los elementos agresivos externos. Se recomienda que en el diseño de las mezclas del concreto se consideren los siguientes factores para garantizar su máxima compacidad y durabilidad [16].

- La forma de proporcionar los componentes áridos de la mezcla que garantice el menor volumen de vacíos que será ocupado por la pasta de cemento endurecida.
- La influencia de la relación agua-cemento, la cual puede mejorarse con el uso de aditivos químicos.
- La influencia del grado de hidratación del cemento en la cantidad de poros del concreto endurecido.
- La influencia de la “característica” de los agregados que se empleen en la calidad final del concreto.
- La acción positiva de adiciones al cemento.

1.4.2 Compacidad y homogeneidad

La compacidad es la propiedad más importante del concreto a los efectos de resistencia a la penetración de los agentes agresivos externos. Es función de la cantidad, calidad y proporción de los materiales. Sin embargo, puede ser afectada por un mal mezclado y un mal transporte, propiciando la segregación de los

materiales. Las mezclas con relación agua/cemento baja a/c (<0.4) son usadas en ambientes agresivos por la alta protección brindada al acero. Pero, un curado deficiente impide la hidratación del cemento, que se manifiesta con un incremento de la porosidad y por lo tanto menor resistencia a la agresividad ambiental [16].

1.4.3 Espesor de recubrimiento del concreto

El espesor de esta capa de concreto es importante para garantizar la protección del acero, dependiendo del ambiente al cual va a estar expuesto. Sin embargo, estructuralmente es recomendable que este espesor sea el mínimo indispensable, ya que por ser una zona insuficiente pudiera verse afectada por fisuración, principalmente si el elemento está sometido a esfuerzos de tensión. Es por esto que las normas recomiendan que en ambientes agresivos debe utilizarse una mezcla de calidad con alto contenido de cemento y baja relación a/c, garantizando así que espesores de 2 a 3 pulgadas (5-7.5 cm) permitan una alta durabilidad de la estructura [16].

1.4.4 Humedad ambiental

La presencia de agua es imprescindible para la corrosión en medios neutros y alcalinos, pues interviene en el proceso catódico de reducción del oxígeno. Además, es necesaria para la movilidad de los iones a través del electrolito. En el concreto seco la resistividad eléctrica es tan elevada que impide que se produzca la corrosión aun en ausencia de la capa pasivante sobre el acero; solo la presencia de cierta cantidad mínima de humedad en los poros del concreto permitirán el desarrollo de los procesos corrosivos. Cuanto mayor sea el contenido de humedad en los poros del concreto, menor será la resistividad eléctrica y más elevadas podrá ser la velocidad de corrosión [16].

1.4.5 Efecto del Oxígeno

Cuando el concreto tiene los poros completamente saturados de agua, el oxígeno se tiene que disolver en ella antes de alcanzar las cercanías del acero. En este caso el flujo de oxígeno es el factor controlante, ya que la cantidad que fluye es

muy limitada. En todos los demás casos, el acceso de oxígeno siempre es suficiente para soportar la velocidad de corrosión que permita la resistividad del concreto [16].

1.4.6 Temperatura

La temperatura juega un papel muy importante asociado con la humedad relativa. Su incremento promueve la movilidad de las moléculas facilitando el transporte de sustancias, su disminución puede dar lugar a condensaciones que a su vez pueden producir incrementos locales del contenido de humedad [16].

1.4.7 Estado superficial del acero

El acero cuya superficie posee óxidos (escamas) es menos reactivo que aquel cuya superficie está libre de dicha capa. No obstante, la presencia de productos de oxidación generados por la corrosión atmosférica no necesariamente demuestra igual comportamiento, siendo altamente probable que de estar contaminados con agentes agresivos como el ion cloruro se propicie la corrosión. Los productos de corrosión presentes en forma masiva, no adherentes, deben ser eliminados [16].

1.4.8 Tensiones mecánicas del acero

El acero pre y postensado suele estar sometido a tensiones entre el 60 y 80% de su límite elástico, valores que no representan ningún riesgo si el acero está exento de imperfecciones, de óxidos superficiales y si el concreto que lo rodea es de calidad. Pero, en el concreto donde la carbonatación alcanza al acero, existe el riesgo de corrosión bajo tensión y una vez alcanzada una pérdida de sección crítica (grietas que se propagan hacia el interior) el acero se rompe [16].

1.4.9 Iones despasivantes

Los principales iones despasivantes que más afectan directamente la pasivación del refuerzo son los iones cloruro. No obstante, los iones sulfato intervienen en la degradación del concreto, lo cual puede permitir que el acero se exponga al medio, produciendo así su corrosión [16].

1.4.9.1 Acción de los cloruros

El cloruro puede estar presente en concreto por diferentes fuentes. 1) Contenido de cloruros en los agregados 2) agua de mezclado 3) ambiente marino 4) sales de deshielo. Los iones cloruro atacan la capa pasiva y catalizan el proceso de corrosión. Los iones cloruro rompen la capa pasiva y pueden causar picadura del acero de refuerzo [14].

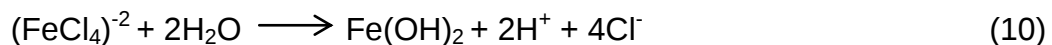
Estos son dos procesos que se desarrollan simultáneamente, un proceso de ruptura de la película protectora por iones OH^- y un proceso de ruptura por iones cloruro. Los iones cloruro alcanzan una concentración crítica, dependiente del pH y concentración antes del rompimiento de la capa pasiva (Fe_2O_3 o Fe_3O_4) [14].

Los siguientes efectos son los efectos principales en la corrosión del acero de refuerzo [14]:

- a) El cloruro es adsorbido en la película de óxido protectora.
- b) El hierro oxidado reacciona a la forma soluble de hierro complejo en el ánodo.



- c) el complejo reacciona con la humedad para formar $\text{Fe}(\text{OH})_2$



El pH es reducido y la concentración de cloruro incrementa. Una vez que los cloruros son liberados sobre la superficie del metal, el proceso comienza a autogenerarse y los iones cloruro no son requeridos. El ciclo involucra la reacción de Fe^{2+} con iones cloruro, formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y la liberación de H^+ y iones cloruro continua hasta que la capa protectora de Fe_2O_3 o Fe_3O_4 es destruida. Una de las formas de corrosión es la picadura del acero de refuerzo [14].

En general los límites de ion cloruro que se aceptan en la práctica se muestran en la Tabla 1. En Europa y muchos países latinoamericanos se admite para concreto

armado 0.4% en base al contenido de cemento y para pretensado 0.2% en la misma base.

Tabla 1.-Valor crítico de cloruros en concreto reforzado [16]

País	Norma	Limite Max. de Cl.	Referido a.
USA	ACI 318	$\leq$ a 0.15 % en ambiente de Cl^-	Cemento
USA	ACI 318	$\leq$ a 0.3 % en ambiente de Cl^-	Cemento
USA	ACI 318	$\leq$ a 0.35 % en ambiente de Cl^-	Cemento
Inglaterra	CP-110	$\leq$ a 0.35 % al menos en un 95 %	Cemento
Australia	AS 3600	$\leq$ al 0.22 %	Cemento
Noruega	NS 3474	$\leq$ al 0.6 %	Cemento
España	EH 91	$\leq$ al 0.40 %	Cemento
Europa	EUROCODIGO 2	$\leq$ al 0.22 %	Cemento
Japón	JSCE-SP 2	$\leq$ al 0.6 kg/m ²	Concreto
Brasil	NBR 6118	$\leq$ al 0.05 %	Agua

Las divergencias en las cantidades máximas de iones cloruro admitidas por los distintos códigos aparecen debido a la inexistencia de un límite único de aplicación general. Ello se produce tanto por las diferencias de características de los cementos (su contenido en álcalis y velocidad de hidratación), como por los distintos tipos de acero utilizados (composición química, rugosidad superficial y estado de conservación), así como por las distintas materias potencialmente suministradoras de los iones cloruro.

En relación a este límite máximo de iones cloruro es importante mencionar que parte de ellos se puede combinar con las fases aluminatas y ferríticas de los cementos, por lo que sólo son peligrosos los que quedan sin combinar o “libres” [16].

1.4.9.2 Efecto del ion sulfato

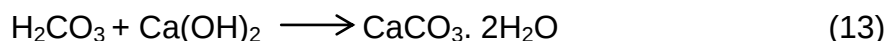
El ion sulfato (SO_4^{-2}) puede estar presente en las aguas residuales industriales en forma de solución diluida de ácido sulfúrico; en agua del subsuelo, pocas veces aparece en forma iónica. El contenido de sulfatos se expresa como concentración del anión (SO_4^{-2}) en mg/L. Los sulfatos perjudiciales para el concreto se encuentran preferentemente en terrenos arcillosos o en sus capas freáticas. De estas sales las más importantes son los iones amonio (NH_4), calcio (CaSO_4),

magnesio (MgSO_4) y sodio (Na_2SO_4) los sulfatos potásico (K_2SO_4), cúprico (CuSO_4) y aluminico $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ son menos peligrosos, mientras que los sulfatos báricos (BaSO_4) y el de plomo (PbSO_4) son insolubles y, por lo tanto, inofensivos para el concreto [16].

La presencia de sulfatos en agua que está en contacto con una pasta endurecida de cemento, puede incrementar considerablemente la solubilidad de los componentes de dicha pasta y causar el desarrollo de la degradación del concreto por lixiviación. En ciertas circunstancias puede ocurrir, que la presencia de sulfatos de lugar a una degradación por expansión debido a la formación de otros componentes estables en la masa endurecida del cemento [16].

1.4.10 Carbonatación

Las molécula de dióxido de carbono que penetran en el concreto, reaccionan con el sólido hidróxido gel y con los iones álcali y calcio de la solución poro del concreto, causando un decremento drástico en la alcalinidad debido a la caída de pH de 14 a 8. A este pH, la corrosión es iniciada por la destrucción de la película de óxido protectora. El mecanismo de carbonatación es [14]:



Otros factores secundarios tales como: espesor de la cubierta del refuerzo, humedad y temperatura influyen también en la carbonatación [14].

1.4.11 Lixiviación por Aguas Blandas

La degradación del concreto no sólo puede causarla el agua que contenga sustancias agresivas, sino también por aguas totalmente puras o de condensación industrial, aguas procedentes de grandes profundidades. El concreto es rápidamente atacado por las aguas blandas agresivas, las cuales tienden a disolver el calcio de la estructura cementicia.

La lixiviación del hidróxido de calcio del concreto, implica la reducción de su contenido de óxido de calcio (CaO) y conduce a la destrucción de los

componentes restantes del concreto, silicatos, aluminatos hidratados; como consecuencia, el concreto pierde su resistencia y se desmorona. Las combinaciones anteriormente citadas sólo son estables mientras la concentración del hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) del cemento sea superior a un cierto valor que recibe el nombre de concentración límite o umbral. Los concretos de cemento Portland son atacados fuertemente y destruidos cuando el contenido de óxido de calcio (CaO) del cemento, determinado analíticamente, se reduce en más de un 20% como resultado del proceso de lixiviación. Este efecto permite que el acero de refuerzo se corroa, ya que pierde su película pasiva al exponerse directamente al ambiente por el desmoronamiento del concreto [16].

1.4.12 Presencia de coqueras

Las discontinuidades producidas por la formación de coqueras interiores hacen que haya zonas de la armadura sometida a humedad elevada del interior del concreto, pero sin estar en contacto con alcalinidad alguna. Estas zonas se corroerán de la misma forma que si estuvieran sometidas a una atmosfera de elevada humedad [16].

1.4.13 Existencia de fisuras

Las fisuras estructurales proporcionan un camino rápido de llegada de los iones agresivos a la estructura. Son resultado de un proceso de corrosión ya iniciado. Aunque pueden aparecer por procedimientos constructivos incorrectos, como una retracción de fraguado, estribos con muy bajo rendimiento [16].

1.5 Métodos de protección contra la corrosión

Existe diversidad de métodos para la protección contra la corrosión del acero de refuerzo como: inhibidores de corrosión, acero galvanizado, acero recubierto de polímero epóxico, ánodo de zinc adhesivo iónico, protección catódica.

Su selección depende de las características del metal, condiciones de agresividad corrosiva, en muchos casos, depende también de consideraciones económicas y ecológicas [4].

Debido a que en este trabajo de investigación la técnica utilizada fue protección catódica por ánodos galvánicos solo se detalla dicha técnica.

1.5.1 Protección catódica

La protección catódica fue aplicada por primera vez en 1824 por Sir Humphry Davy, un químico e inventor británico, al sujetar pedazos cortos y gruesos de hierro a la parte exterior del casco de cobre de un barco, por debajo de la línea de agua. El hierro por tener un potencial electroquímico estándar mucho más negativo (-0.44 V) que el cobre (+0.34 E V) juega el papel de ánodo de sacrificio en la celda de corrosión, formada por el cobre y el pedazo de hierro [4].

La protección catódica (PC) se puede realizar por dos métodos [4, 14, 16, 17]:

1.5.1.1 Conectando eléctricamente la estructura metálica con un metal protector, cuyo potencial de corrosión es más negativo (más anódico), que el potencial de la estructura en las condiciones dadas. De esta manera, el metal protector juega un papel de ánodo en la celda de corrosión (estructura metálica-ánodo protector), provocando la polarización catódica necesaria de la estructura metálica. Esta protección catódica se conoce como protección catódica por ánodo de sacrificio.

1.5.1.2 Por medio de una fuente externa de corriente directa, es conocido como protección catódica por corriente impresa.

1.5.1.1 Protección catódica por ánodo de sacrificio (PCAS)

Este método de PC es económico y se aplica cuando la estructura metálica (generalmente de acero) no se puede proteger con una corriente eléctrica externa, así mismo, cuando existen dificultades con el suministro de energía. Como ánodos de sacrificio se utilizan metales baratos como aleaciones de zinc, magnesio y aluminio cuyos potenciales electroquímicos son suficientemente negativos, estos

metales no generan capas de productos de corrosión con propiedades protectoras en el medio de uso. Para mejorar la eficiencia y estabilidad de funcionamiento de los ánodos protectores, éstos se colocan en una cama de materiales de relleno específicos que mantienen la humedad necesaria y electro-conductividad alrededor de estos ánodos. La función del ánodo de sacrificio está limitada a una distancia determinada, que depende de la conductividad del medio y el potencial electroquímico del mismo. Una desventaja de esta protección es la pérdida irrevocable del ánodo de sacrificio y la necesidad de reemplazarlo periódicamente.

Características de un ánodo de sacrificio [17].

- a) Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo para polarizar la estructura de acero (metal que normalmente se protege) a - 0.8 V. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo, ya que esto motivaría un gasto superior con un innecesario paso de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0.95 a -1.7 V.
- b) El metal debe presentar una pequeña tendencia a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y tampoco tener un elevado sobrepotencial para evitar la formación de hidrógeno.
- c) El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kg de material (Ah/kg) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
- d) En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
- e) El metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
- f) El metal deberá tener un costo razonable, de modo que en conjunto con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un costo bajo por ampere-año.

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente metales como el zinc, el magnesio y el aluminio y sus respectivas aleaciones pueden considerarse como materiales para ser utilizados prácticamente como ánodos de sacrificio [17].

Zinc: la utilización del Zn como ánodo de sacrificio está justificada porque es el primer metal que se empleó como tal. El valor relativamente elevado de su potencial de disolución le confiere un alto rendimiento de corriente.

Aunque uno de los factores que puede limitar su uso es la resistividad del medio agresivo. Se recomienda que su empleo quede limitado a las resistividades inferiores a los 5 000 ohms-cm. También hay que cuidar su utilización en presencia de aguas dulces a temperaturas arriba de 65°C, ya que en estas condiciones puede invertir su polaridad y hacerse catódico con relación al acero.

Como ánodo galvánico o de sacrificio se utiliza masivamente, sobre todo para la realización de la protección catódica en agua de mar: buques, pantalanés, andenes marítimos, refuerzos metálicos, diques flotantes, boyas, plataformas de perforación de petróleo, depósitos de agua, condensadores, etcétera [17].

Aluminio: el Aluminio por su situación en la serie electroquímica, es el metal más idóneo para la protección catódica, pues ocupa una posición intermedia entre el Zn y el Mg, y tiene una capacidad elevada de corriente. Debido precisamente a su elevada capacidad de corriente, un solo ánodo de Al puede ejercer la acción de tres de iguales características de Zn, para una misma duración del ánodo. Aunque el precio del Al es más elevado que el del Zn, al tenerse que colocar menos ánodos esta diferencia se compensa y si se considera además, el ahorro de mano de obra en la colocación de los ánodos de aluminio, éstos pueden llegar a ser incluso más económicos que los de Zn.

Sin embargo, aunque el campo de aplicación de los ánodos de Al es semejante al de los de Zn, su comportamiento es satisfactorio en la protección catódica de estructuras sumergidas en agua dulce [17].

Magnesio: El empleo del Mg y sus aleaciones implica un bajo rendimiento de corriente y una disminución del potencial de la estructura a proteger. El magnesio puede utilizarse para la protección catódica de estructuras provistas de un

recubrimiento de mala calidad situadas en un medio de resistividad elevada de aproximadamente 10 000 ohms-cm tal como es el caso de un suelo arenoso.

No son recomendables estos ánodos para su utilización en agua de mar, ya que su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean muy bajos; y su mejor campo de aplicación es en medios de resistividad elevada (entre 5 000 y 20 000 ohms-cm) [17].

Este sistema de protección se ha utilizado en lugares como Alaska, Florida, Estados Unidos para proteger estructuras de concreto reforzado [3,18-20]. Este sistema de protección se categoriza en tres subgrupos:

- 1) Sistemas aplicados superficialmente: consiste en la aplicación de un material (ánodo) sobre la superficie de la estructura. Los ánodos más comunes aplicados superficialmente son pinturas conductoras y termorociado de Zinc. Son considerados como una buena opción para aplicar en estructuras expuestas a sales de deshielo, pero no son utilizados en zonas de marea, debido a que su consumo es muy rápido y su vida útil no es aceptable; normalmente se aplica en la zona expuesta atmosféricamente [3]. Ver Figura 3.

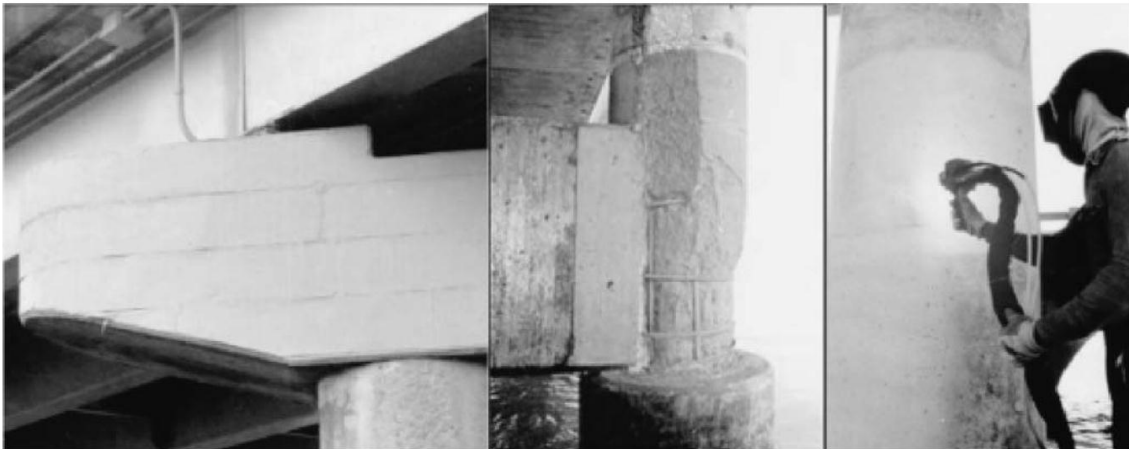


Figura 3.- Sistemas aplicados superficialmente [3]

- 2) Sistemas encapsulados: en esta categoría el ánodo es encapsulado en un material cementicio. Un ejemplo de este tipo de sistema es una malla de Zn encapsulada en un material cementicio y embebido en una camisa de fibra

de vidrio que se instala alrededor del pilote. La instalación de estos sistemas se hace en zona de marea [3]. Ver Figura 4.

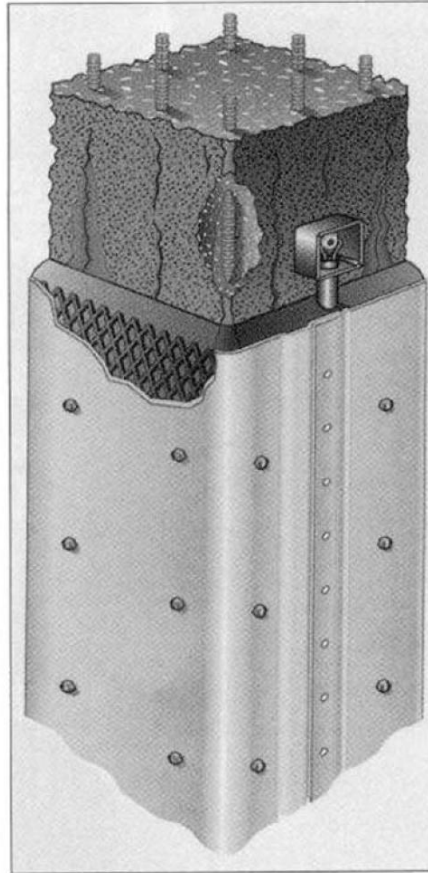


Figura 4.- Malla de zinc encapsulada en material cementicio [3]

3) Sistemas no encapsulados: este tipo de ánodos no requieren de un encapsulamiento o estar embebidos en un mortero para activar su conductividad iónica, un ejemplo de estos sistemas son los ánodos “bulk” o ánodos en forma de lingote, que se colocan dentro del agua para proporcionar protección en la zona sumergida de la estructura y complementar la protección del sistema de protección instalado en la zona de marea de la pila [3]. Ver Figura 5.

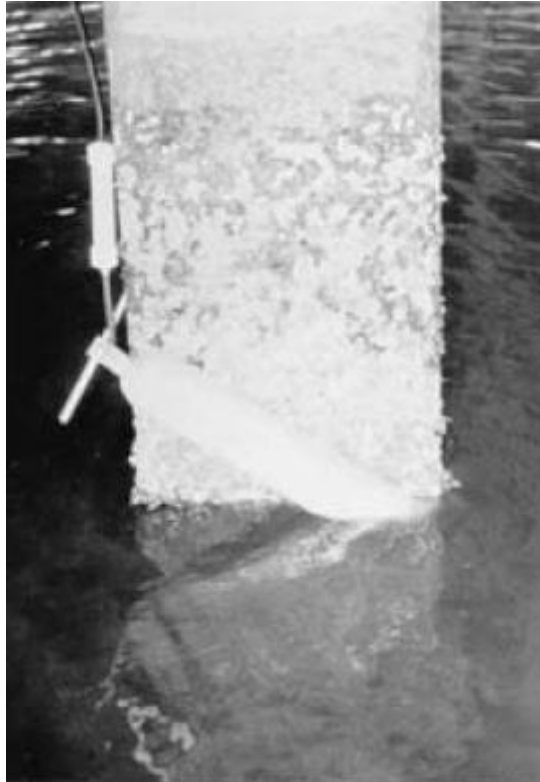


Figura 5.- Ánodo galvánico en forma de lingote [3]

Una estructura expuesta en un ambiente marino se caracteriza por presentar diferentes zonas de exposición, como muestra la Figura 6.

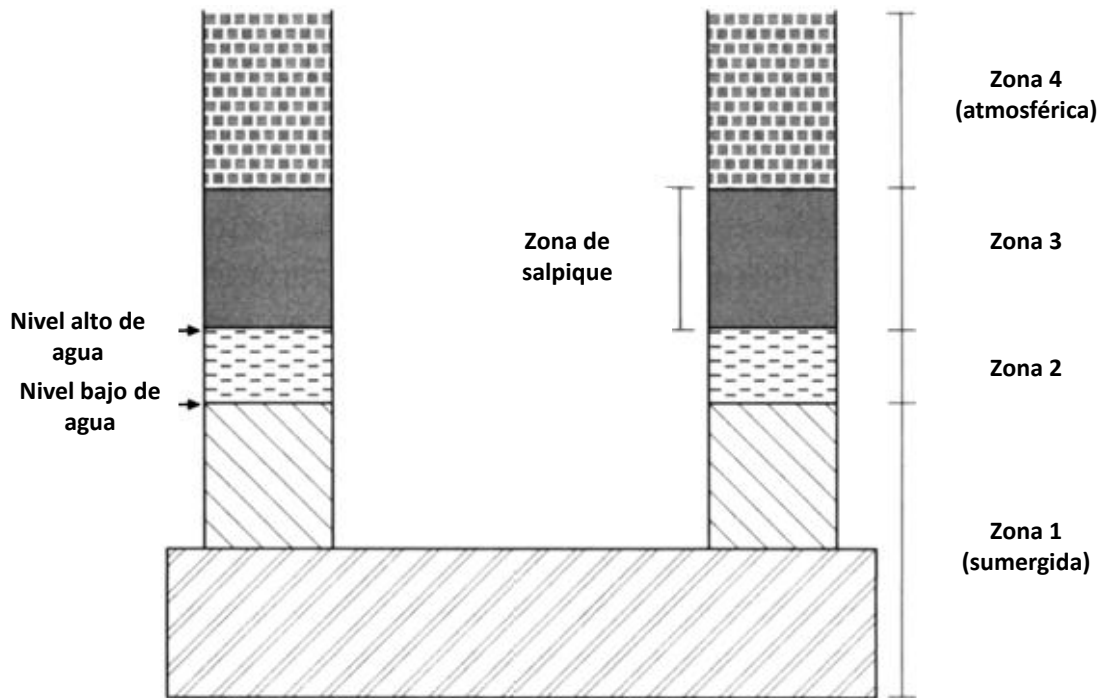


Figura 6.- Zonas que presenta una estructura de concreto reforzado en ambiente marino [2]

A partir de la Figura 6, se identifican 4 zonas: zona atmosférica (Z4), zona de salpique (Z3), zona de marea (Z2) y zona sumergida (Z1) [2,3,18].

- Zona atmosférica: En esta zona los cloruros acceden por la niebla salina depositada en la superficie por el viento, condensación, etc. Puede haber algún transporte por succión capilar, pero fundamentalmente es por difusión. El avance es más lento que el resto de las zonas, y tarda mucho tiempo en alcanzar al acero. Cuando esto sucede, se produce corrosión porque hay oxígeno y humedad presente [3,18].
- Zona de salpique: la transición entre la zona atmosférica y sumergida es representado por la zona de salpique y de marea. La zona de salpique generalmente es más agresiva, ya que se produce un mayor grado de secado cuando el concreto no está periódicamente inmerso en agua de mar. Esto da como resultado una concentración más alta de ión cloruro en la superficie, mayor transporte de cloruros de la absorción del agua y un

acceso más fácil del oxígeno al acero de refuerzo que en la zona de marea [18].

- Zona de mareas: En esta zona el concreto se humedece y se seca alternativamente (olas del mar/cambios de marea). Los cloruros pueden avanzar rápidamente por succión capilar, alcanzando así una determinada profundidad, a partir de la cual continúan avanzando por el fenómeno de difusión. En esta zona sí hay acceso de oxígeno y humedad elevada, por lo que el riesgo de corrosión es alto. Esta zona se considera la más dañada por iones cloruro debido a la alta disposición de iones cloruro y oxígeno, situación perfecta para el desarrollo de la corrosión [3,18].
- Zona sumergida: en esta zona el concreto siempre está saturado y el agua se introduce bajo presión cuando está a cierta profundidad y por absorción cuando se trata del concreto más cercano al nivel del agua. Los iones cloruro pueden avanzar rápidamente y penetrar mucho en el concreto porque el mecanismo de transporte es la permeabilidad, sin embargo debido a la falta de oxígeno, la corrosión desarrollada en esa área no es significativa como para provocar daños en la estructura. En esta zona el transporte del oxígeno a la superficie del acero es por difusión a través de los poros del concreto [3,18].

1.5.1.2 Protección catódica por corriente impresa (PCCI)

Esencialmente, se puede decir que este método es más conveniente que el de los ánodos de sacrificio, cuando se tratan de proteger estructuras muy grandes o con una gran demanda de corriente y cuando la resistividad del medio se eleva, como en el caso de los suelos. En la Figura 7 se muestra un esquema de PCCI. Consiste en unir eléctricamente la estructura que se trata de proteger con el polo negativo de una fuente de corriente continua (pura o rectificadora) y el positivo con un electrodo auxiliar que cierra el circuito. Los electrodos auxiliares pueden ser chatarra de hierro, aleación de ferrosilicio, grafito, titanio platinado, etc. Es

completamente indispensable la existencia del electrolito (medio agresivo) que completa el conjunto para que se realice el proceso electrolítico [17].

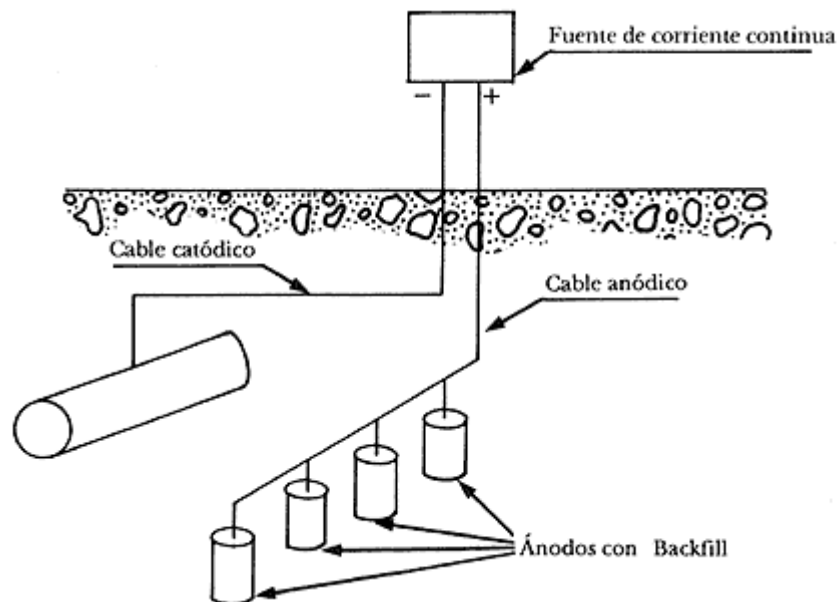


Figura 7.- Esquema de protección catódica por corriente impresa [17]

La medición y el control del valor de potencial electroquímico se realizan con electrodos de referencia, aunque el electrodo recomendable es el de Cu/CuSO_4 para estructuras enterradas en suelo o en agua dulce, o uno de Ag/AgCl si el sistema opera en agua de mar.

Cuando el sistema no está diseñado apropiadamente y el potencial de polarización catódica, aplicado al metal tiene un valor muy alto, entonces en medios neutros en la superficie metálica se puede iniciar la evolución de gas hidrógeno (además de la reducción de oxígeno), lo que puede provocar su absorción en el metal y como consecuencia ocurrirá la fragilización de la soldadura y metales de alta dureza si fuera el caso [13].

1.5.2 Criterios de protección

Existen criterios para determinar la eficiencia de un sistema de protección catódica aplicado, pero los más utilizados son [21-24]:

- ❖ *El criterio de un potencial de $-850 \text{ mV}_{\text{CSE}}$ con la corriente aplicada.* Se basa en una caída óhmica IR despreciable o en eliminar esta caída óhmica IR de la medición. Debe tenerse en cuenta la estructura y el medio para determinar si la caída óhmica IR es despreciable cuando la densidad de corriente y/o resistividad son bajas.
- ❖ *El criterio de depolarización de 100 mV.* Este criterio normalmente es el más utilizado para evaluar la eficiencia de un sistema de protección aplicado a una estructura de concreto. Puede aplicarse comenzando con el potencial de corrosión o el potencial determinado “instant off” y el potencial polarizado de la estructura. Este criterio consiste en tener la diferencia de 100 mV entre estos dos potenciales.

Para evaluar si una estructura está protegida catódicamente, se empieza con la interrupción momentánea de la corriente para determinar el potencial polarizado. Luego, con la corriente interrumpida se monitorea la disipación del potencial polarizado. Cuando ya no se verifica ningún desplazamiento de potencial en el tiempo, éste es el potencial de corrosión despolarizado de la estructura. La Figura 8 muestra un ejemplo de medición de depolarización.

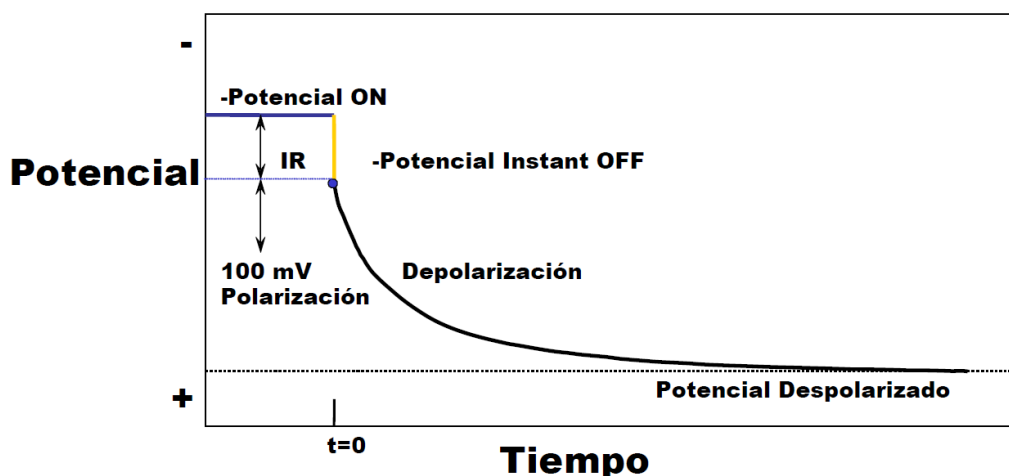


Figura 8.- Ejemplo de una curva de depolarización [21]

1.6 Técnicas electroquímicas para medición de la corrosión

1.6.1 Medición del potencial de media celda

El método de medición de potencial de corrosión, se encuentra establecido por la ASTM-C876 [25] y corresponde a una técnica rápida y confiable en el diagnóstico de la actividad corrosiva que afecta a las barras de refuerzo en el concreto reforzado.

1.6.2 Medición de corriente galvánica

Las interacciones galvánicas se producen cuando se establece una pila de corrosión entre dos metales. El metal que se corroe más se denomina ánodo y el que se corroe menos, cátodo. La corriente galvánica o macro-pila resultante de esta interacción se puede medir mediante una conexión externa [10,12].

Los datos obtenidos permiten identificar si se ha iniciado la corrosión. La existencia de la corrosión se detecta por un incremento de la corriente galvánica.

1.6.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es el método más efectivo para distinguir fundamentalmente los procesos que ocurren durante los procesos de corrosión y, es una técnica útil para obtener conocimiento del sistema

acero/concreto. Esta técnica proporciona información de un gran número de parámetros, como la presencia de una película superficial, características del concreto (bulk), transformación de las capas de producto formadas sobre la superficie, así como de los fenómenos de transferencia de masa [26].

El uso de la impedancia en corriente alterna ya se conocía y aplicaba en área de ingeniería eléctrica. Se comenzó a utilizar para el estudio y caracterización de materiales, hasta la década de 1970 y, alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes.

La corriente alterna tiene como ventaja estar en función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias del orden de kilo Hertz (kHz), la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en corto circuito. Ilustrando el modelo de la interfase electrificada, se tienen diferentes componentes que se asemejan a elementos eléctricos como resistores, capacitores e inductores (Figura 9).

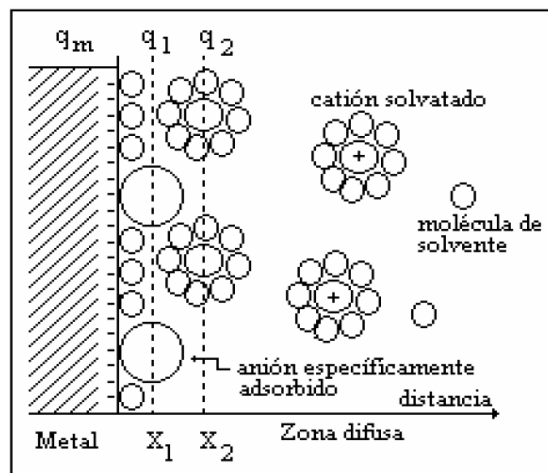


Figura 9.- Similitud de la interfase electrificada con un circuito eléctrico equivalente [26]

En este caso, la zona compacta tiene similitud con un capacitor (C_{dl}); el electrolito (zona difusa) una resistencia al paso de corriente y la resistencia característica de un metal a reacciones que se presentan con la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).

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

Esta es la ley de Ohm:

$$Z = v / I \quad (14)$$

$$Z = V(\omega)/I(\omega) \quad (15)$$

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

$$V = V \max \sin \omega t \quad (16)$$

$$I = I \max \sin (\omega t + \theta) \quad (17)$$

donde θ es el ángulo de la fase y es muy útil para aproximar las características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias. De esta manera, la señal circula a través de la resistencia del electrolito (R_e) y de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) y se registrará la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) (Figura 10).

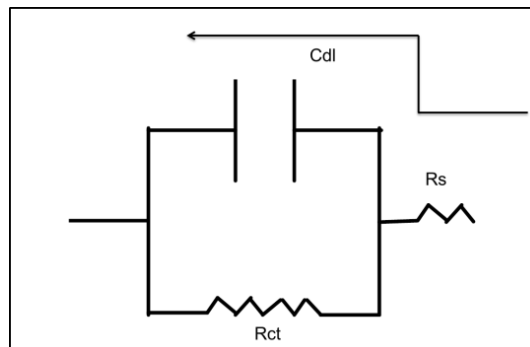


Figura 10.- Circuito de una interfase electrificada durante la señal senoidal de alta frecuencia [26]

El ángulo de fase toma valores cercanos a cero, e indica que Z (impedancia) medida corresponde a una resistencia; al disminuir la frecuencia, el capacitor tarda más en permitir el flujo de corriente y tendrá una caída de potencial. Si esa caída de potencial es menor que la R_{ct} (resistencia a la transferencia de carga), la corriente circulará por el capacitor iniciándose un decremento del ángulo de fase. Al continuar disminuyendo la frecuencia, la pérdida de potencial será mayor en el capacitor y llegará el momento en que compita con la R_{ct} , a estos valores de frecuencia, el ángulo de fase alcanza un máximo y toma valores menos negativos. Para otras frecuencias, la resistencia es sustituida por la expresión apropiada de la reactancia X , del elemento eléctrico se tiene:

$$V_{pico} = i_{pico} X \quad (18)$$

La reactancia de un capacitor o de un inductor puede ser expresado de varias formas, por ejemplo:

$$X_C = 1/j\omega C \text{ para un capacitor } C \quad (19)$$

$$X_L = j\omega L \text{ para un inductor } L \quad (20)$$

Donde ω es la frecuencia angular y $j = \sqrt{-1}$. Esta notación permite la representación de una reactancia o la impedancia de una combinación de éstas como un vector en el plano real-imaginario en la forma de un diagrama de Argand. De este modo una impedancia puede definirse indicando su magnitud $|Z|$ y el ángulo (θ) especificando las magnitudes de los componentes real e imaginario, como se muestra en la Figura 11. Se pueden escribir las siguientes equivalencias.

$$Z' = Z \cos \theta \text{ y } Z'' = Z \sin \theta \quad (21)$$

$$Z = Z' + jZ'' \quad (22)$$

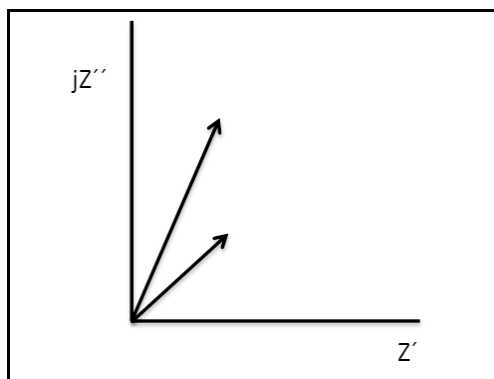


Figura 11.- Diagrama de Argand [26]

Las expresiones contienen ω y por lo tanto la respuesta del circuito depende de la frecuencia de la señal. Esta dependencia con la frecuencia está representada en los diagramas de Nyquist. De este modo, la respuesta a cada frecuencia aparece como un componente real e imaginario. Para el caso de sistemas electroquímicos se ha encontrado un circuito que parece representar a sistemas cuya corrosión está controlada por activación, esto se muestra en la Figura 12. En este caso R_{ohm} , corresponde a la resistencia que presenta una solución de iones. La resistencia R_{ct} y C_{dl} representan a la interfase bajo corrosión, donde el primer término, el capacitivo corresponde a la doble capa formada en la interfase. El término R_{ct} está directamente relacionado con la velocidad de corrosión e indica la velocidad de transferencia de carga. Es un término que tiene su análogo con la resistencia a la polarización (R_p) de la técnica de resistencia de polarización.

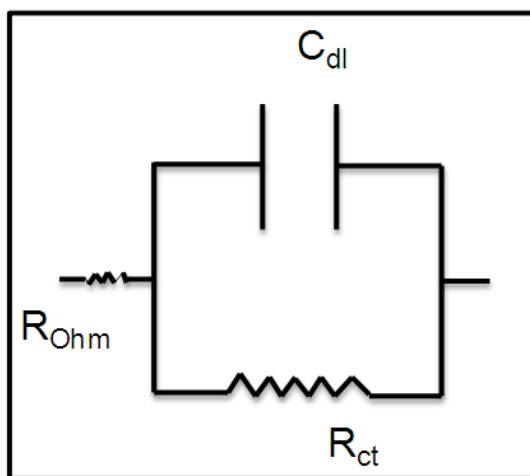


Figura 12.- Circuito para un sistema controlado por activación [26]

Lo anterior tiene validez solo si se considera que R_{ct} y C_{dl} como elementos lineales. La respuesta en el diagrama de Nyquist puede verse en la Figura 13.

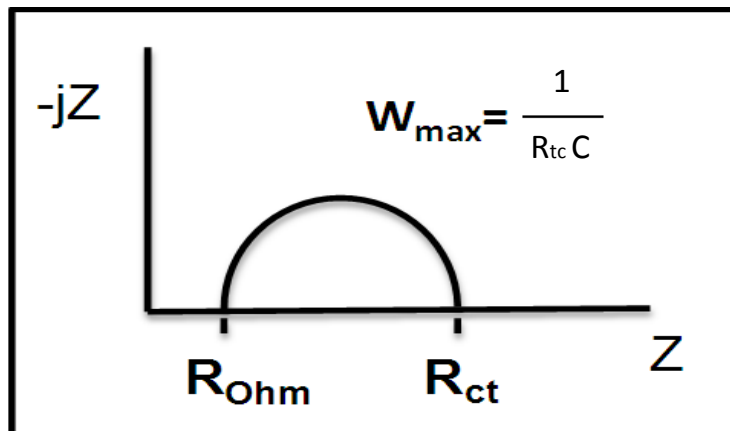


Figura 13.- Diagrama de Nyquist un sistema controlado por transferencia de carga [26]

En altas frecuencias, el capacitor aparece en cortocircuito, funcionando como conductor. Conduce libremente la carga obteniendo solo la contribución de la resistencia de la solución. Es así como se mide la resistividad de un electrolito. La capacidad de la doble capa eléctrica corresponde al término C y puede calcularse considerando el valor de la frecuencia en el punto más alto del semicírculo. Todo lo expuesto anteriormente tiene sentido para sistemas controlados por activación; para sistemas controlados por difusión se ha propuesto un elemento llamado Warburg (W) cuya impedancia describe la resistencia que ofrece el sistema por la difusión de especies a la interfase. Normalmente esto se manifiesta a bajas frecuencias, aunque hay literatura que dice que hay difusión aun en altas frecuencias.

El circuito que incluye el elemento Warburg (W) se muestra en la Figura 14 y el diagrama de Nyquist de este elemento se representa como una línea recta a 45° , como se muestra en la Figura 15.

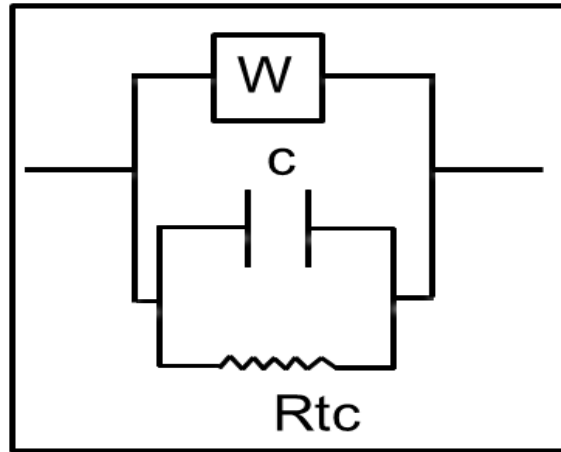


Figura 14.- Circuito equivalente cuando está presente un proceso de difusión [26]

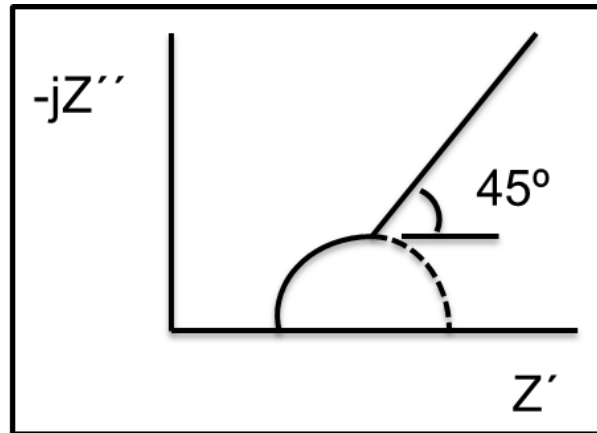


Figura 15.- Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión [26]

Con estos principios y análisis de respuesta a una señal de corriente alterna, investigadores de diversas partes del mundo, han elaborado diversos modelos para explicar el fenómeno de corrosión en diferentes sistemas. Cabe señalar que una infinidad de modelos de circuitos pueden dar una respuesta similar o cercana a los diagramas obtenidos en las gráficas de Nyquist, pero su complejidad para explicarse como fenómeno físico se incrementa [26].

Pérez T. [26] referencia estudios realizados en muestras de concreto armado en agua de mar y agua destilada. Reporta que la espectroscopia de impedancia electroquímica muestra ventajas y potencialidades con respecto al uso de corriente directa. Reporta un circuito equivalente que asigna elementos eléctricos

como resistencias y capacitores a elementos físicos del concreto como son las interfases óxido-concreto y acero-concreto, indican la diferencia en los diagramas para casos en que se tenga la varilla activa y pasiva mediante la interpretación de los diagramas de Nyquist.

Pérez [26] menciona que Hope [27] en sus estudios encontró resultados similares y mencionan la aproximación a un mecanismo de difusión en bajas frecuencias, en que aparece una región lineal en el diagrama de Nyquist, que forma un ángulo de 45° .

El circuito propuesto por John et al [28] (Figura 16) ha sido modificado por diferentes investigadores que proponen un mayor ajuste a la información experimental, aunque se continúa considerando los elementos básicos lineales: resistencias y capacitores acomodados de distinta forma. Donde:

R_s = resistencia de la solución, C_f = capacitancia; R_f = resistencia; C_{dl} = capacitancia de la doble capa electroquímica; R_{ct} = resistencia a la transferencia de carga

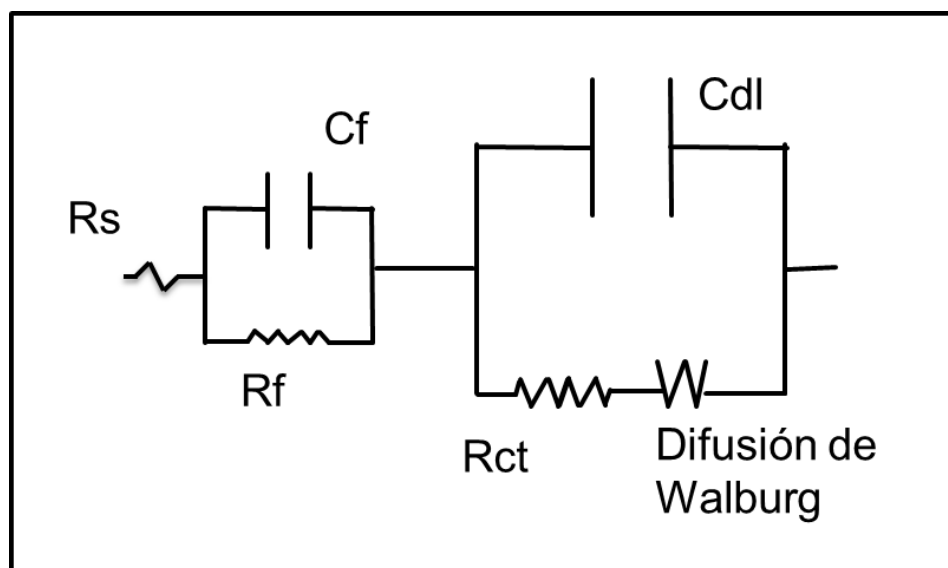


Figura 16.- Modelo propuesto por John et al [28]

Wenger et al [29], proponen otra constante de tiempo (R_oCa) como respuesta de una reacción intermedia o absorción superficial de alguna especie, esto no es observado en sistemas pasivos (Figura 17). La terminología empleada es: R_s = resistencia de la solución, C_f = capacitancia de la película; R_f = resistencia de la

película; C_{dl} = capacitancia de la doble capa electroquímica; R_{ct} = resistencia a la transferencia de carga; $RoCa$ =constante de tiempo.

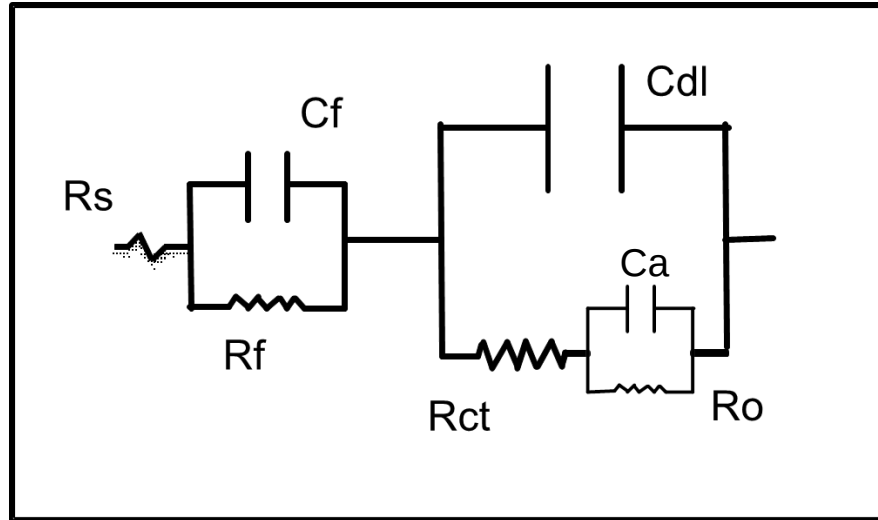


Figura 17.-Modelo propuesto por Wenger et al [29]

Newton y Sykes [30] proponen un circuito (Figura 18), pero con una relajación en alta frecuencia en el concreto ($ReCc$), y mencionan que no es necesario el termino de difusión durante la pasividad.

Donde:

R_s = resistencia de la solución; C_c = capacitancia del concreto; capacitancia de la película; R_c = resistencia del concreto; C_f = capacitancia de la película; R_f = resistencia de la película; C_{dl} = capacitancia de la doble capa electroquímica; R_{ct} = resistencia a la transferencia de carga.

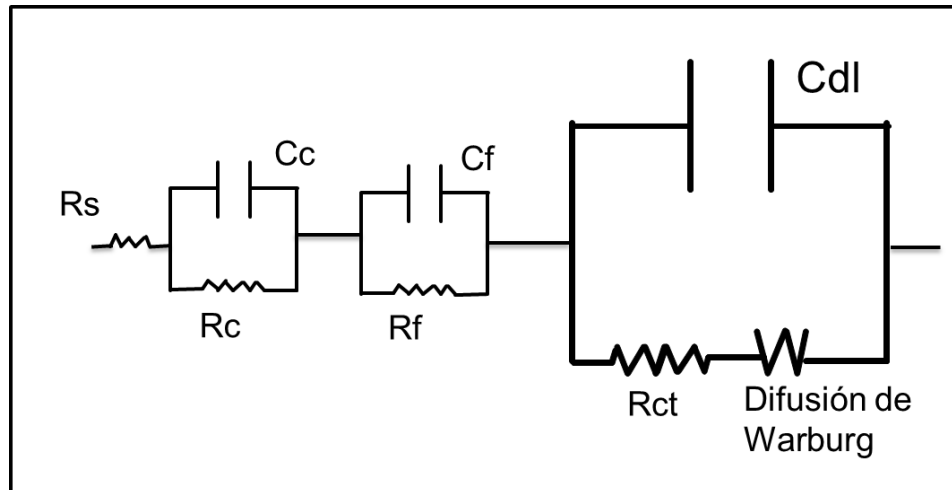


Figura 18.- Modelo de Newton y Sykes [30]

Sagoe-Crentsil et al [31] hacen patente que a elevadas frecuencias la matriz de concreto presenta una constante de tiempo y la incorporan a su modelo; lo nombran: resistencia y capacitancia de la matriz de concreto como muestra la Figura 19, donde:

RHF= Resistencia a altas frecuencias; CHF=capacitancia a altas frecuencias; C_{dl} = capacitancia de la doble capa electroquímica; R_{ct} = resistencia a la transferencia de carga.

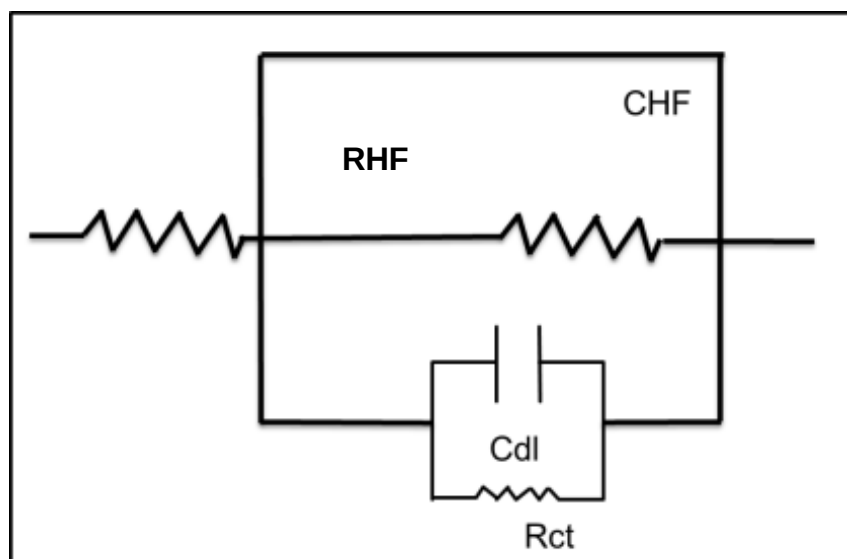


Figura 19.- Modelo de Sagoe-Crentsil et al [31]

Feliú et al [32] ocupan una combinación en paralelo diferente, incorporando efectos dieléctricos en alta frecuencia en la masa de concreto, como lo muestra la Figura 20. Donde:

R_s = resistencia de la solución; R_{HF} = Resistencia a altas frecuencias; CHF =capacitancia a altas frecuencias; C_{dl} = capacitancia de la doble capa electroquímica; R_{ct} = resistencia a la transferencia de carga.

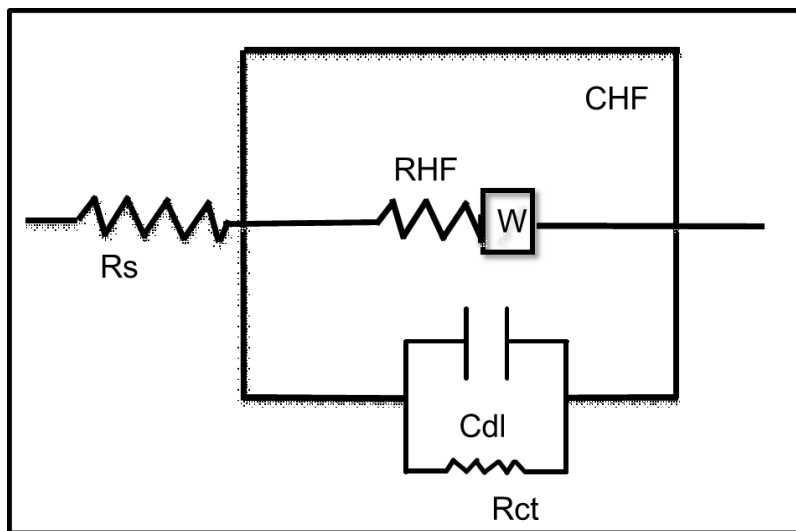


Figura 20.-Modelo de Feliú et al [32]

Los modelos eléctricos propuestos, se ajustan mediante cálculos matemáticos, buscando aproximar los elementos eléctricos asignados por el modelo a los diferentes elementos del concreto.

Para el análisis de los diagramas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se han propuesto a los componentes del concreto armado como un circuito eléctrico equivalente, en el cual se representan los diferentes integrantes del sistema como elementos eléctricos. Investigadores [29,31] plantean la representación como la esquematizada en la Figura 21. Donde se definen tres regiones: matriz de concreto, capa porosa (que es una película depositada sobre la superficie del acero) y la interfase acero-capa porosa.

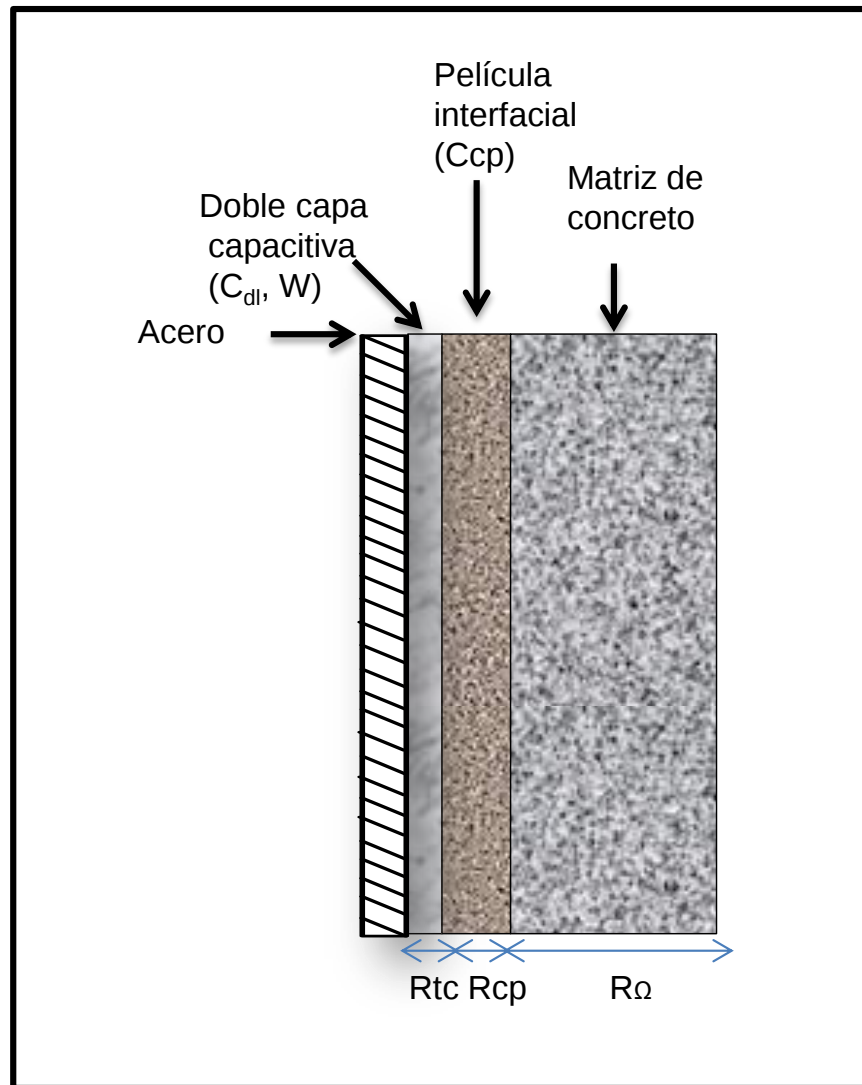


Figura 21.- Componentes del concreto reforzado [26]

La factibilidad de suministrar señales tipo senoidal en un intervalo de frecuencias, hace posible identificar las regiones de frecuencia característicos. En altas frecuencias, mayores de 10 kHz, la respuesta del sistema se atribuye a propiedades dieléctricas del concreto. Para frecuencias intermedias, el análisis del sistema corresponde a la película porosa. Wenger et al [29], señalan como frecuencias intermedias de 10 kHz a 10 Hz, mientras que Gu et al [33], anotan de 10 kHz a 100 Hz y Andrade et al [34] no precisan valores, solo menciona de kHz a unas decenas de Hz. El intervalo de bajas frecuencias va del orden de 10 Hz hasta 1 mHz y corresponde a los procesos de transferencia de carga y de difusión

en la interfase acero-productos de corrosión; región donde se llevan a cabo las reacciones de corrosión del acero embebido.

Los intervalos de frecuencias utilizados van desde 0.1 mHz hasta 10 kHz, determinando que de 100 Hz a 10 mHz son las frecuencias en las cuales es posible caracterizar a la interfase acero-concreto [27,31].

El circuito eléctrico equivalente para las zonas del concreto se muestra en la Figura 22. Donde:

C_{dl} = capacitancia de la doble capa electroquímica; W = coeficiente warburg; R_{tc} = resistencia a la transferencia de carga; C_{cp} = capacitancia de la capa; R_{cp} = resistencia de la capa; $R\Omega$ =resistencia del concreto.

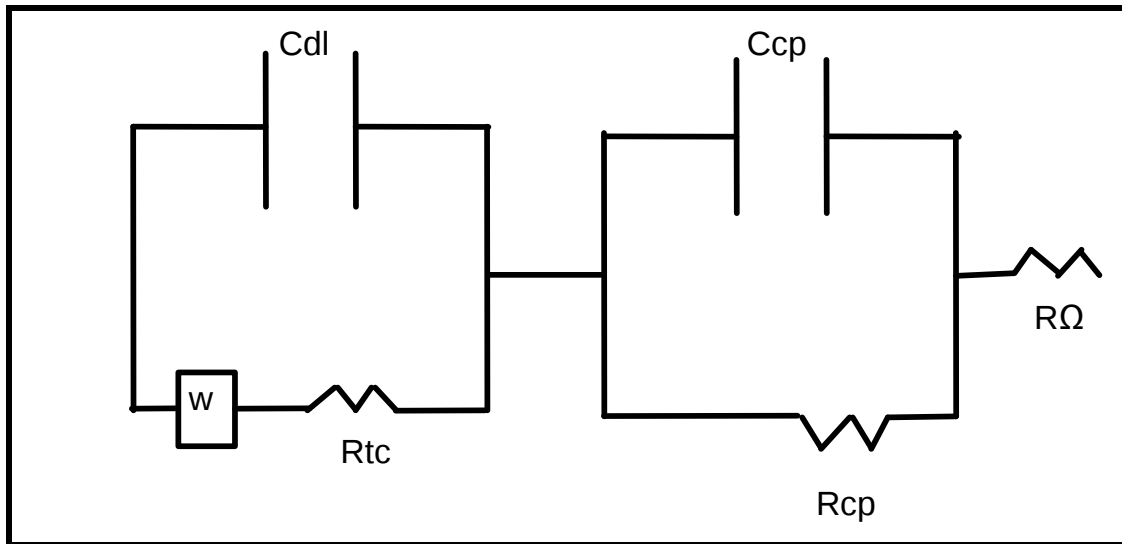


Figura 22.- Circuito eléctrico equivalente de los componentes del concreto reforzado [26].

Con el modelo de circuito eléctrico asociado a los componentes del concreto reforzado, se hacen análisis de los diagramas de EIE experimentales al aplicar señales de potencial senoidal en un intervalo de frecuencia de varios órdenes de magnitud, que oscilan del orden de mHz a kHz.

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 [35-42].

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 [43-55].

Solís et al [43] reportaron que la durabilidad de estructuras metálicas en agua de mar a menudo se asocia con la eficiencia de sistemas de protección. Reportan que en este medio se presenta la formación de depósitos calcáreos que dependen específicamente del nivel de saturación de carbonato de calcio y la temperatura. Indican que la densidad de corriente necesaria para proteger la superficie del acero en agua de mar se reduce por la formación de películas calcáreas. La consecuencia de la formación de tales depósitos ha sido considerada benéfica debido a la disminución de corriente requerida y por lo tanto el costo de protección catódica se reduce.

Rousseau et al [44] estudiaron la influencia de los sedimentos marinos en los depósitos calcáreos formados en muestras de acero al carbono expuestos en agua de mar natural durante 12 meses (campo). Observaron que la formación de los depósitos calcáreos en esta condición (campo) era retrasada respecto a los depósitos formados en condiciones controladas en agua de mar artificial o natural a nivel laboratorio. Este retraso lo asociaron a la presencia de sedimentos de arcillas (illita, caolinita, clorita) y de compuestos orgánicos derivados de microorganismos (biopelícula bacteriana), inmundicias orgánicas, hidrocarburos, lo que reduce la superficie activa y limita al mismo el tiempo la formación de depósitos calcáreos.

Akamine y Kashiki [45] corroboraron que la aplicación de corriente catódica causa que el pH de la solución adyacente a la superficie del cátodo aumente y este incremento de pH ocasiona la precipitación de iones calcio (Ca^{2+}) o magnesio (Mg^{2+}) del agua de mar en forma de carbonato de calcio o hidróxido de magnesio, formando la capa de calcáreo sobre la superficie del cátodo. Describieron que los depósitos calcáreos fueron capaces de proteger estructuras de hierro expuestas en agua de mar por decenas de años incluso después de interrumpir la protección catódica (PC).

Neville et al [46] determinaron que los depósitos calcáreos son una característica importante de la protección catódica en agua de mar. Mencionan que el mecanismo de formación consiste en una delgada capa interior rica en hidróxido de magnesio y una capa externa gruesa que corresponde a aragonita (CaCO_3).

Hartt et al [47] estudió los depósitos calcáreos y encontró que para alcanzar el estado estable se requiere extender el tiempo de exposición, lo que sugiere que el potencial y corriente deben tratarse como variables individuales. También encontró que a tiempos largos, la densidad de corriente no necesariamente se correlaciona con la magnitud de polarización.

Humble [48] encontró que las películas/depósitos formadas a bajas densidades de corrientes eran más estables que las formadas a alta densidad de corriente.

Laque et al [49] determinaron que la corrosión en densidades de corriente en un intervalo de 0.07 a 0.3 mA/cm² no fue aparente y las películas de superficie que se formaron sobre la superficie proporcionaron protección suficiente. Argumentan que la protección se debe a la química de las películas calcáreas.

Leeds y Cottis [50] estudiaron las películas de productos de corrosión de hierro formadas sobre el metal en una solución aireada de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% por un período de 30 días. El trabajo confirma que el cátodo se cubre

definitivamente con una película protectora la cual no pueden ser depósitos calcáreos en estos experimentos, la película a potenciales más negativos se supone que está compuesta de magnetita y crece solo por el efecto de la protección catódica (PC).

Rodrigo [51] demostró que la densidad de corriente en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% y agua de mar natural es función de la concentración de oxígeno disuelto. Por ejemplo, bajo condiciones de saturación de Aire de aproximadamente 7 mg/l de O₂, fue requerida 50% menos de densidad de corriente para polarizar el acero en agua de mar natural que en la solución de NaCl al 3%. Lo que sugiere que los depósitos calcáreos son el factor principal de influencia.

Wolfson y Hartt [52] investigaron la velocidad de crecimiento de la película, estructura de los depósitos calcáreos en función del movimiento del agua de mar y potencial electroquímico. Determinaron que el espesor de los depósitos calcáreos incrementó linealmente con el tiempo de exposición.

Luo et al [53] consideraron como característica única de la protección catódica (PC) la formación de depósitos calcáreos sobre la superficie del metal en agua de mar y como ventaja de estos depósitos la disminución de la densidad de corriente catódica requerida.

Los depósitos calcáreos formados bajo polarización catódica de acero en agua de mar natural consisten de una capa interna delgada y continua, rica en magnesio (Mg) y una más voluminosa externa rica en calcio (Ca).

Mohammad et al [54] evaluaron la influencia de la protección catódica (PC) por pulsos catódicos sobre la formación de depósitos calcáreos en estructuras sumergidas en agua de mar sintética. Reportando una disminución de corriente en corto tiempo (aproximadamente después de 17 h). Demostraron que una película

rica en Mg se forma a tiempos muy cortos de polarización por pulso catódico seguido de la nucleación y crecimiento de carbonato de calcio (CaCO_3).

Yang et al [55] consideran que el acero protegido catódicamente en agua de mar está influenciado por películas calcáreas, principalmente por la precipitación de calcio (Ca) y compuestos de magnesio (Mg) en el agua de mar, llamada película calcárea.

Ávila et al [56] 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 la barras que tenían una superficie desnuda (pulido), y oxidadas atmosféricamente, superficie cubierta de óxido (rica en (hematita Fe_2O_3)) y una superficie rica de (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 Cl^- 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 [57] 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 [58] estudiaron puentes de concreto reforzado en la costa de Oregón 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 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aumentó con el tiempo de polarización catódica.

Así como Solís, Rodrigo, Luo [43,51,53] observaron un decaimiento de corriente después de un período de aplicación de la protección catódica, Sagües, Brousseau, Lee [59-62] observaron este comportamiento en estructuras de concreto protegidas catódicamente.

Sagües y Powers [59] 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 [60] 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 [61] aplicó 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 [62] 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 descenso de corriente ha sido asociado con el contenido de humedad, resistividad eléctrica del concreto y formación de productos en la interfase ánodo/concreto en caso de zinc metalizado. Sin embargo, el decaimiento de corriente ha sido observado también en ambientes con alta humedad [59-60]. Koleva et al [63-72] han reportado que la aplicación de protección catódica, produce transformaciones de los productos sobre la superficie de acero. Estas investigaciones describen la efectividad del sistema de protección catódica convencional y la protección con pulsos catódicos [63-67]. También describen los productos formados sobre la superficie del acero en especímenes corroídos y protegidos catódicamente [68-72] 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 [69-70].

Tomando en cuenta todo lo anterior, en esta investigación se propone generar información cinética para proponer el mecanismo que se presente en un sistema de protección catódica, para comprender lo que sucede en la interfase acero/electrolito al aplicar dicho sistema.

3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Esta investigación se dividió en dos partes:

3.1 Estudio de muestras de *acero de refuerzo inmersas en soluciones salinas*: agua de mar natural y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% con protección catódica.

3.2 Estudio de muestras de *acero de refuerzo embebidas en concreto inmersas en agua de mar* con protección catódica.

En todas los casos se realizó un monitoreo electroquímico y caracterización. El procedimiento experimental es detallado en el diagrama de flujo de la Figura 23.

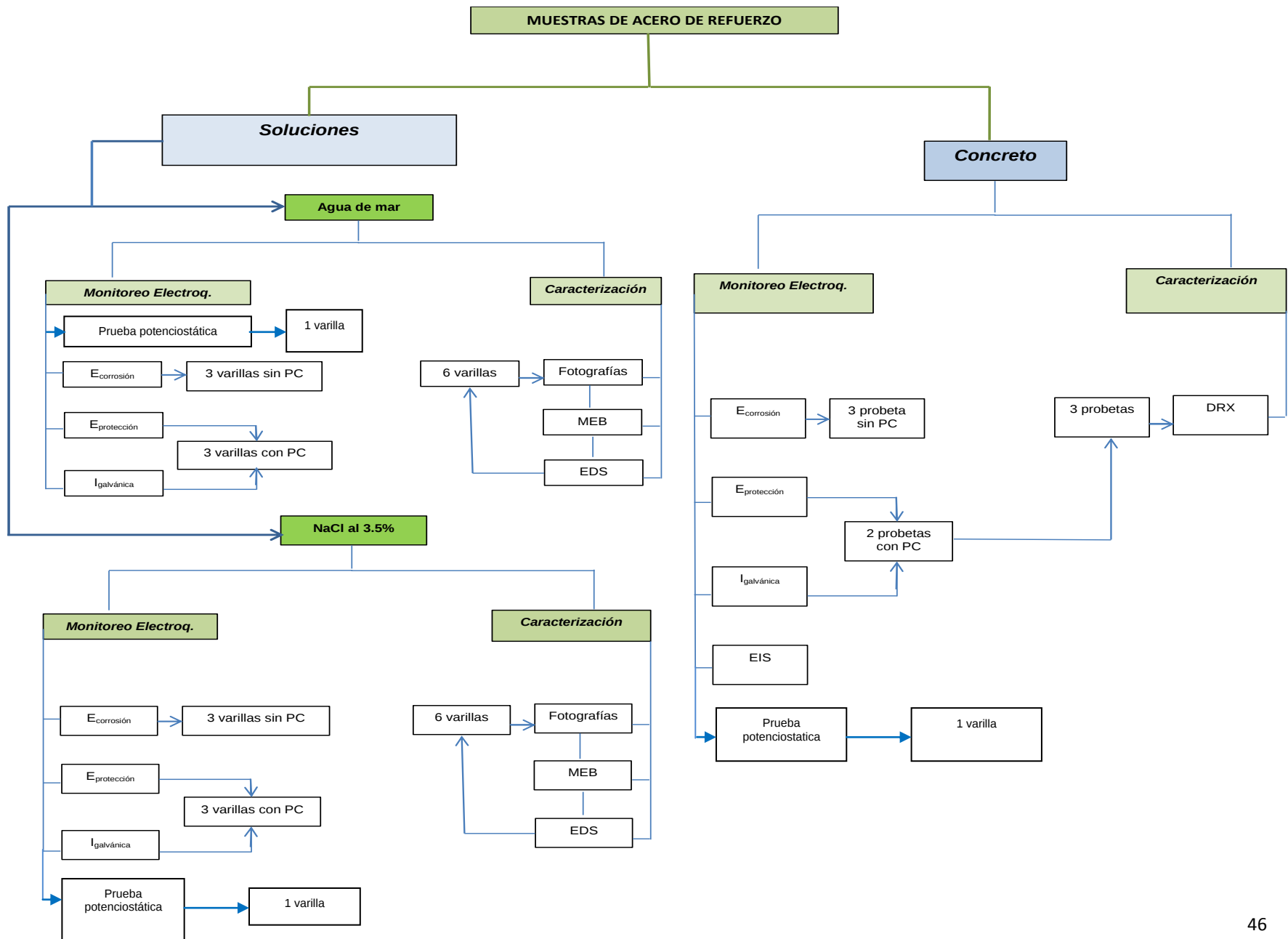


Figura 23.- Diagrama de desarrollo experimental.

3.1 Lista de materiales, soluciones y equipo utilizados.

3.1.1 Materiales

Electrodo de trabajo:

24 varillas de acero al carbono de características de acuerdo a la Norma ASTM A36 [73].

3 armaduras de acero de refuerzo de características de acuerdo a la Norma ASTM A36 [73].

Ánodo galvánico:

Alambre de zinc de composición química de acuerdo a la Norma ASTM B 833 [74].

3 mallas de zinc de composición química considerando la Norma ASTM F 1182 [75].

Contra electrodo:

Barras de grafito (6.4 x 30.5 mm)

Malla de acero inoxidable 316

Celda experimental:

Para monitoreo electroquímico: 1 caja rectangular de metacrilato con 4 compartimentos independientes.

Para caracterización: 4 recipientes cilíndricos de metacrilato.

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 [76].

Cono de revenimiento

Varilla punta de bala
Base para revenimiento
Cucharon metálico
Cucharas de albañilería
Palas
Mazo de goma

3.1.2 Soluciones:

Agua destilada [77]
Solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5%
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
Microscopio electrónico de barrido
Cortadora de concreto
Difractometro de rayos X marca Bruker axs con lámpara de cobre.

3.2 Muestras de acero de refuerzo inmersas en soluciones.

3.2.1 Preparación de celda experimental. La celda experimental utilizada para el monitoreo electroquímico fue una caja rectangular de metacrilato de cuatro compartimientos como muestra la Figura 24. Las dimensiones de la caja fueron 35x45x18 cm. Para este caso se utilizaron solo dos compartimientos, en una sección se vertió agua de mar y en otra solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso, aprox. 4 litros de cada electrolito. Cada compartimiento contaba

con perforaciones para el electrodo de trabajo, ánodo, electrodo de referencia y contra electrodo de grafito, como muestra la Figura 24.

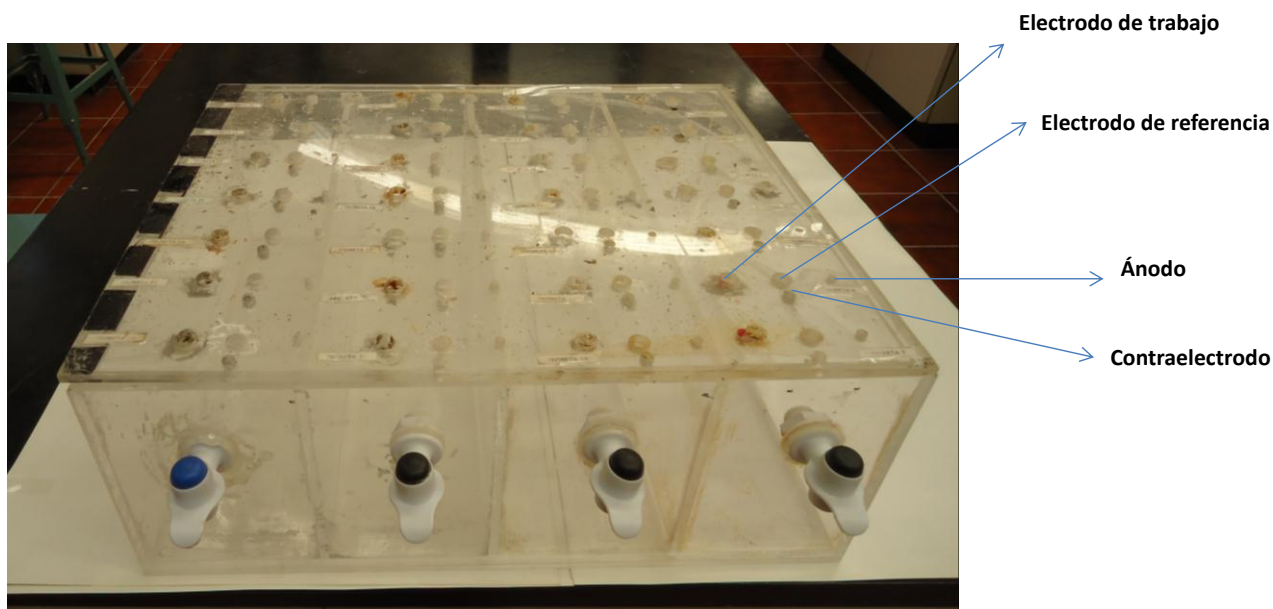


Figura 24.- Celda experimental rectangular de metacrilato.

3.2.2 Preparación de muestras. Las dimensiones de todas las muestras varillas de acero al carbono fueron de dimensiones: 17 cm de longitud y 0.9 cm de diámetro. Previo a su inmersión el óxido de la superficie fue eliminado con limpieza mecánica ayuda de una carda, posteriormente fueron enjuagadas con agua, limpiadas con acetona y secadas con aire caliente.

3.2.3 Preparación de soluciones. Para preparar la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso, se utilizó agua destilada tipo II de acuerdo a la Norma ASTM D 1193 [77] y cloruro de sodio reactivo analítico (ACS). Se disolvieron 35 g de cloruro de sodio (NaCl) por litro de agua destilada.

El agua de mar utilizada fue natural, proveniente de Veracruz.

Acondicionamiento de las varillas dentro de la celda experimental:

3.2.4 Monitoreo electroquímico. En los dos compartimientos de la celda rectangular se sumergieron 7 varillas y después de 7 días de exposición, 3 varillas de cada compartimiento fueron conectadas al sistema de protección catódica (alambre de zinc con una relación ánodo /cátodo 1:1) y las tres varillas restantes se utilizaron como testigos (varillas sin protección catódica). Todas las varillas se sumergieron 15.5 cm en el electrolito correspondiente para tener un área expuesta de 46 cm².

Las varillas inmersas en agua de mar y con protección catódica (PC) se identificaron como P1-P3 y las que no tenían protección catódica (blancos) como B1-B3, mientras las inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) se identificaron como P4-P6 y B4-B6 respectivamente. Para determinar la eficiencia de los sistemas de protección catódica se utilizó el criterio de -850 mV vs Cu/CuSO₄ con la corriente aplicada (PC) recomendado por la norma NACE Rp 0285 y TM 0101 [22-23].

3.2.5 Prueba potencioestática. Previo al ensayo potencioestático, las muestras de acero permanecieron en exposición por dos minutos en el electrolito correspondiente para estabilizar el potencial de corrosión (E_{corr}). Posterior a este tiempo, se aplicó un potencial de -1070 mV vs ESC (electrodo saturado de calomel) durante 1000 s. El potencial aplicado, fue seleccionado con base a los potenciales obtenidos a partir del monitoreo del sistema de protección catódica por ánodos galvánicos. La celda experimental utilizada fue similar a la mostrada en la Figura 25.

3.2.6 Caracterización. Para la caracterización de la superficie, se utilizaron cuatro celdas de metacrilato cilíndricas. En dos celdas se vertió solución de cloruro de sodio (NaCl) y en las dos restantes agua de mar (aprox. 1 litro de cada electrolito). En cada celda cilíndrica se sumergieron 3 varillas con un área de 46 cm² de exposición. 3 varillas por electrolito fueron protegidas catódicamente (alambre de

zinc) con una relación ánodo /cátodo 1:1 y las varillas restantes se utilizaron como testigos en el electrolito respectivo. Las varillas inmersas en agua de mar y protegidas catódicamente se identificaron como A1-A3; mientras las varillas inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) como A4-A6. Los blancos (sin protección catódica) se identificaron como S1-S3 y S4-S6 respectivamente. Durante 230 días todas las muestras se mantuvieron en exposición y se realizó un seguimiento fotográfico de la superficie del acero. Durante el experimento se obtuvieron muestras para análisis de morfología y de composición química por microscopio electrónico de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS) respectivamente. La Figura 25, muestra la celda cilíndrica utilizada.

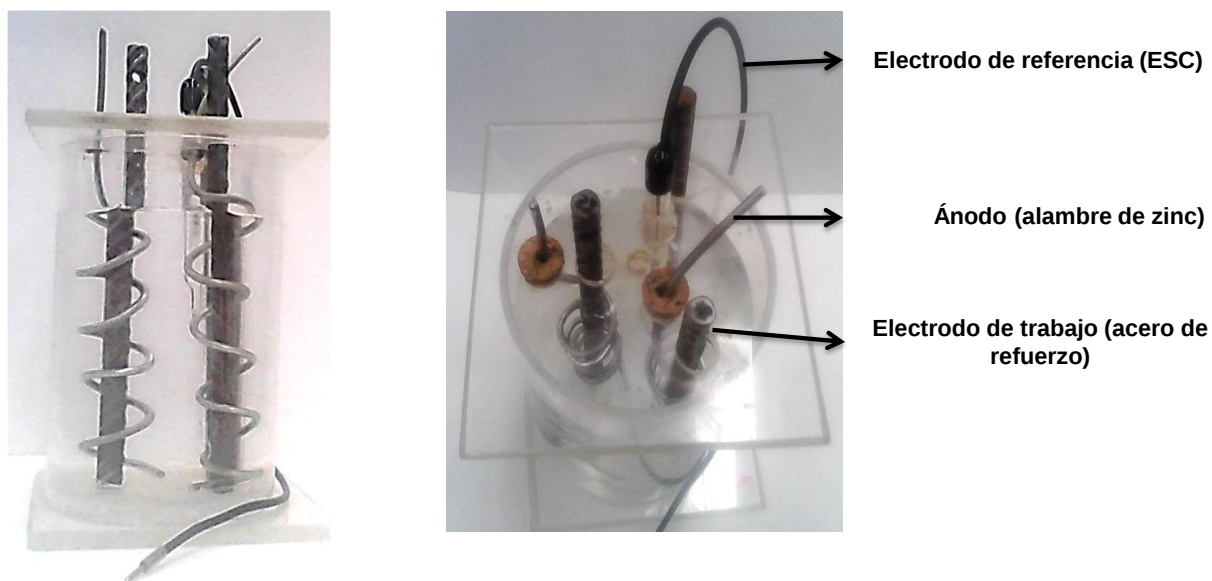


Figura 25.- Celda experimental cilíndrica

3.3 Muestras de acero embebido en concreto e inmerso en agua de mar.**3.3.1 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 y N3.

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 2 para 1 m³ de concreto. **Los datos reportados a continuación fueron proporcionados por personal de dicho laboratorio.

Tabla 2.- Diseño de mezcla

MATERIAL	kg/m³
Grava	151.182
Arena	128.709
Agua	28.35
Cemento	56.25
Total	364.491

Posteriormente se mezcló el agregado fino con el agregado grueso, como se muestra en la Figura 26.



Figura 26.- Mezclado de materiales

A continuación se agregó el agua a la mezcla. Figura 27.



Figura 27.- Adición del agua a la mezcla

Cuidadosamente y evitando que el agua se dispersará, 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 [78]. Figura 28.



Figura 28.-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 29.



Figura 29.- 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 ($\text{pH} = 7$; $T = \text{ambiente}$ ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)) y se sumergieron completamente durante siete días con la finalidad de acelerar el proceso de corrosión del acero. Figura 30.



Figura 30.- Acondicionamiento de probetas de concreto reforzado

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

3.3.2 Monitoreo electroquímico. Posterior al período de acondicionamiento, se aplicó el sistema de protección catódica (PC) utilizando malla de zinc en los especímenes N1 y N2 con una relación de área ánodo/cátodo 1:1; el espécimen N3 se utilizó como blanco o testigo (sin PC). La celda experimental utilizada se muestra en la Figura 31.

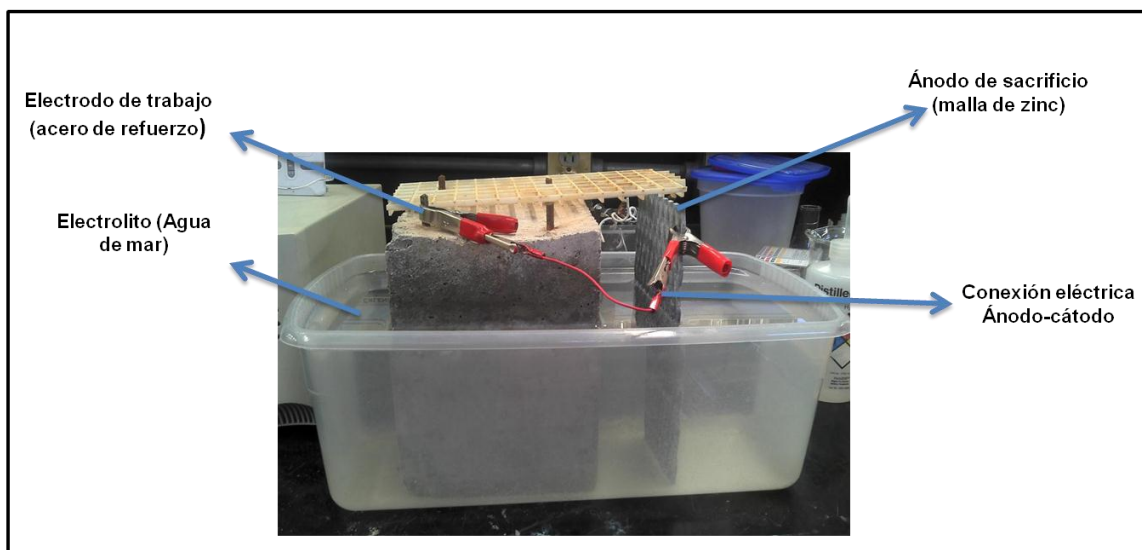


Figura 31.- Celda experimental

Durante 150 días se realizó un monitoreo electroquímico que consistió en medición del potencial de corrosión (E_{corr}), corriente galvánica (I_{galv}), potencial de protección ($E_{\text{protección}}$), potenciales de depolarización ($E_{\text{instant off}}$, $E_{\text{después de 4 h}}$ y $E_{\text{después de 24 h}}$). La eficiencia del sistema de protección catódica para este caso se determinó considerando la norma NACE SP 0290 [24] y el criterio recomendado por Ávila y Genescá [17]. 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 los 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 [79]. Para el análisis de datos se utilizó el software libre de Zview, programa que permite analizar esta información.

3.3.3 Prueba potencioestática. Previo al ensayo potencioestático, la probeta de concreto reforzado permaneció inmersa en agua de mar durante 50 días. Posterior a este tiempo, se aplicó un potencial de -1070 mV vs ESC (electrodo saturado de calomel) durante 1000 s. El potencial aplicado, fue seleccionado con base a los

potenciales obtenidos a partir del monitoreo del sistema de protección catódica por ánodos galvánicos.

3.3.4 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 N3 (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 32 para ambas probetas (N1 y N3). Una vez que se obtuvieron las muestras, de manera individual se colocaron en bolsas herméticas para conservar la humedad del concreto.

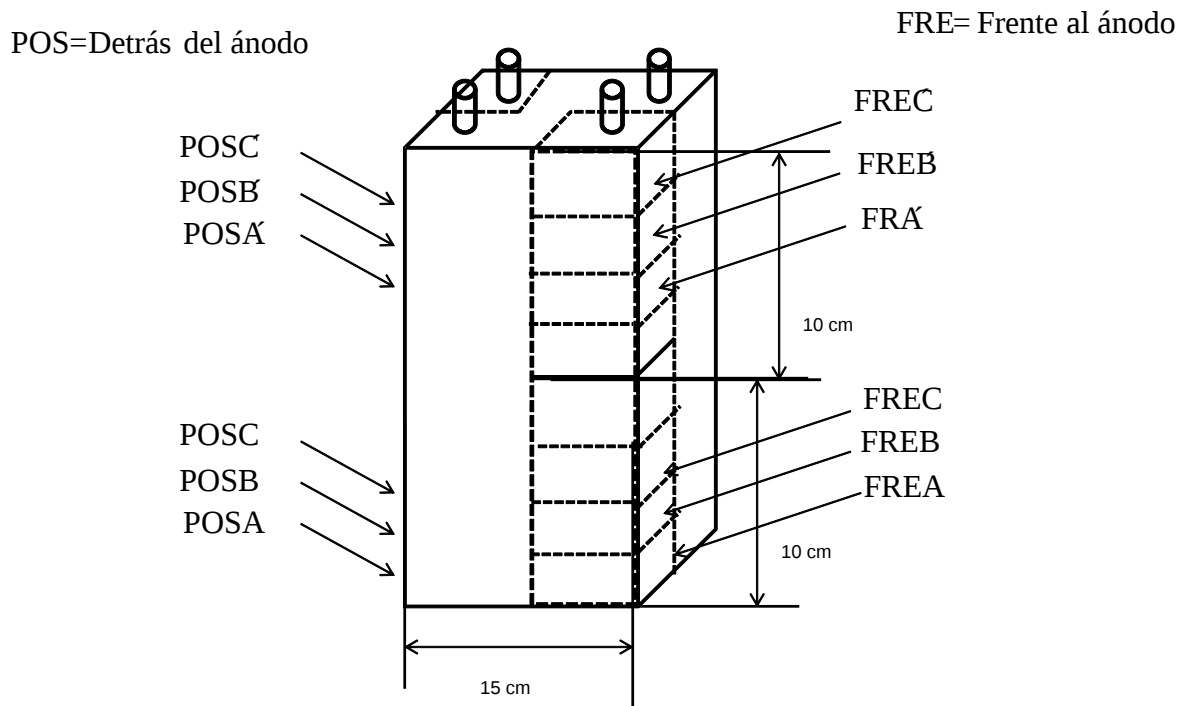


Figura 32.- Obtención de muestras de concreto y acero

4.- RESULTADOS

4.1 Muestras de acero de refuerzo inmersas en soluciones.

4.1.1 Potencial de corrosión (E_{corr}) de blancos. Las varillas utilizadas como blancos, mostraron valores de potencial en el intervalo de a -600 a -750 mV vs electrodo de calomel saturado (ESC) o -675 a -825 mV vs electrodo saturado de cobre ($Cu/CuSO_4$), que de acuerdo con la norma ASTM C876 y Manual Durar presenta corrosión [16,25]. El comportamiento de los blancos para el agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% fue muy similar, esto puede observarse en la Figura 33.

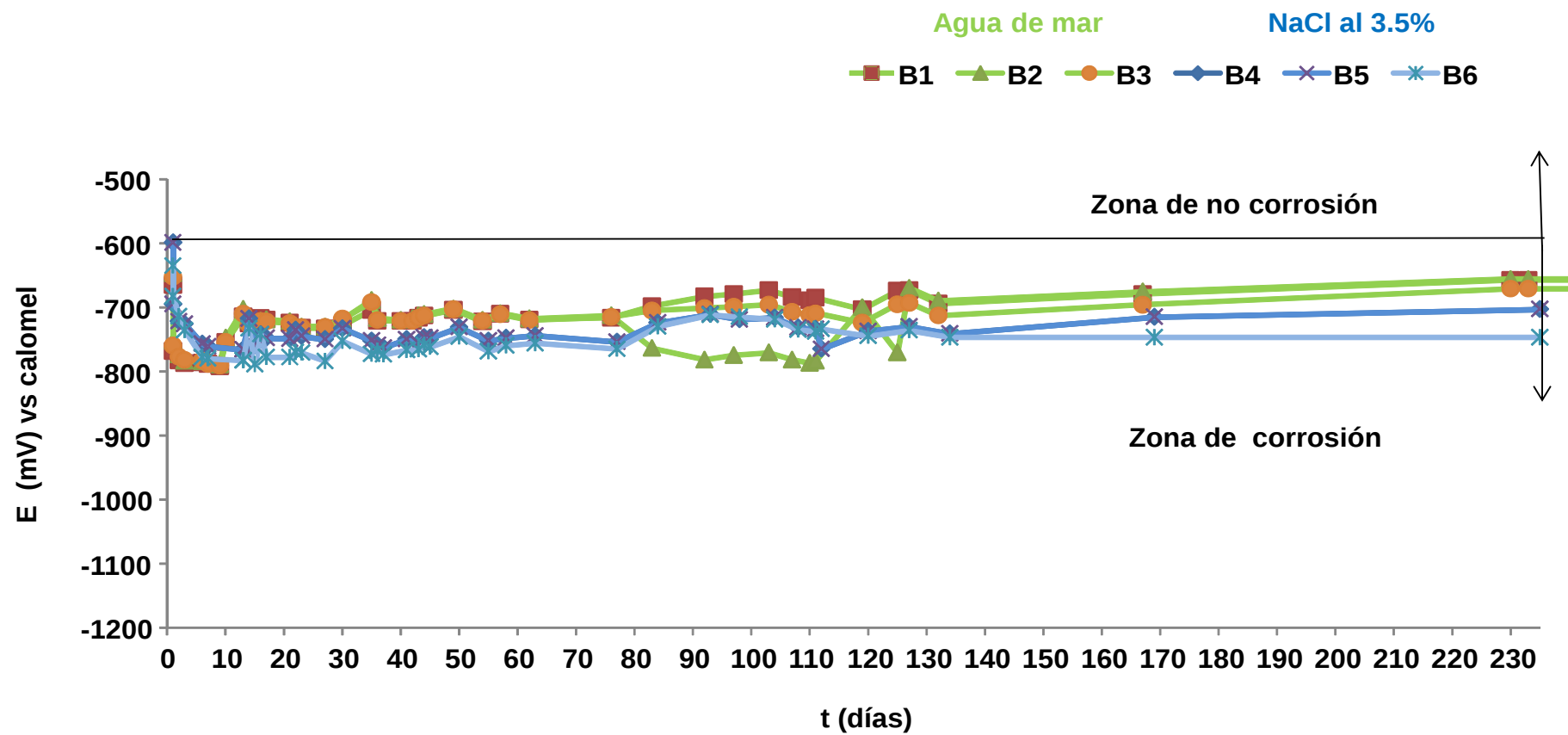


Figura 33.- Potenciales de varillas con PC inmersas en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5%

4.1.2 Potencial de protección ($E_{\text{protección}}$).

Los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) de las varillas inmersas en agua de mar y en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso durante los primeros 8 días mostraron corrosión considerando la Norma ASTM C876 [25] y Manual de la Red Durar [16]. Después este tiempo el sistema de protección catódica se conectó y en todos los casos se alcanzó un desplazamiento de potencial en dirección negativa cumpliendo así con lo sugerido por Ávila y Genescá y normas NACE [17,22,23]. El valor de potencial de protección ($E_{\text{protección}}$) promedio fue de -1050 mV vs electrodo saturado de calomel (ESC) durante todo el tiempo del experimento. El comportamiento del sistema de protección catódica en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) 3.5% en peso fue muy similar, esto puede verse en la Figura 34.

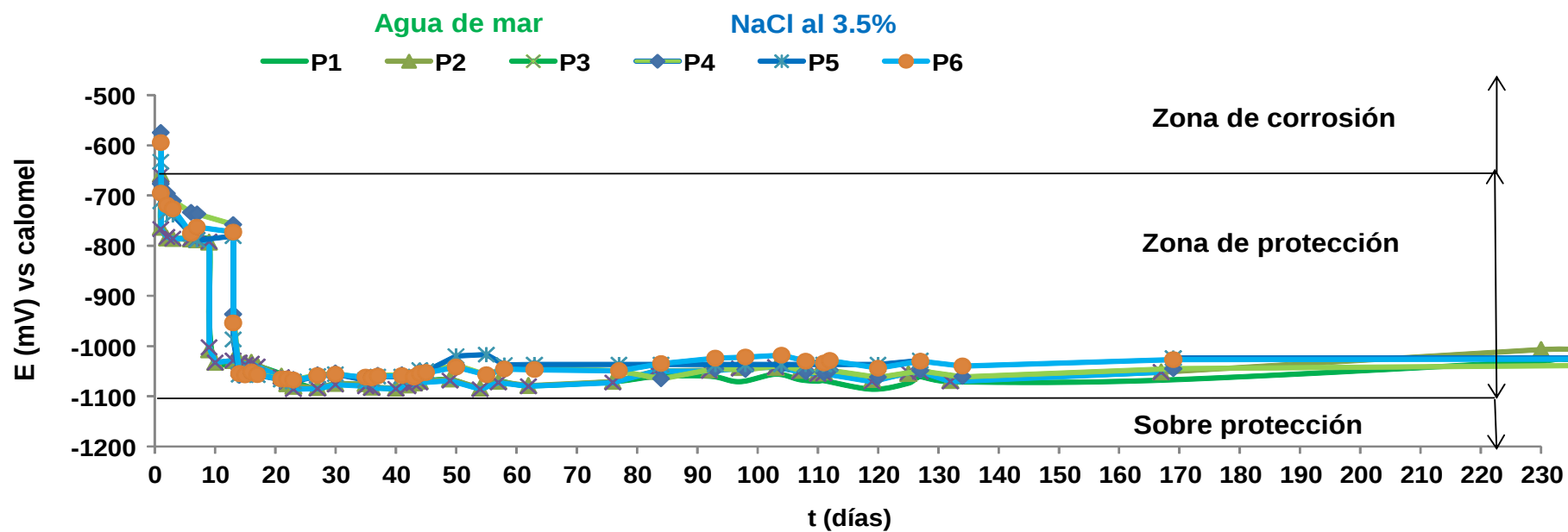


Figura 34.- Potenciales de protección ($E_{\text{protección}}$) de muestras de acero inmersas en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso

4.1.3 Potenciales de depolarización ($E_{\text{depolarización}}$)

Para corroborar la efectividad del sistema de protección catódica, se realizó la desconexión del sistema después de 58, 118 y 205 días y se determinó el potencial de depolarización de todas las varillas, 4 y 24 h de después de interrumpir la corriente según la norma TM 0101 [56]. Dichos valores se presentan en la Tabla 3. Estos revelan que el sistema de protección catódica funcionó de manera satisfactoria en las varillas inmersas en agua de mar y en la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso. Para evaluar los potenciales de depolarización se consideró el criterio de los 100 mV de la norma NACE TM 0101 [23].

Tabla 3.- Potencial de depolarización de las varillas inmersas en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso vs electrodo saturado de calomel (ESC).

	espécimen	Después de 58 días con PC			Después de 118 días con PC			Después de 205 días con PC		
		Inst off	4 h	24 h	Inst off	4 h	24 h	Inst off	4 h	24 h
Agua de mar	P1	-1047	-932	-865	-1048	-942	-873	-1051	-929	-873
	P2	-1072	-935	-860	-1046	-950	-897	-1031	-895	-841
	P3	-1072	-936	-865	-1046	-945	-895	-1031	-891	-839
NaCl al 3.5%	P4	-1030	-830	-742	-1030	-953	-796	-1034	-896	-776
	P5	-1017	-821	-743	-1028	-810	-759	-1034	-812	-752
	P6	-1033	-852	-775	-1026	-829	-775	-1031	-842	-775

4.1.4 Corriente galvánica

A las muestras que se les aplicó protección catódica también se les midió la corriente galvánica. En todos los casos el comportamiento de la corriente galvánica mostró un descenso continuo hasta un valor constante. Esto puede verse en la Figura 35.

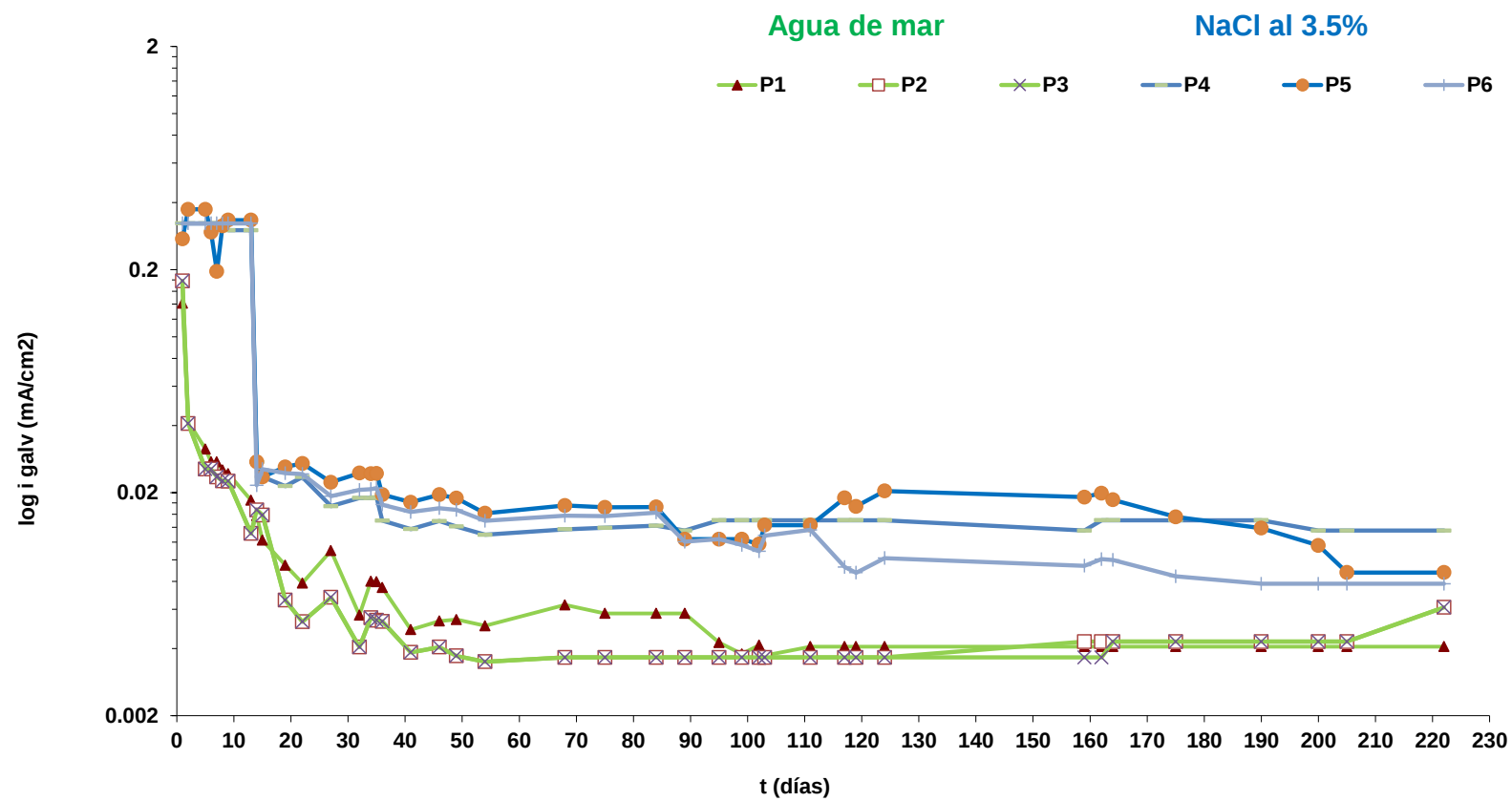


Figura 35.- Corriente galvánica

4.1.5 Prueba potencioestática.

La prueba potencioestática se mantuvo por 1000 s a un potencial de -1070 mV vs ESC (electrodo saturado de calomel) para los dos casos: agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5%. La Figura 36, muestra el comportamiento de la corriente respecto al paso del tiempo. Se observa que después de un tiempo de la aplicación del potencial catódico la corriente alcanza un valor constante.

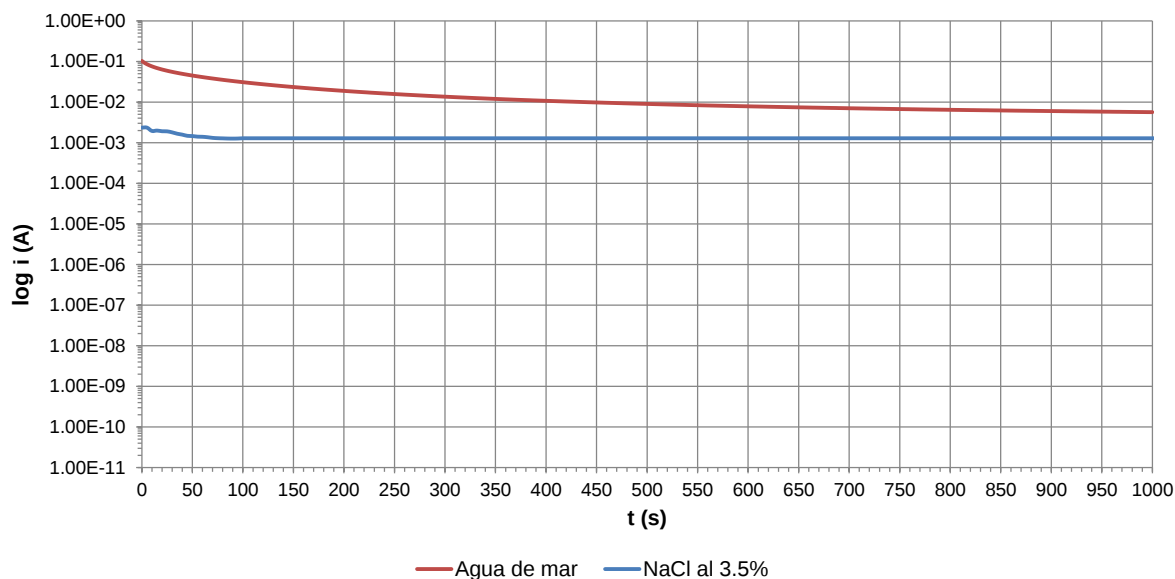


Figura 36.-Prueba potencioestática de acero inmerso en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso por 1000 s

Después de 220 s de aplicar el potencial catódico (-1070 mV vs ECS) a la varilla inmersa en agua de mar muestra, el valor de la corriente se mantuvo constante, mientras para el caso de la muestra inmersa en solución de NaCl al 3.5% en peso se dio después de 80 s. Esto se muestra en la Figura 37.

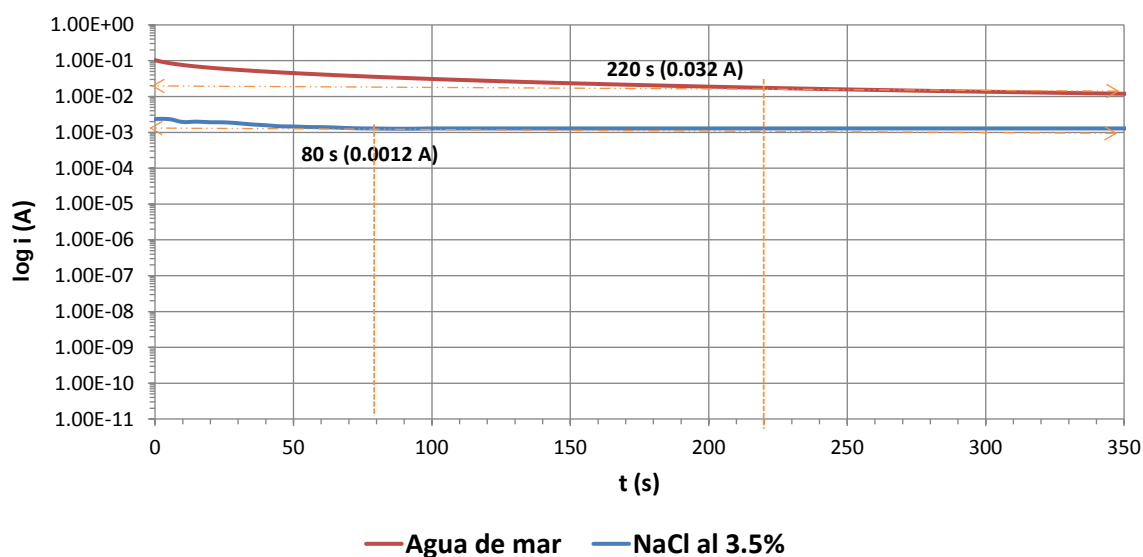


Figura 37.- Tiempo al cual la corriente inicia un comportamiento constante en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso

Durante el tiempo de aplicación del potencial catódico se observó sobre la superficie de la varilla inmersa en agua de mar la formación paulatina de un depósito blanco como muestra la Figura 38; mientras la superficie de la muestra de acero inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso al finalizar la prueba potencioestática (después de 1000 s) mostró una superficie color grisácea como muestra la Figura 40.

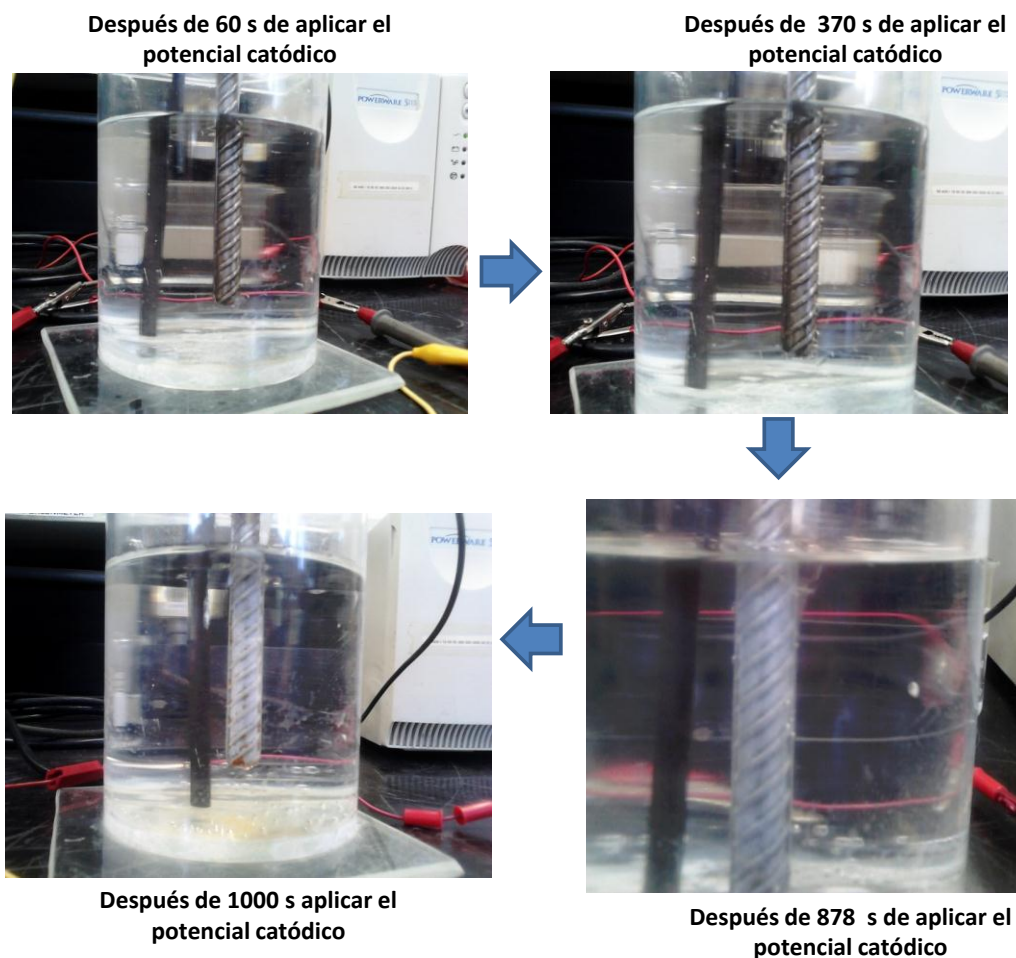


Figura 38.- Muestra cambios sobre la superficie de la muestra de acero inmersa en agua de mar durante la prueba potencioestática

4.1.6 Reporte fotográfico.

Al aplicar el sistema de protección catódica en las muestras de acero inmersas en agua de mar, sobre la superficie se observó la presencia de “burbujas”, conforme el paso del tiempo formó una capa adherente y consistente color blanco, como se muestra en la Figura 39. Solo se muestran fotos de la varilla P1 ya que las muestras restantes mostraron una apariencia semejante. Conforme el paso del

tiempo se aprecia también, que el espesor del depósito blanco aumentó, situación que se discute en el apartado de caracterización de superficie.

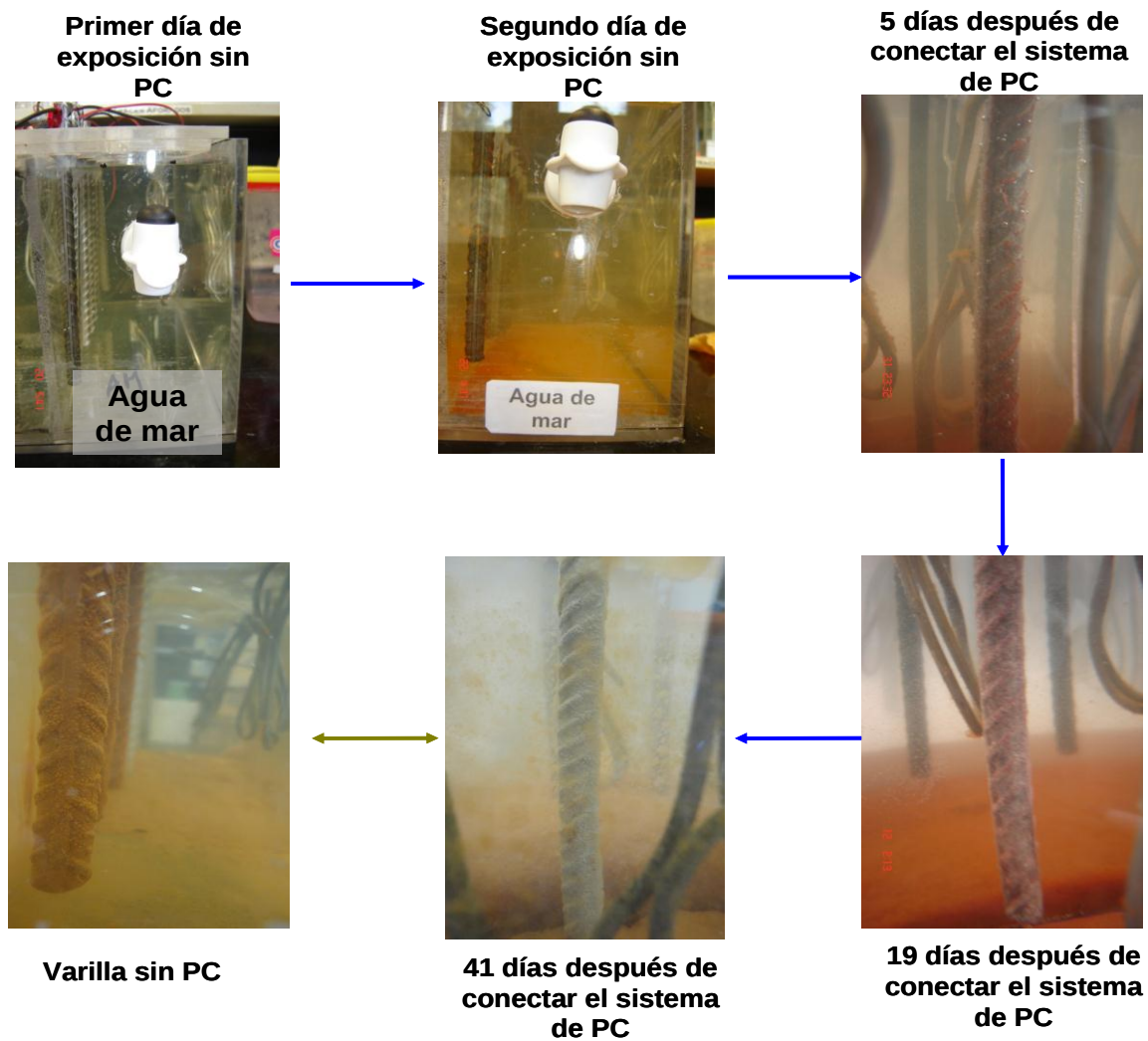


Figura 39.-Formación del producto blanco sobre la superficie de la varilla inmersa en agua de mar y protegida catódicamente (P1)

Las muestras inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso, minutos después de aplicar el sistema de protección catódica (PC) mostraron burbujas incoloras dispersas sobre la superficie. Después de un tiempo de 120 días se observó una superficie de color gris. Ver Figura 40.



a



b

Figura 40.- Cambio de apariencia de la superficie de la varilla inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% y protegida catódicamente. a) antes de aplicar el sistema de protección catódica y b) después de 120 días de aplicar el sistema de protección catódica

4.1.6 Caracterización de la superficie del acero inmerso en agua de mar y solución de cloruro de sodio con microscopio electrónico de barrido (MEB) y análisis de energía dispersiva (EDS).

4.1.6.1 Caracterización de muestras de acero de refuerzo inmersas en agua de mar.

4.1.6.1.1 Muestra sin protección catódica e inmersa en agua de mar. Este análisis se realizó después de 49 días de inmersión. A partir de la varilla B1 (inmersa en agua de mar y sin protección catódica) se obtuvieron muestras de 1x1 cm. La Figura 41 muestra dos sitios de la varilla de acero sin protección catódica (B1), la zona 1 corresponde a la capa de óxido y la zona 2 corresponde a la superficie de la varilla. La Tabla 4 presenta la composición química determinada en estas zonas.

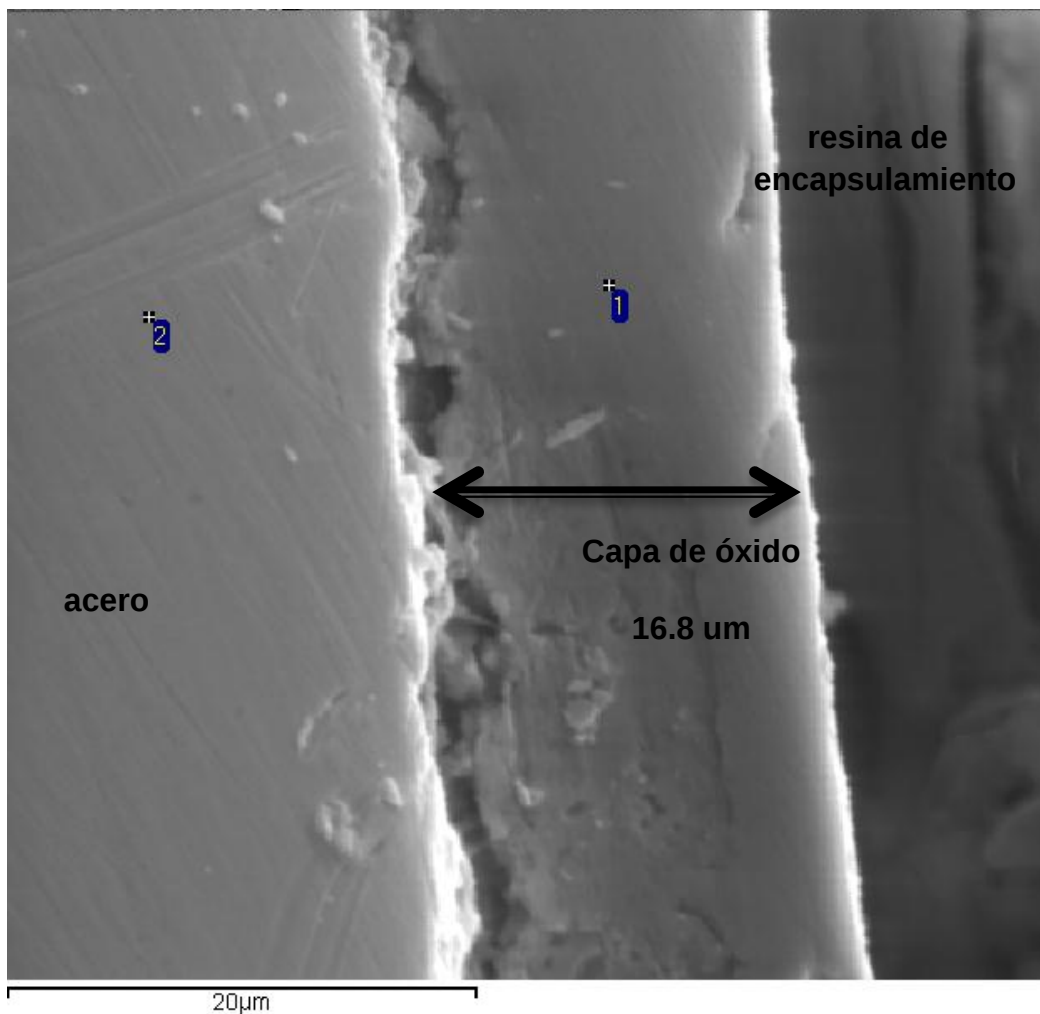


Figura 41.- Muestra la micrografía de la muestra de acero sin protección catódica e inmersa en agua de mar después de 49 días de exposición y las zonas analizadas e identificadas como zona 1 y 2 (B1)

Tabla 4.- Composición química de muestra sin protección catódica e inmersa en agua de mar después de 49 días de inmersión (B1).

Elemento	% Peso Zona 1 (capa de óxido)	% Peso Zona 2 (acero)
Fe	86.50	98.81
O	12.40	-
Mn	1.09	1.19

4.1.6.1.2 Muestra con protección catódica e inmersa en agua de mar. El espécimen protegido catódicamente e inmerso en agua de mar denominado P1 (seleccionado de manera aleatoria) fue retirado del electrolito después de 42 días de protección y 49 días de inmersión para ser analizado en el microscopio electrónico de barrido (MEB). La apariencia superficial se muestra en la Figura 42.

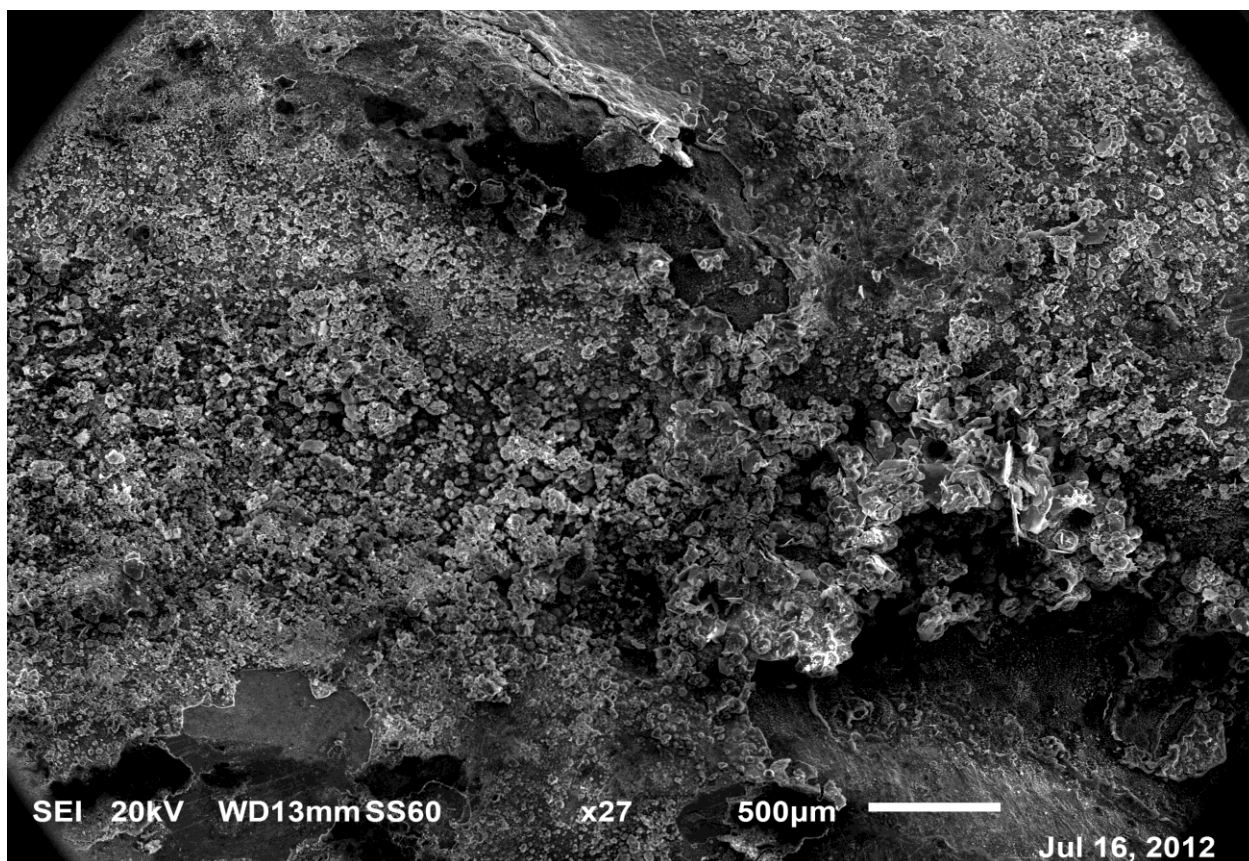


Figura 42.- Muestra la superficie del acero con protección catódica e inmersa en agua de mar después de 49 días de exposición (P1)

De la muestra P1 se realizó un análisis del producto blanco en cuatro áreas, indicadas en la Figura 43. El área identificada como zona 1, corresponde a la composición de la capa externa del producto blanco, zona 2 corresponde a la composición de la capa intermedia y la zona 3 se atribuye a la composición del óxido adherido a la varilla (capa interna) y la zona 4 corresponde a la composición de la varilla de acero.

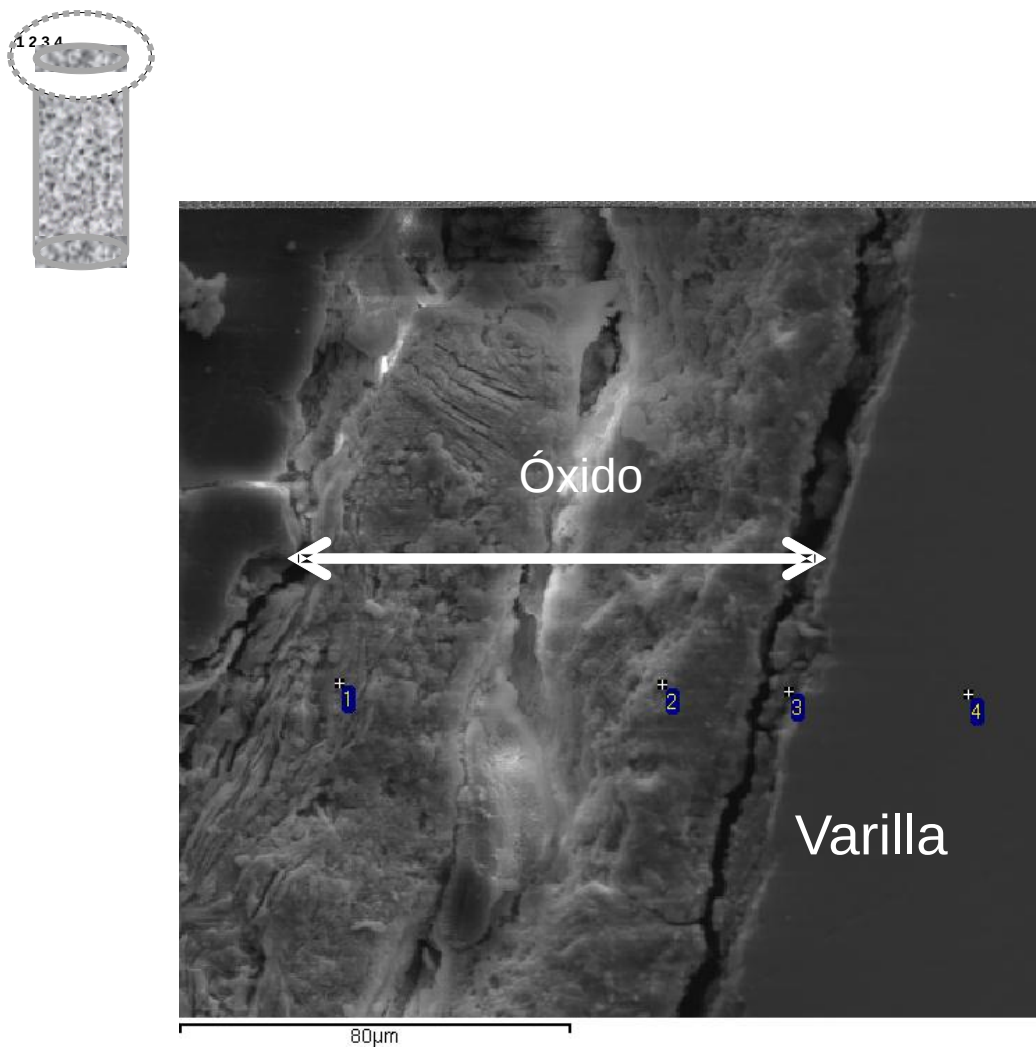


Figura 43.- Muestra la micrografía de la muestra con protección catódica e inmersa en agua de mar (P1) después de 42 días de protección, mostrando zonas analizadas identificadas de 1 a 4

La Tabla 5 muestra la composición química obtenida por análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de la muestra P1 con protección catódica e inmersa en agua de mar después de 42 días de protección y 49 días de inmersión.

Tabla 5.- Composición química de la muestra P1, protegida e inmersa en agua de mar después de 42 días con protección.

Elemento	% Peso Zona 1	% Peso Zona 2	% Peso Zona 3	% Peso Zona 4
Zn	51.64	6.03	-	-
O	16.18	23.84	5.35	-
Cl	13.02	2.22	3.21	-
Fe	9.52	8.25	86.74	91.41
Mg	4.40	1.02	2.23	-
S	3.90	0.39	-	-
Mn	1.08	-	0.94	0.97
Ca	0.24	41.39	1.51	-
C	-	0.17	-	0.76

También se realizó un análisis de composición química por difracción de rayos X a una muestra en polvo del producto blanco formado sobre la superficie del acero de la varilla P3 (con protección catódica e inmersa en agua de mar, seleccionada aleatoriamente). Este producto fue retirado con una espátula de plástico de la superficie. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 44.

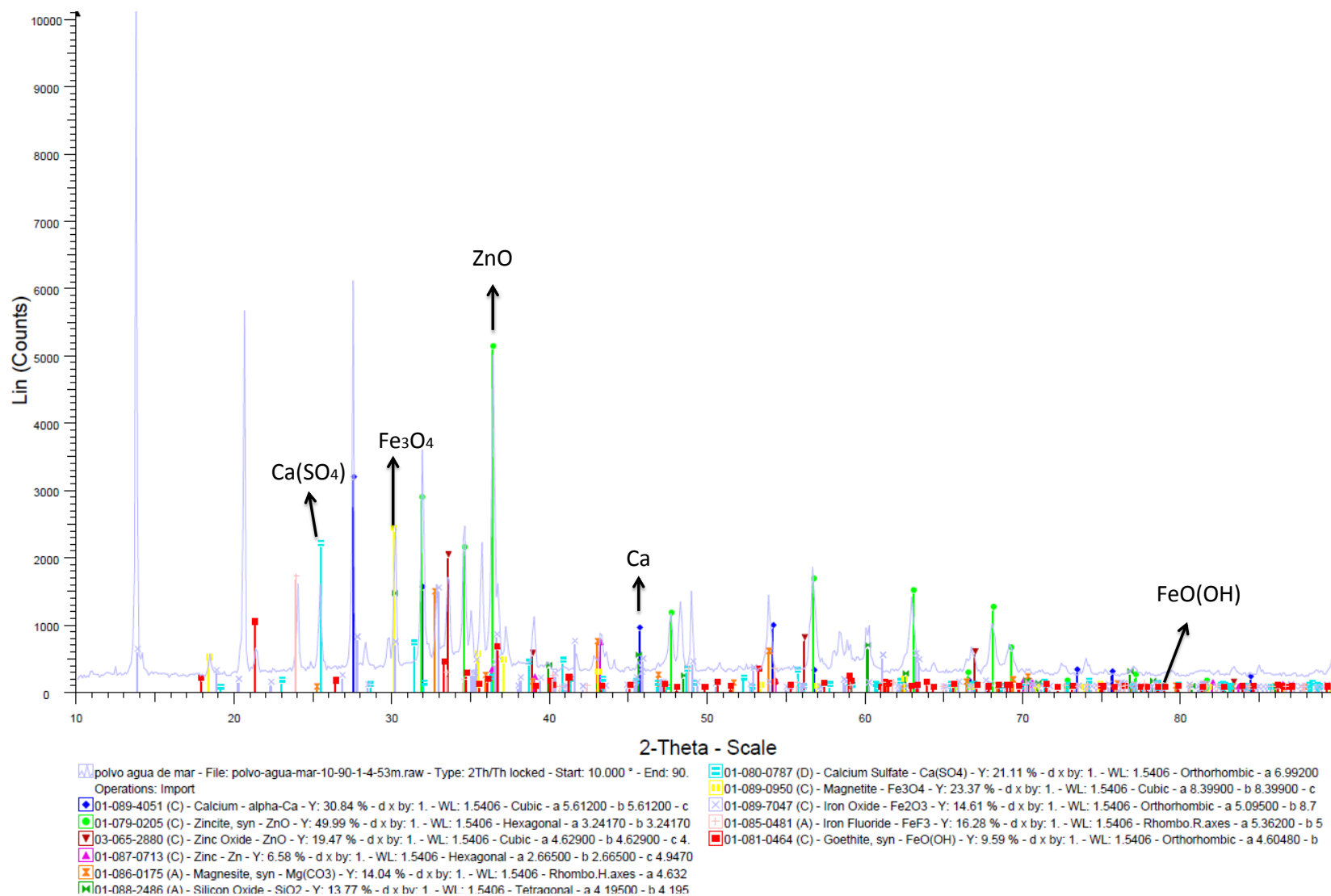


Figura 44.- Difractograma del producto blanco formado sobre la superficie de la varilla P3 (protegida catódicamente)

Por otro lado, haciendo hincapié en la observación del incremento de espesor del depósito formado sobre la superficie de las muestras protegidas catódicamente e inmersas en agua de mar, mencionada en el **Reporte fotográfico**, con ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB) se estimó el espesor del depósito formado sobre la superficie de la muestra P2 (protegida catódicamente e inmersa en agua de mar) después de 9 y 220 días de aplicar la protección catódica. El espesor del depósito fue de aproximadamente 22 μm después de 9 días y 110 μm después de 220 días de protección. Ver Figura 45.

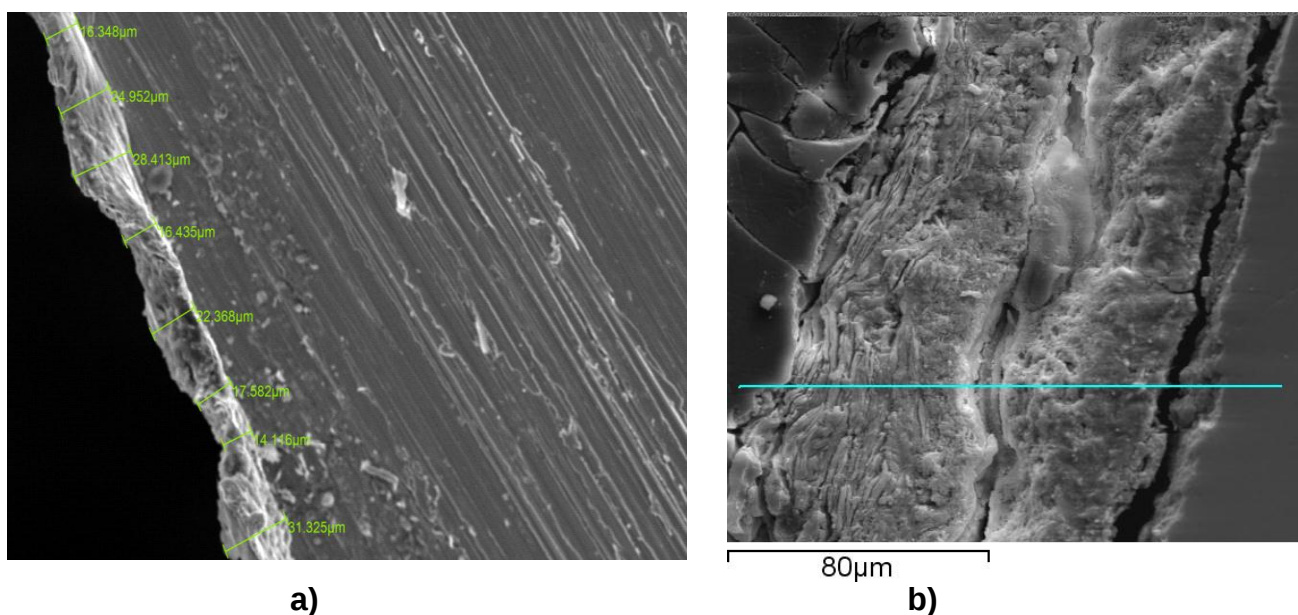


Figura 45.- Espesor de espécimen P2, a) después de 9 días y b) después de 220 días de protección catódica

4.1.6.2 Caracterización de muestras de acero de refuerzo inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso.

4.1.6.2.1 Muestra con protección catódica e inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso.

Se realizó un análisis de superficie de la muestra P4 que fue retirada de la solución después de 220 días de protección. La apariencia superficial se muestra en la Figura 46.

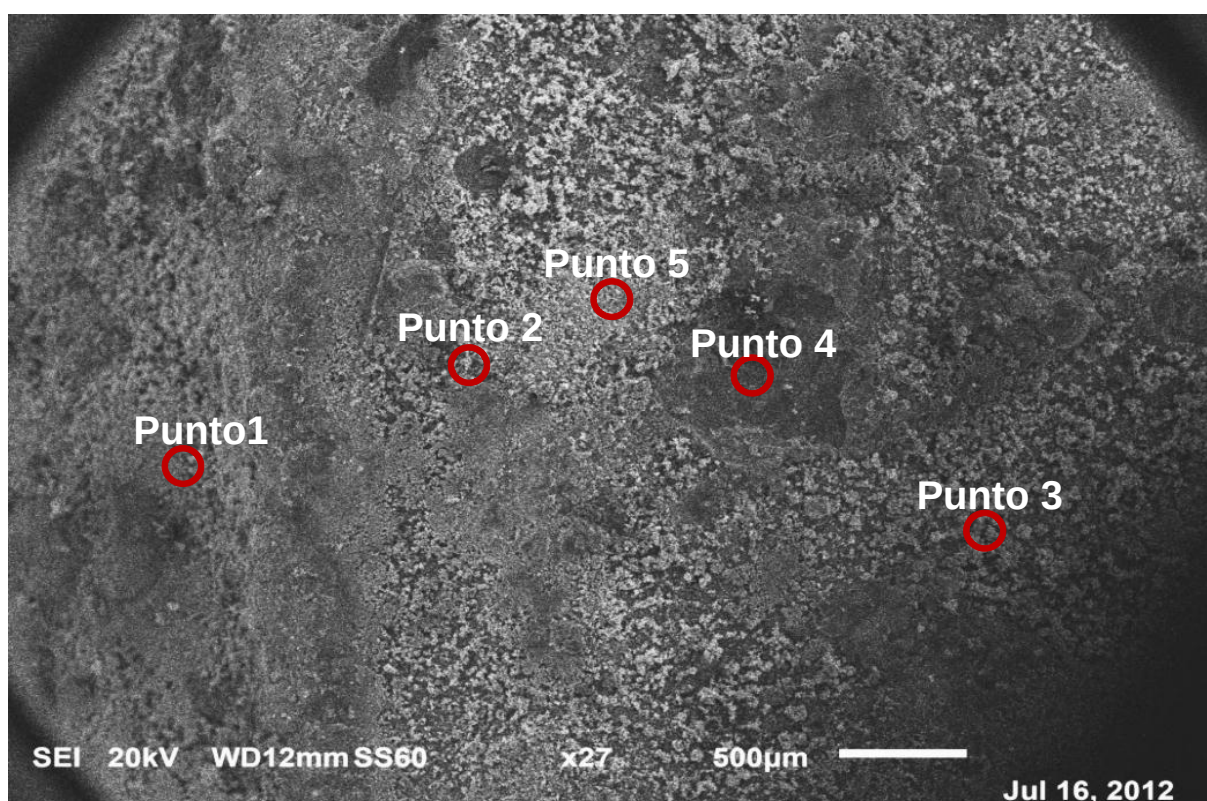


Figura 46.-Muestra la apariencia superficial longitudinal después de 220 días con protección catódica e inmerso en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso

La Tabla 6 presenta la composición química determinada por análisis químico puntual en las zonas aleatorias señaladas en la Figura 46.

Tabla 6.- Composición química de la muestra P4 protegidas catódicamente e inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% después de 220 días con protección.

Elemento	% peso Punto1	% peso Punto 2	% peso Punto 3	% peso Punto 4	% peso Punto 5
C	-	0.34	-	1.86	24.79
Na	33.02	30.91	38.33	13.05	11.71
Cl	35.19	31.29	19.61	16.92	4.91
K	0.20	-	0.54	-	0.85
Mn	-	0.91	0.64	0.09	0.61
Fe	29.17	26.02	3.80	36.08	1.91
Zn	2.37	-	36.03	22	55.22

Con la finalidad de obtener un análisis de la superficie de la muestra P4, la muestra se observó de manera transversal y se obtuvo un análisis puntual como muestra la Figura 47.

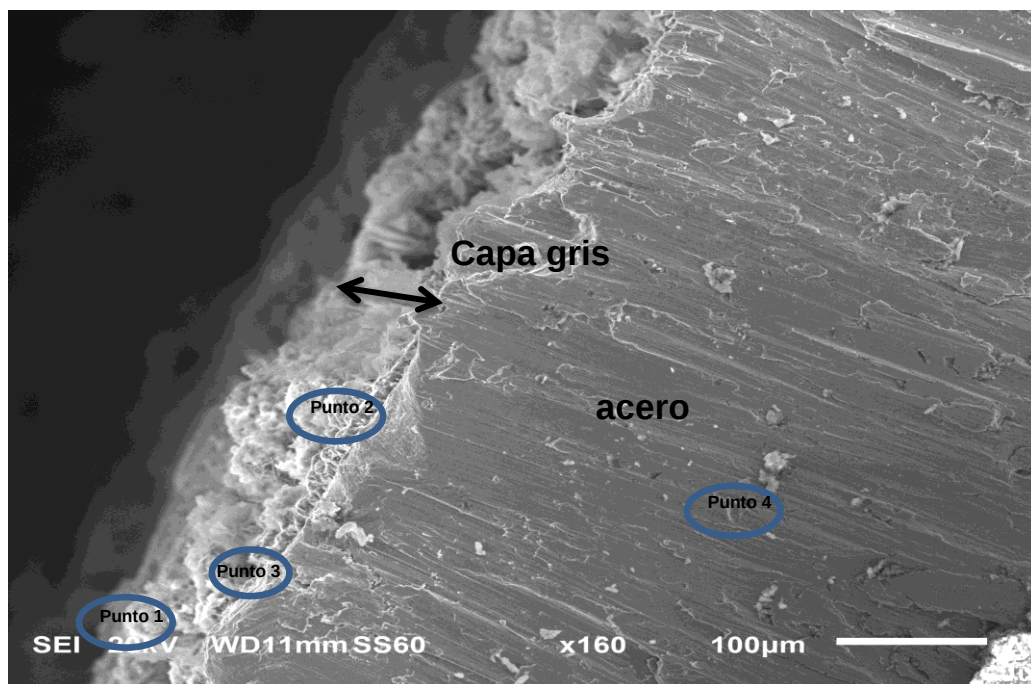


Figura 47.- Muestra el análisis transversal de la muestra P4 después de 220 días con protección catódica e inmerso en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso

Los resultados obtenidos en las mediciones descritas en la Figura 47, se reportan en la Tabla 7.

Tabla 7.- Composición química puntual de la muestra P4 protegida e inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso después de 220 días con protección.

Elemento	% peso Punto 1	% peso Punto 2	% peso Punto 3	% peso Punto 4
C	2.73	2.41	2.27	2.66
O	36.50	41.18	2.72	0.29
Na	17.72	20.67	4.37	-
Cl	16.19	15.23	3.08	0.01
Mn	0.27	0.90	0.46	0.71
Fe	6.90	1.89	72.19	96.3
Zn	19.67	17.66	14.92	-

4.2 Muestras de acero de refuerzo embebido en concreto inmerso en agua de mar.

4.2.1 Potenciales de corrosión y protección

Durante los primeros 7 días de monitoreo, en las tres probetas: N1-N3 de acuerdo con la norma ASTM C876 [25] estas presentaban corrosión, los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) obtenidos el día 7 se reportan en la Tabla 8. Estos valores indican la presencia de corrosión en el acero.

Tabla 8.- Potenciales de corrosión de las probetas.

E_{corr} (mV) vs electrodo saturado de calomel (ECS)		
N1	N2	N3
-417	-418	-410

Después de este período, se realizó la conexión del sistema de protección catódica (PC) en las probetas N1 y N2, obteniendo de manera inmediata un desplazamiento del potencial en dirección negativa mayor a 300 mV [17]. Esto puede verse en los valores de potencial mostrados en la Tabla 9.

Tabla 9.- Potenciales de protección ($E_{\text{protección}}$).

E (mV) vs electrodo saturado de calomel (ECS)		
N1 (E_{prot})	N2 (E_{prot})	N3 (E_{corr})
-1035	-1025	-499

De acuerdo con la recomendación de Ávila y Genescá [17] el ánodo polarizó de manera adecuada al acero. El potencial de protección ($E_{\text{protección}}$) durante todo el monitoreo fué en promedio de -1050 mV vs electrodo de calomel saturado (ESC) o -986 mV vs electrodo de cobre saturado (Cu/CuSO_4), mientras el potencial de la probeta testigo o blanco (N3) indicaba la presencia de corrosión. Figura 48.

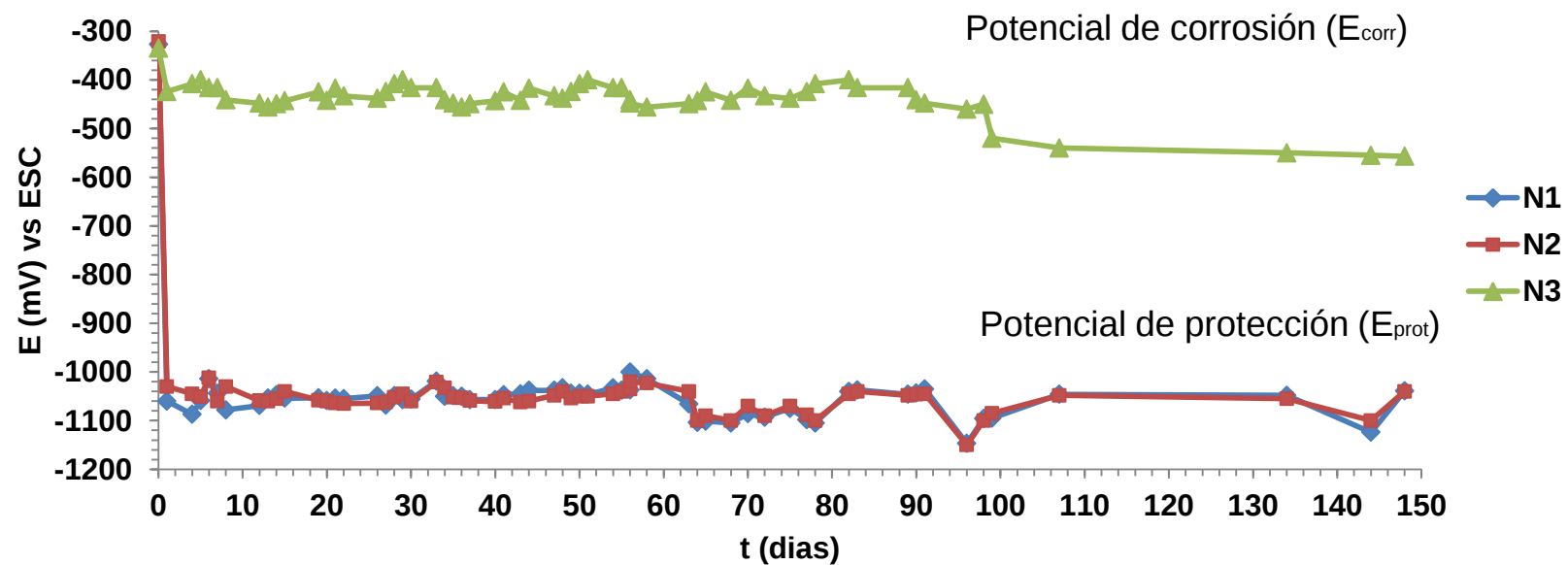


Figura 48.-Muestra el registro del monitoreo de potenciales de corrosión (E_{corr}) y de protección (E_{prot})

4.2.2 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 10.

Tabla 10.- Potenciales de depolarización vs electrodo saturado de calomel (ECS) de las muestras N1 y N2.

Días	Probeta	E _{on} (mV vs ECS)	E _{inst off} (mV vs ECS)		E _{4 h} (mV vs ECS)		E _{24 h} (mV vs ECS)	
			I _{galvánica} (mA)	E _{ins off}	I _{galvánica} (mA)	E _{4h}	I _{galvánica} (mA)	E _{24 h}
41	N1	-1047	-1.36	-931	-6.2	-626	-8	-425
	N2	-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
61	N1	-1078	-1.4	-945	-5.2	-638	-6.21	-369
	N2	-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
122	N1	-1040	-1.5	-649	-4.0	-357	-5.1	-218
	N2	-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
145	N1	-1039	-1.65	-883	-5.2	-494	-5.9	-374
	N2	-1040	-1.64	-884	-5.3	-493	-5.8	-375

En todos los casos se cumplió con el criterio de los 100 mV establecido por la norma NACE [24].

4.2.3 Corriente galvánica

La densidad de corriente presentó tendencia a disminuir hasta 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 49) hasta alcanzar aproximadamente un valor constante de 0.08 mA/cm².

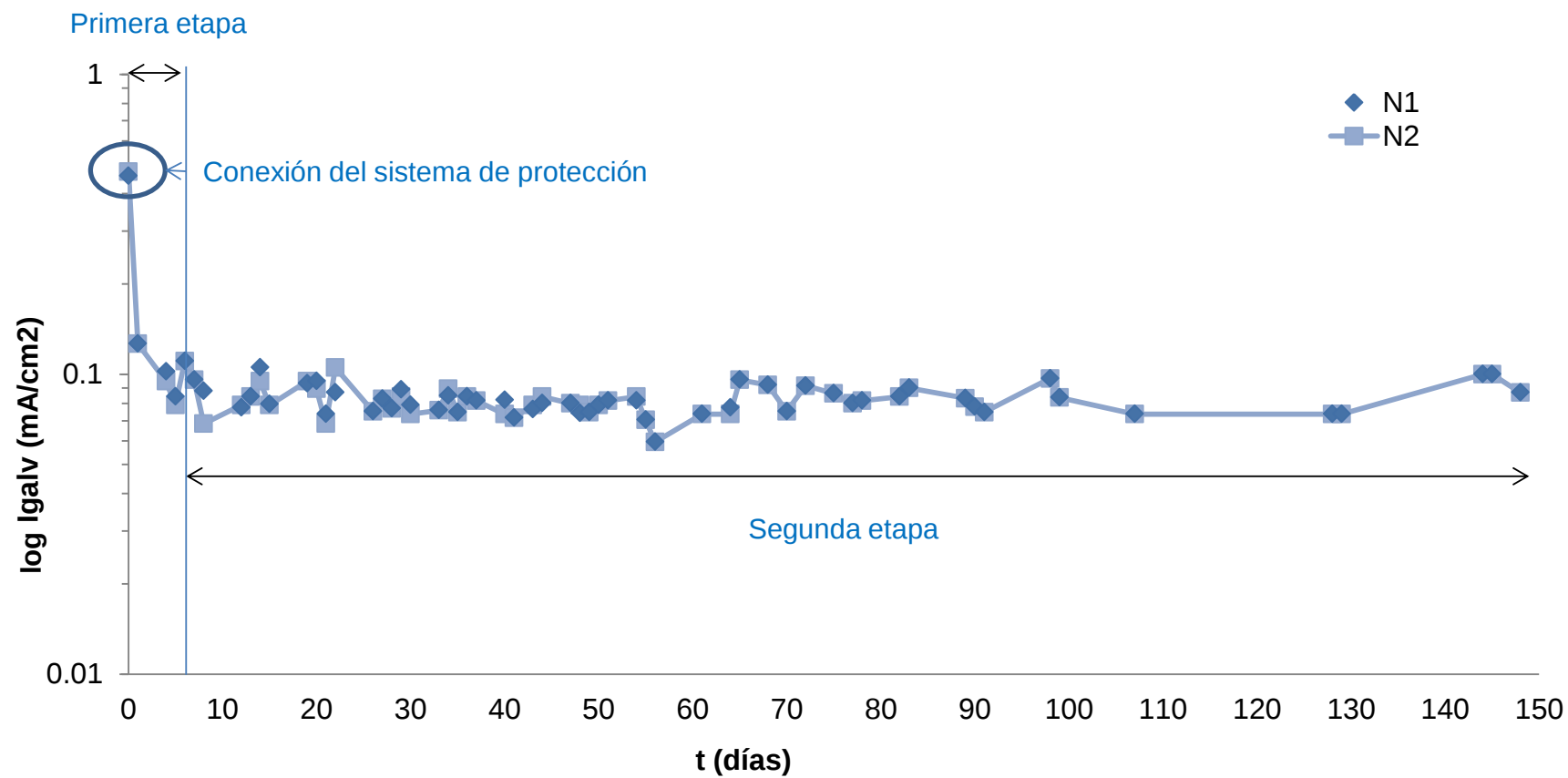


Figura 49.- Comportamiento de la corriente galvánica

4.2.4 Prueba potencioestática.

En la Figura 50, se observa que después de un tiempo de la aplicación del potencial catódico (-1100 mV vs ECS) la corriente se mantiene en un valor constante.

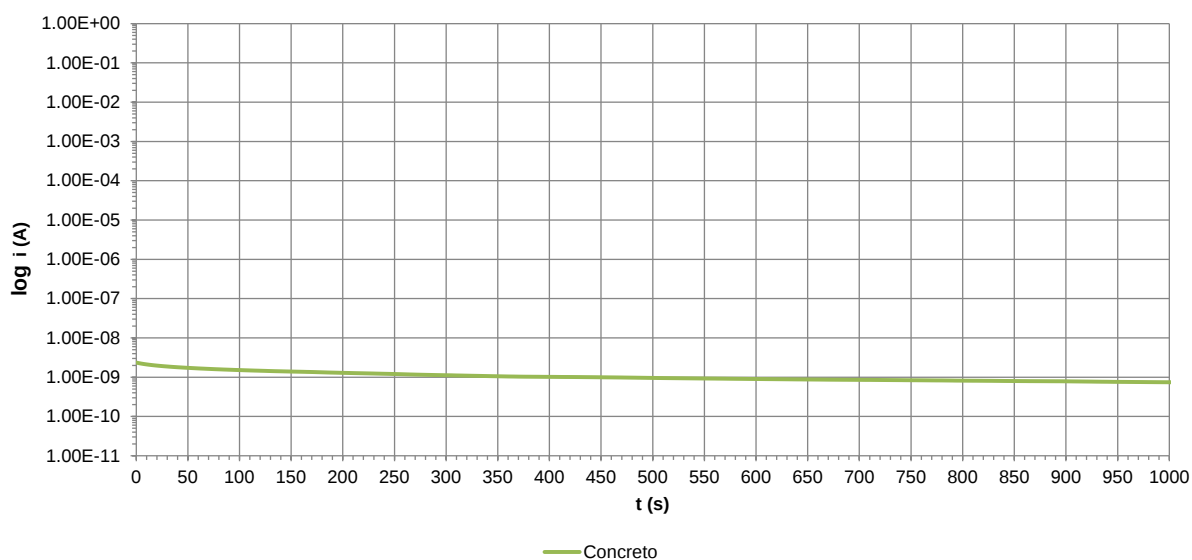


Figura 50.-Prueba potencioestática de acero de refuerzo embebido en concreto

En la Figura 51 se aprecia que después de 220 s la corriente se mantiene constante después de 60 s.

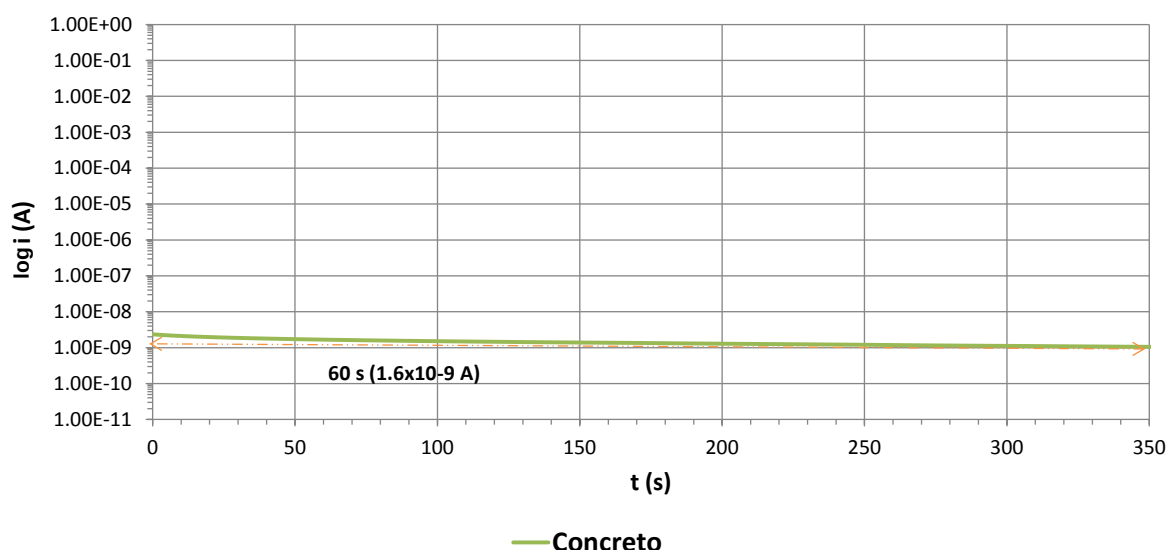


Figura 51.-Prueba potencioestática de acero de refuerzo embebido en concreto

4.2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Los ensayos de impedancia electroquímica se realizaron a diferentes tiempos:

- 1) Para la probeta N1 (con protección catódica) 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 la probeta testigo (N3), después de 148 días de permanecer inmerso en agua de mar se realizó una prueba de impedancia, con fines de comparación con la probeta protegida catódicamente.

Debido a la repetitividad del comportamiento entre las probetas N1 y N2 solo se muestran resultados de la probeta N1. Figuras 52-69.

Diagrama de Nyquist de N1 el primer día de inmersión

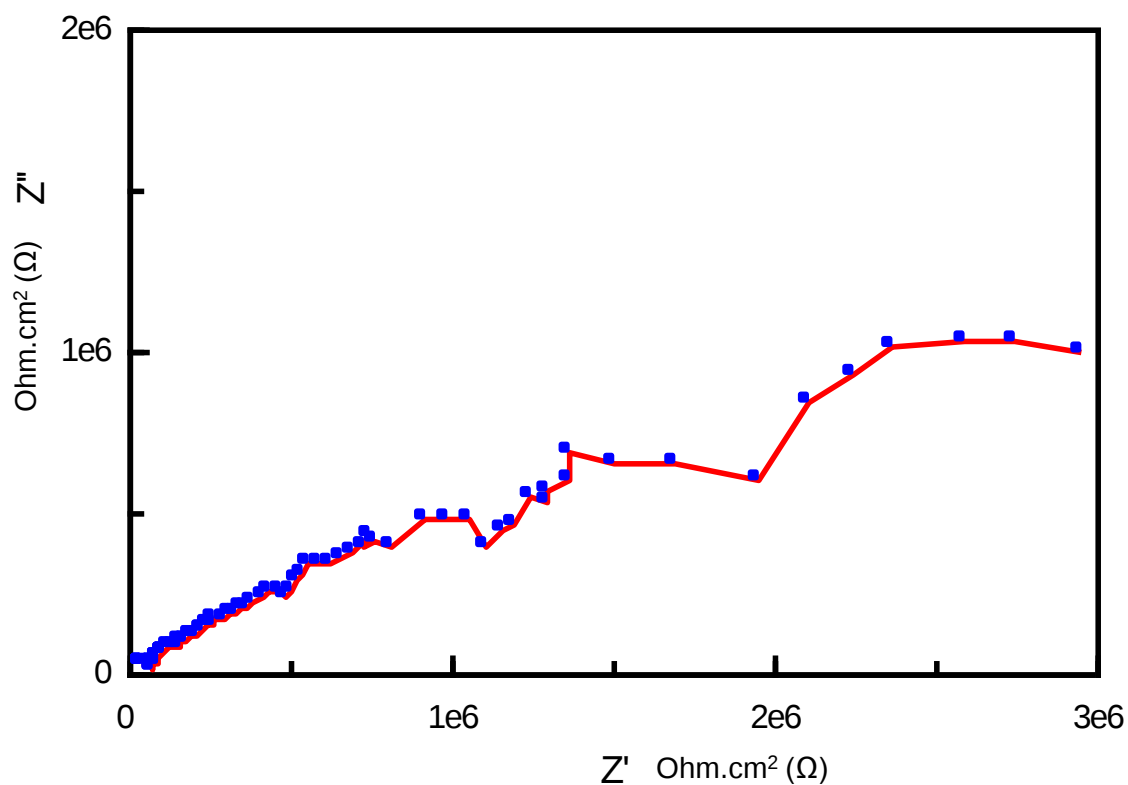


Figura 52.-Muestra el diagrama de Nyquist de N1 sin protección catódica el día 1 de inmersión en agua de mar

E_{corr} : -327 mV vs ECS

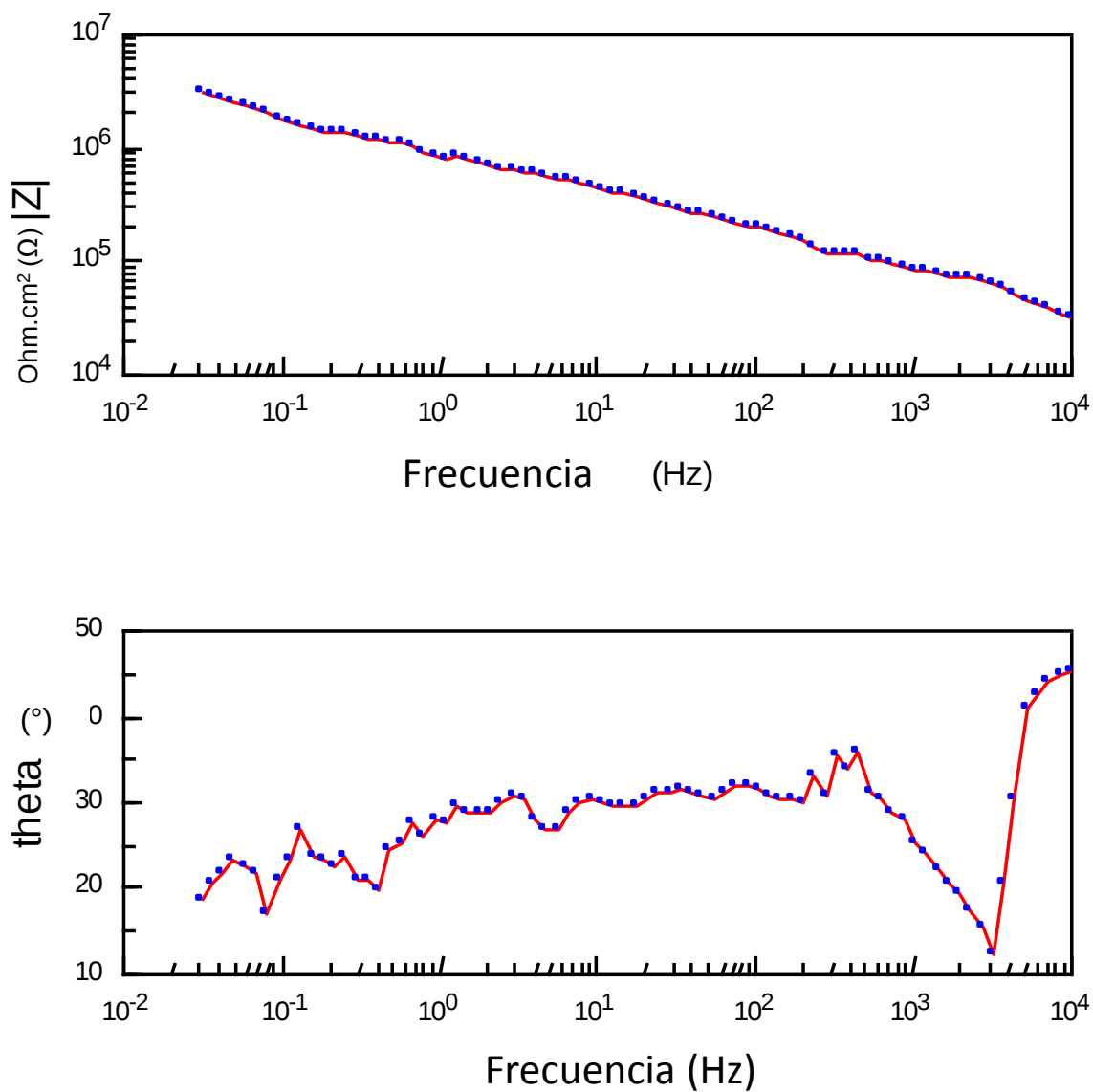


Figura 53.- Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N1 sin protección catódica el día 1 de inmersión en agua de mar

E_{corr} : -327 mV vs ECS

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

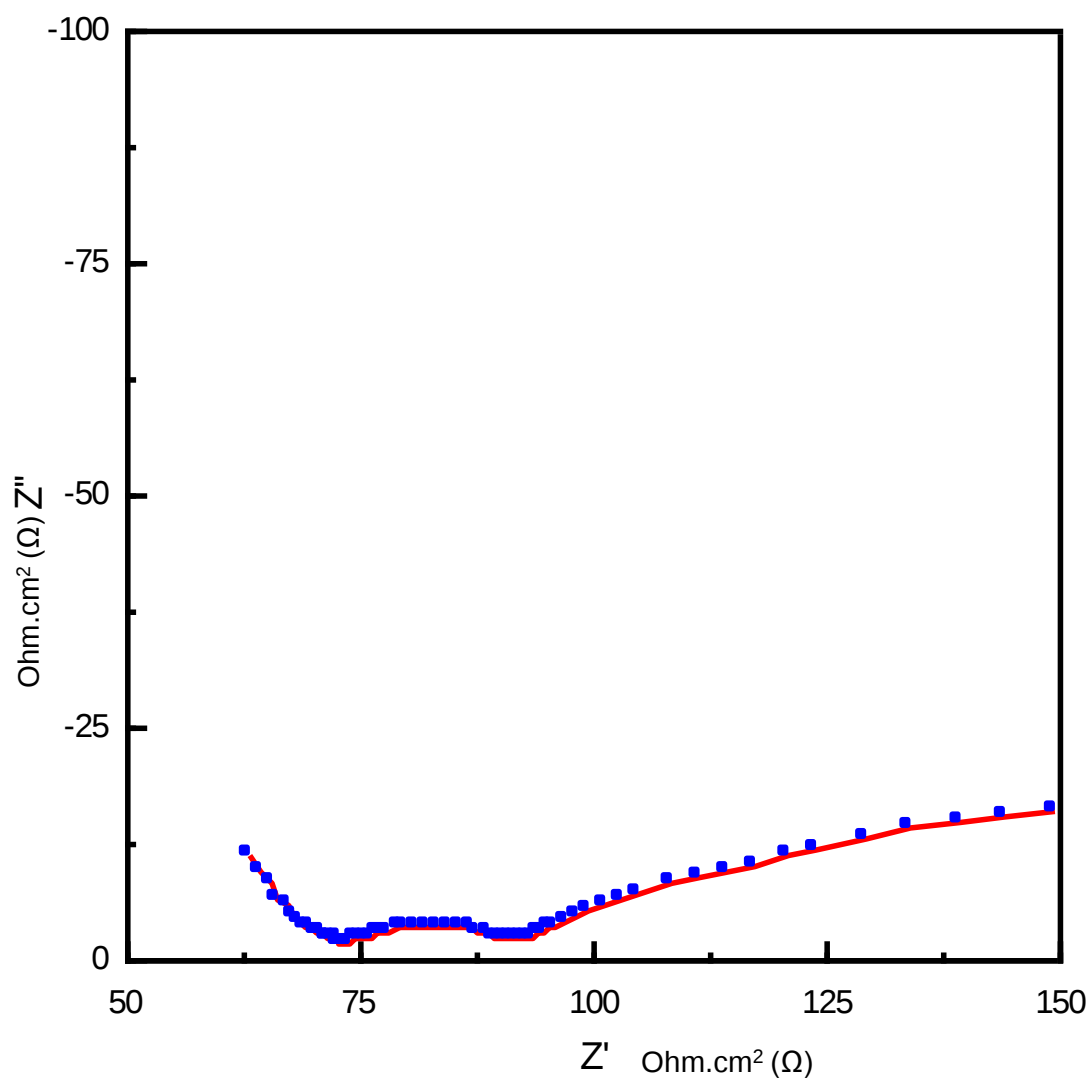


Figura 54.- Muestra el diagrama de Nyquist para N1 después de 144 días con PC (24 h de depolarización)

E_{corr} : -374 mV vs ECS

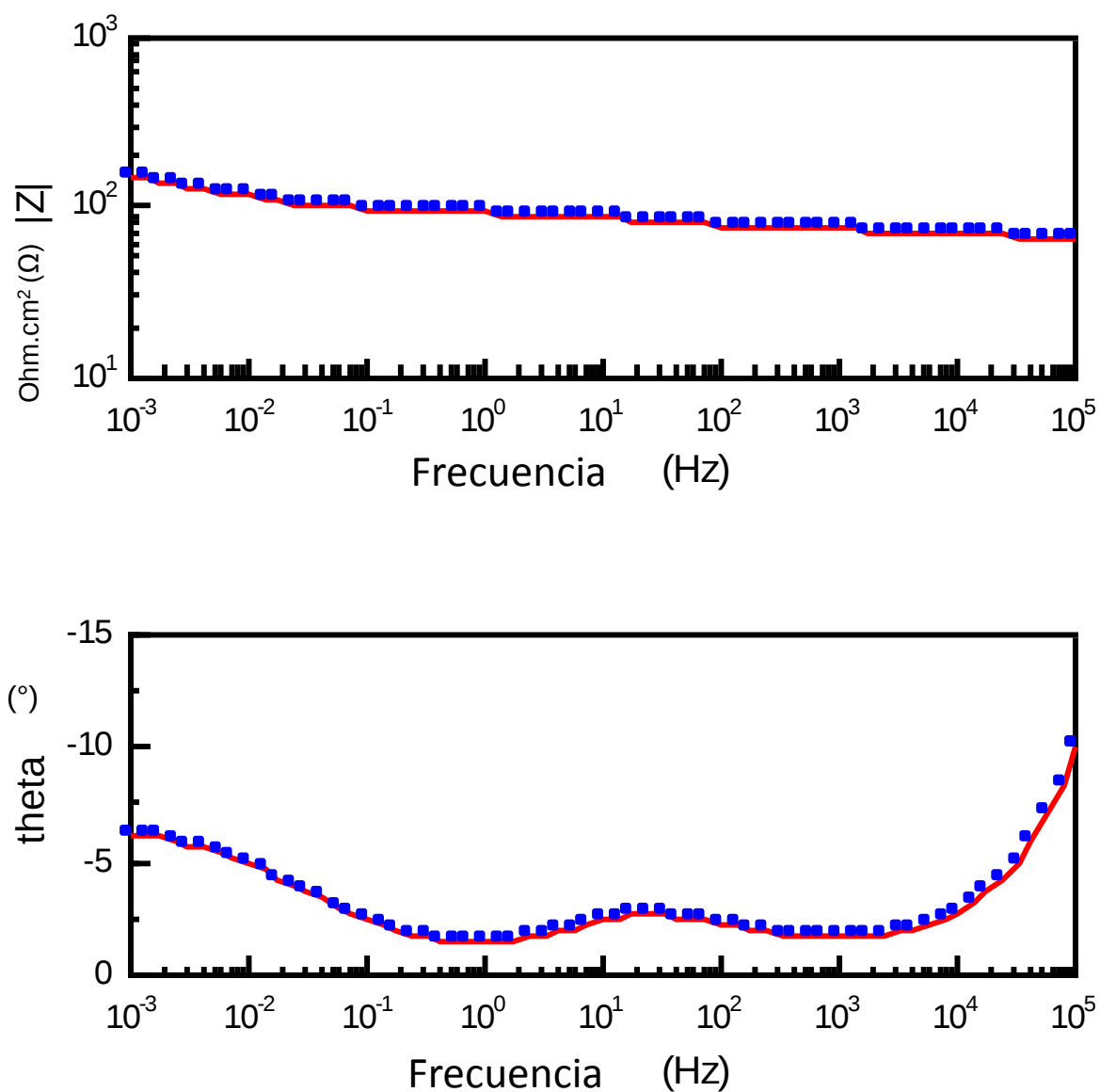


Figura 55.- Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N1 después de 144 días con PC (24 h de depolarización)

E_{corr} : -374 mV vs ECS

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

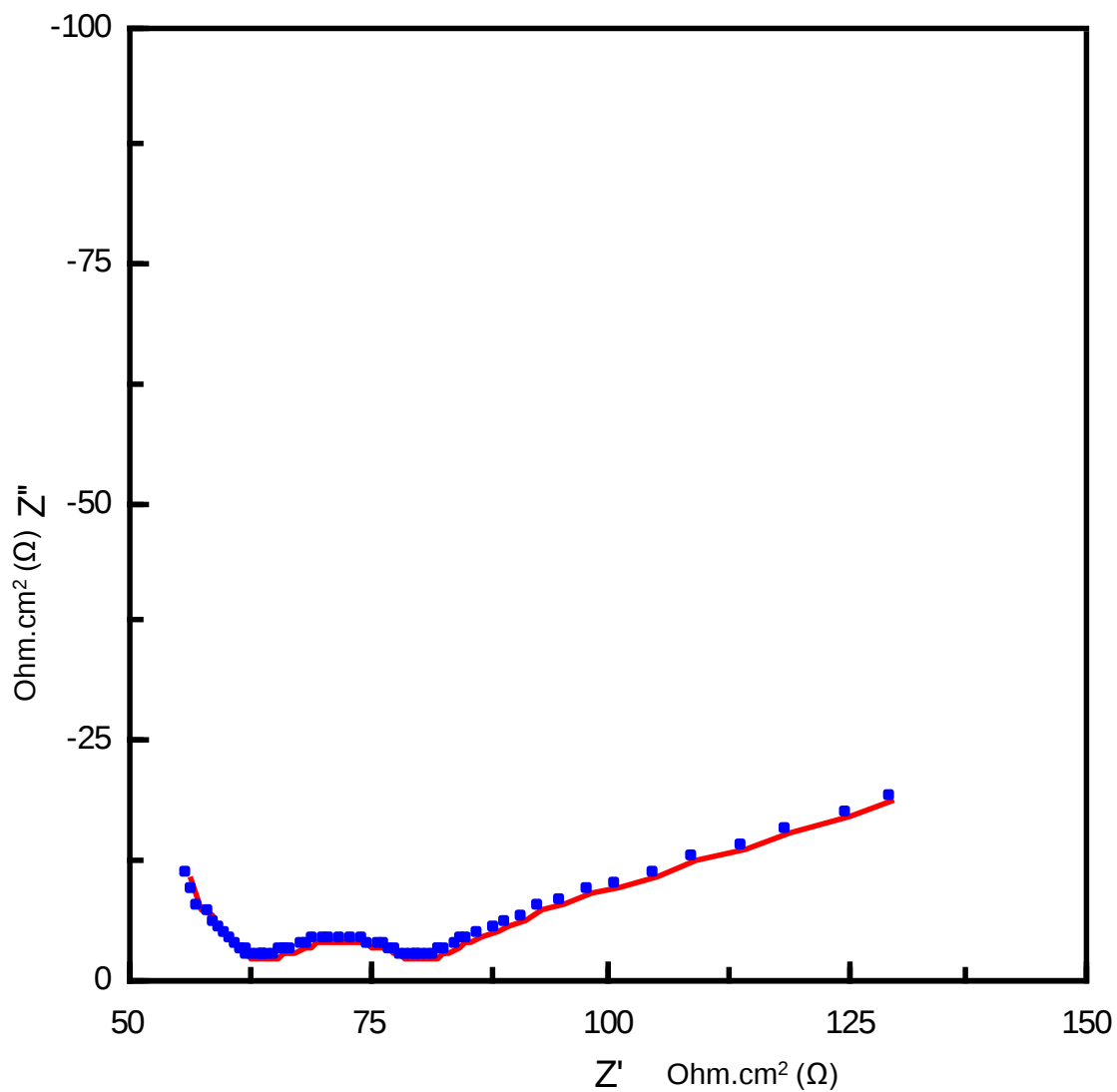


Figura 56.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días Con PC (4 h de depolarización)

E_{corr} : -494 mV vs ECS

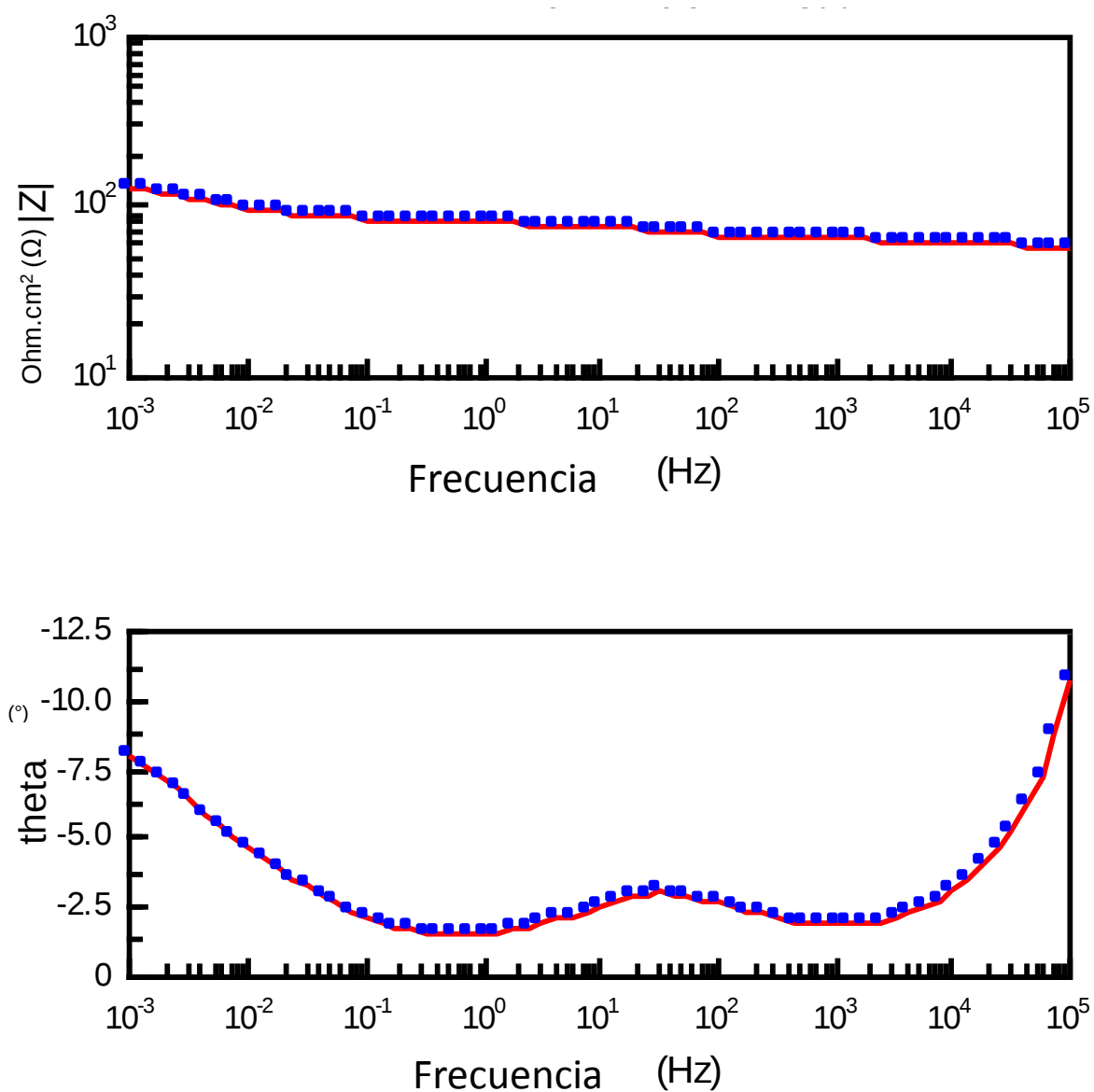


Figura 57.- Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N1 después de 148 días
Con PC (4 h de depolarización)

E_{corr} : -494 mV vs ECS

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

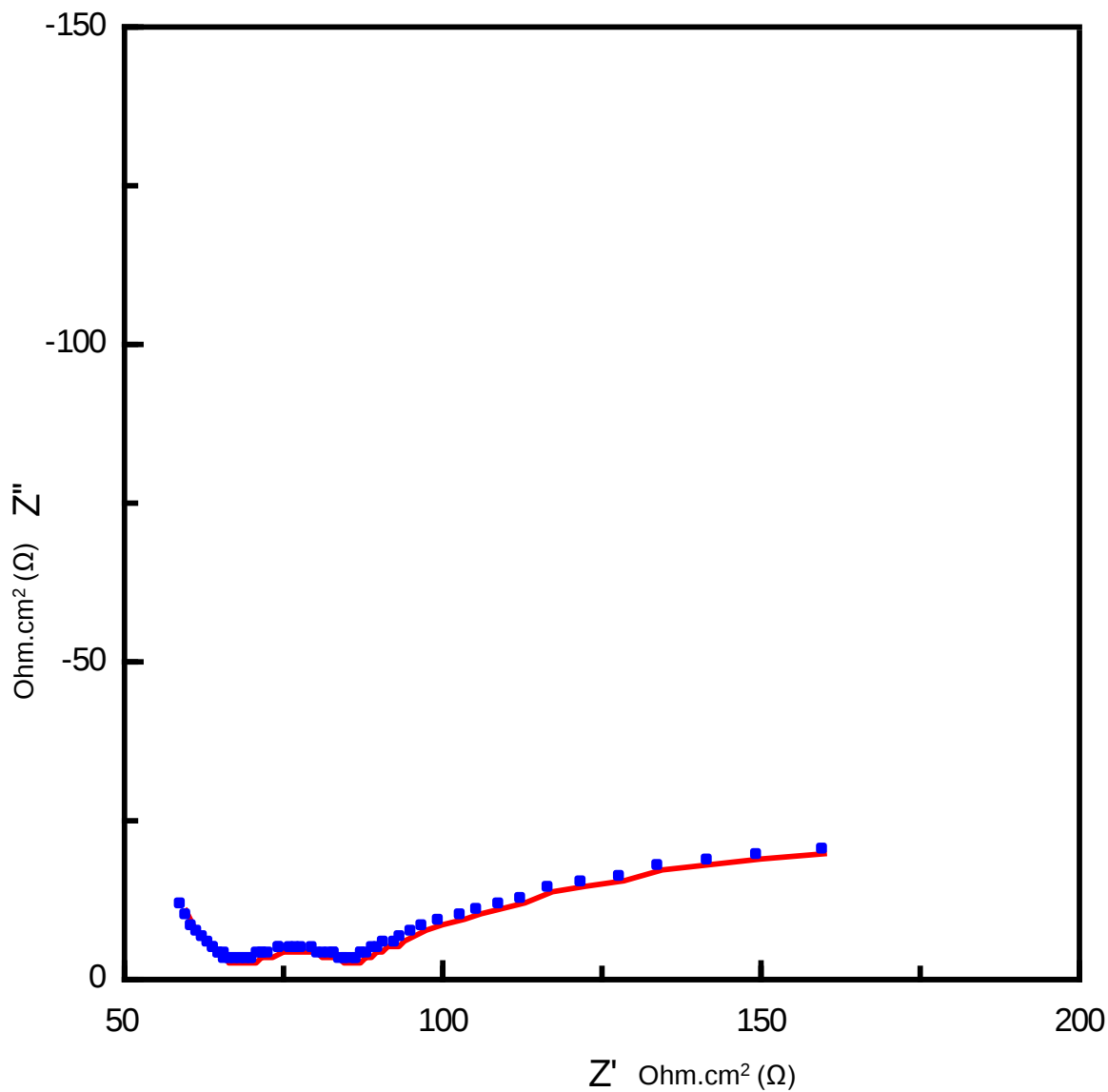


Figura 58.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (24 h de depolarización)

E_{corr} : -374 mV vs ECS

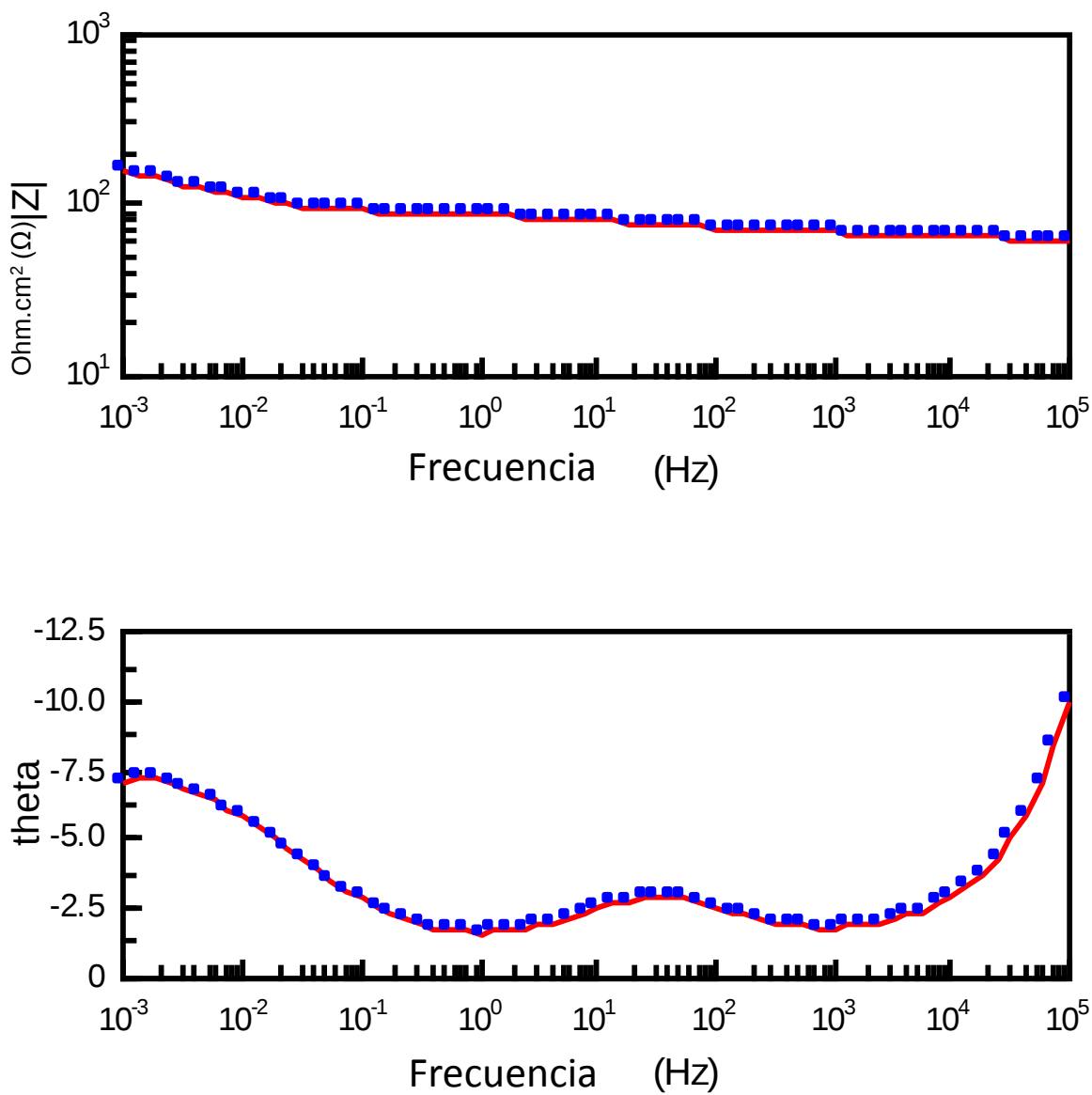


Figura 59.- Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N1 después de 148 días con PC (24 h de depolarización)

E_{corr} : -374 mV vs ECS

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

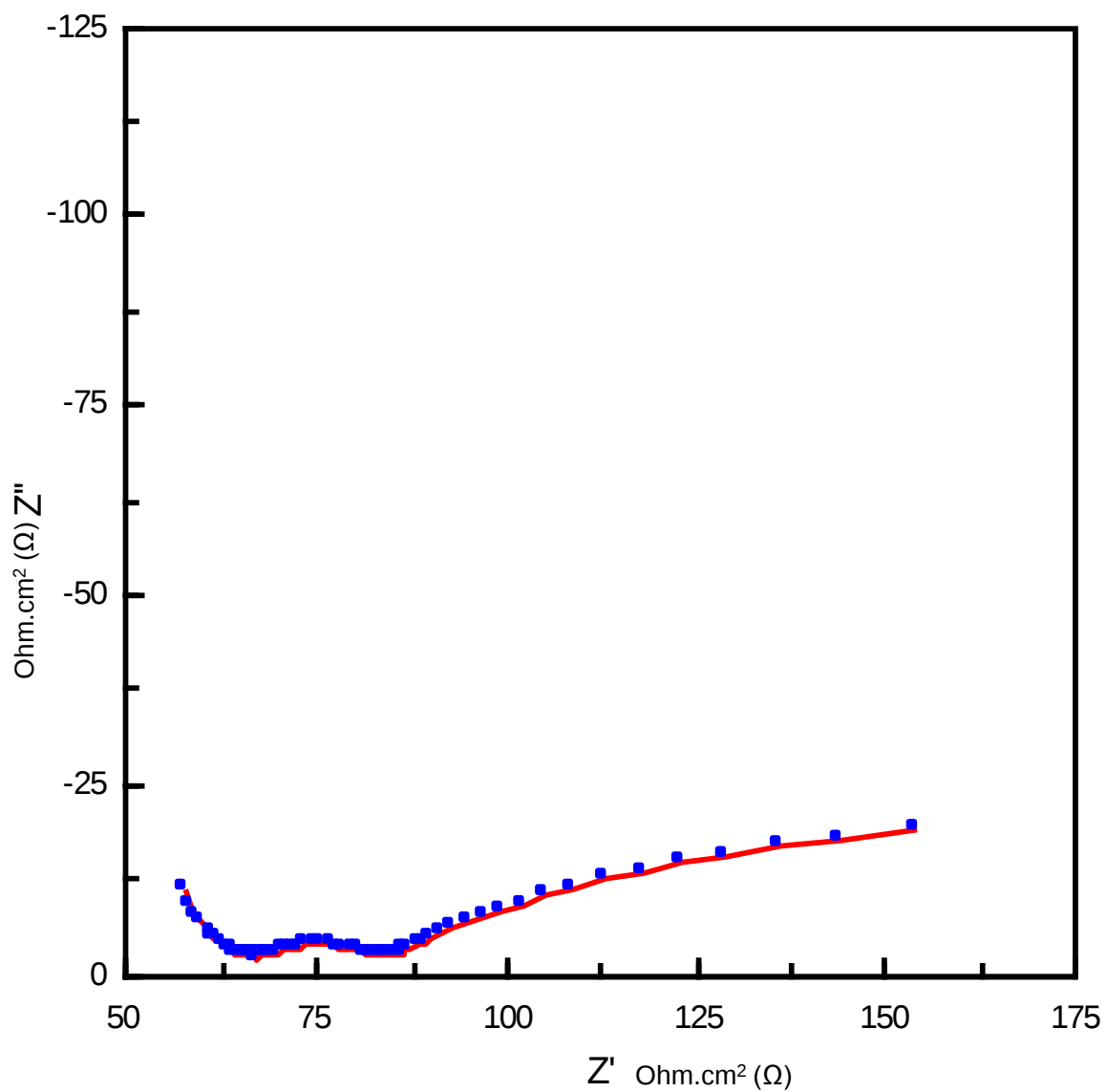


Figura 60.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (48 h de depolarización)

E_{corr} : -403 mV vs ECS

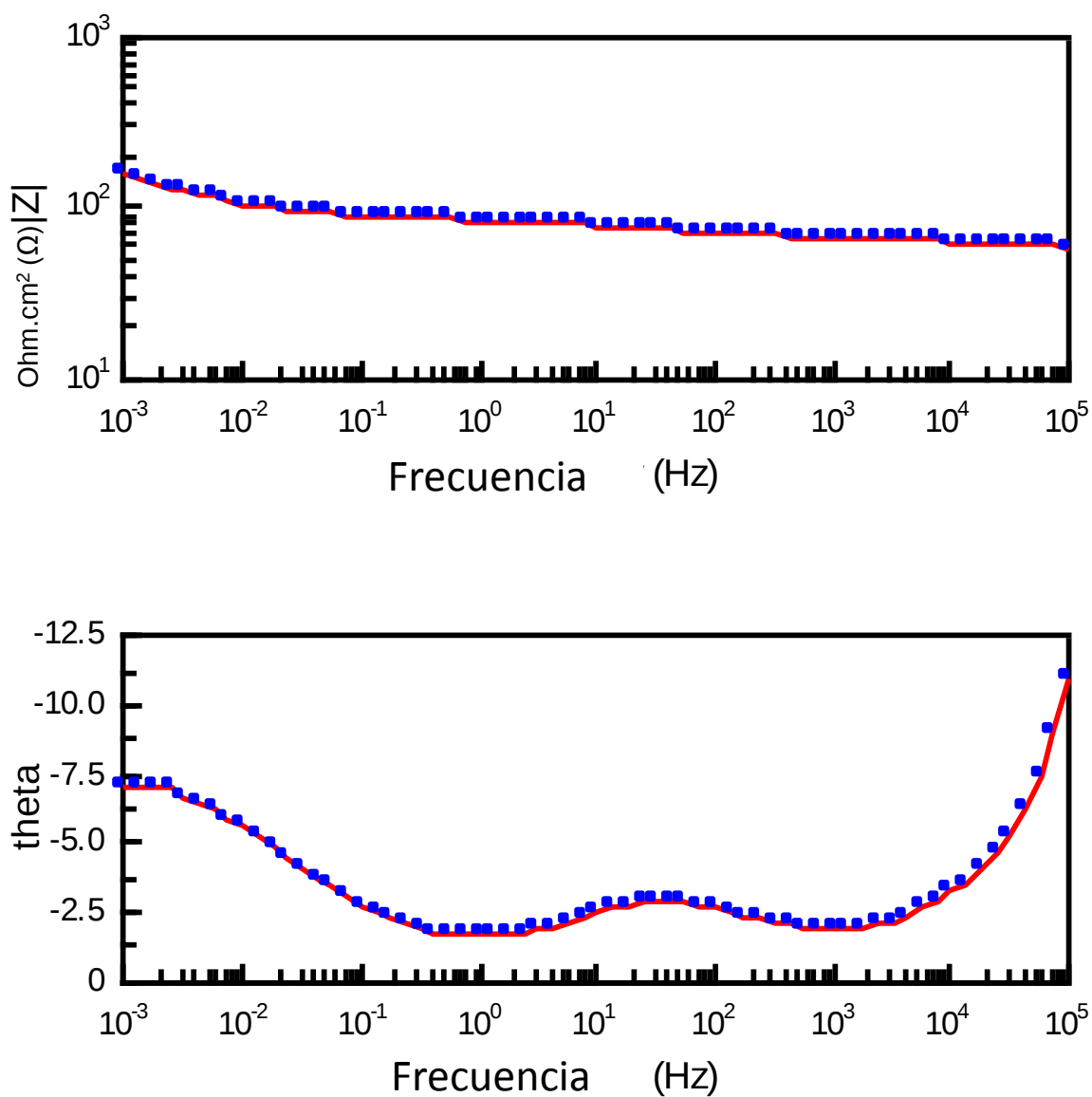


Figura 61.- Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N1 después de 148 días con PC (48 h de depolarización)

E_{corr} : -403 mV vs ECS

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

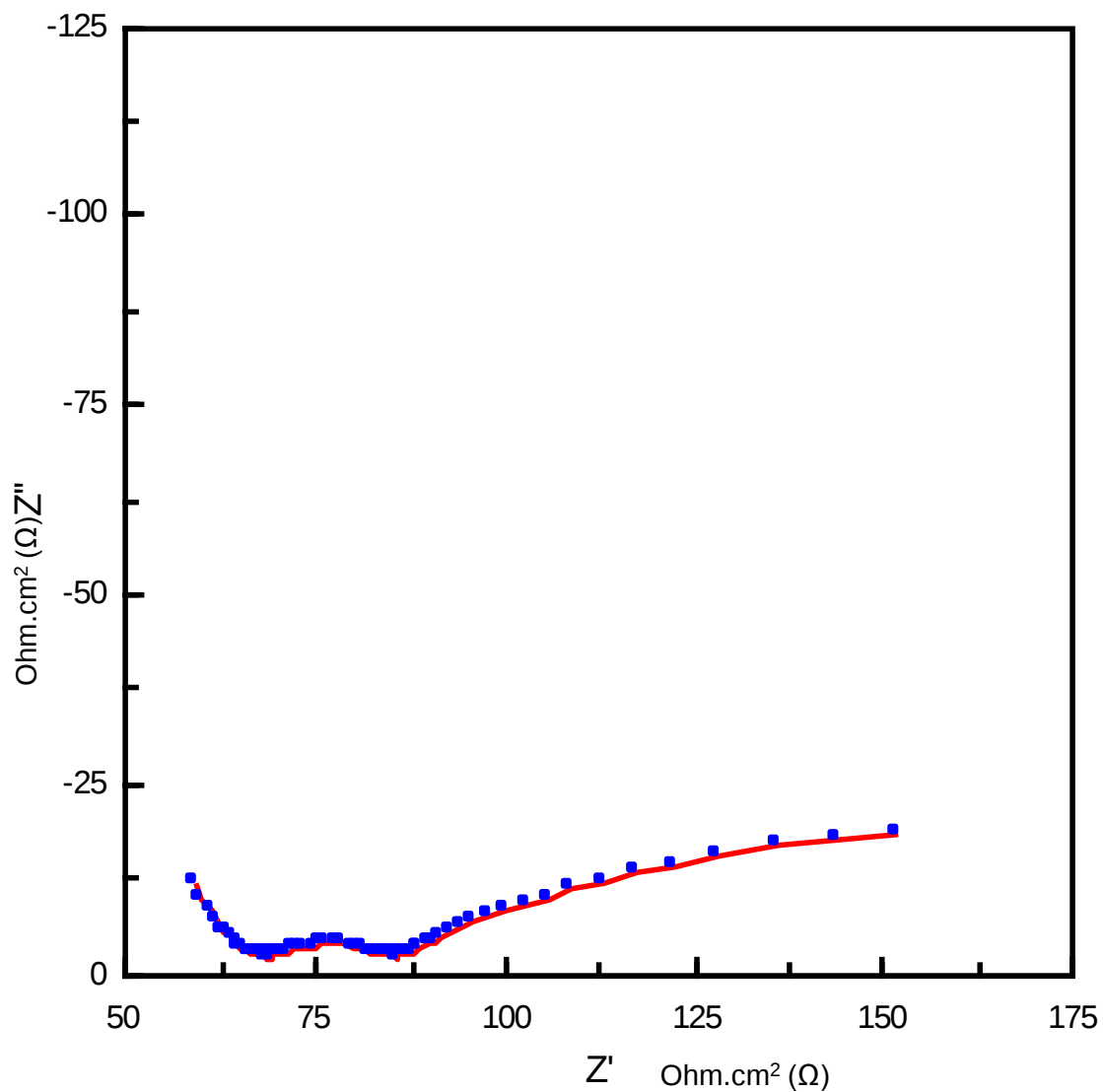


Figura 62.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 148 días con PC (72 h de depolarización)

E_{corr} : -417 mV vs ECS

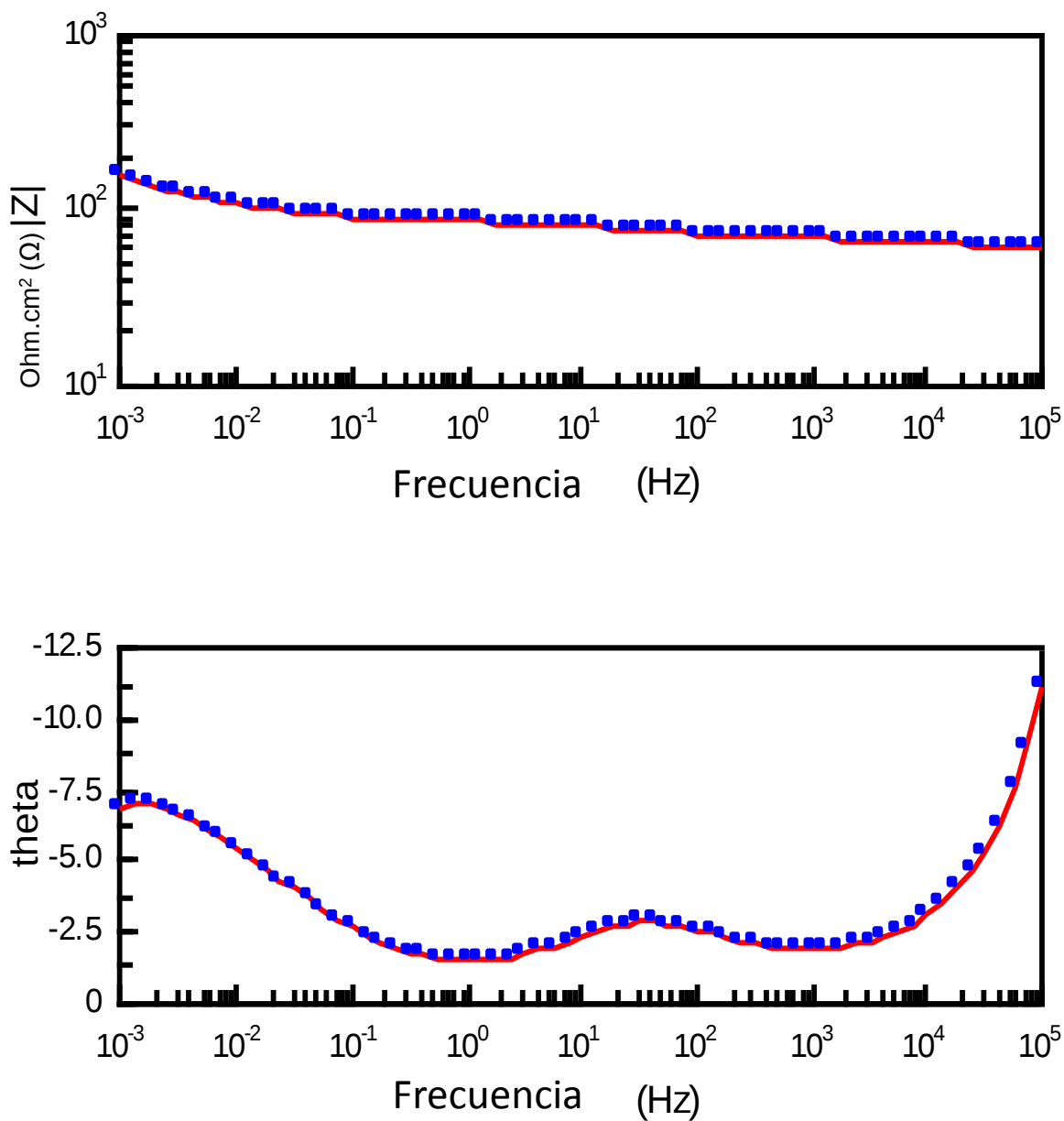


Figura 63.- Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N1 después de 148 días con PC (72 h de depolarización)

E_{corr} : -417 mV vs ECS

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

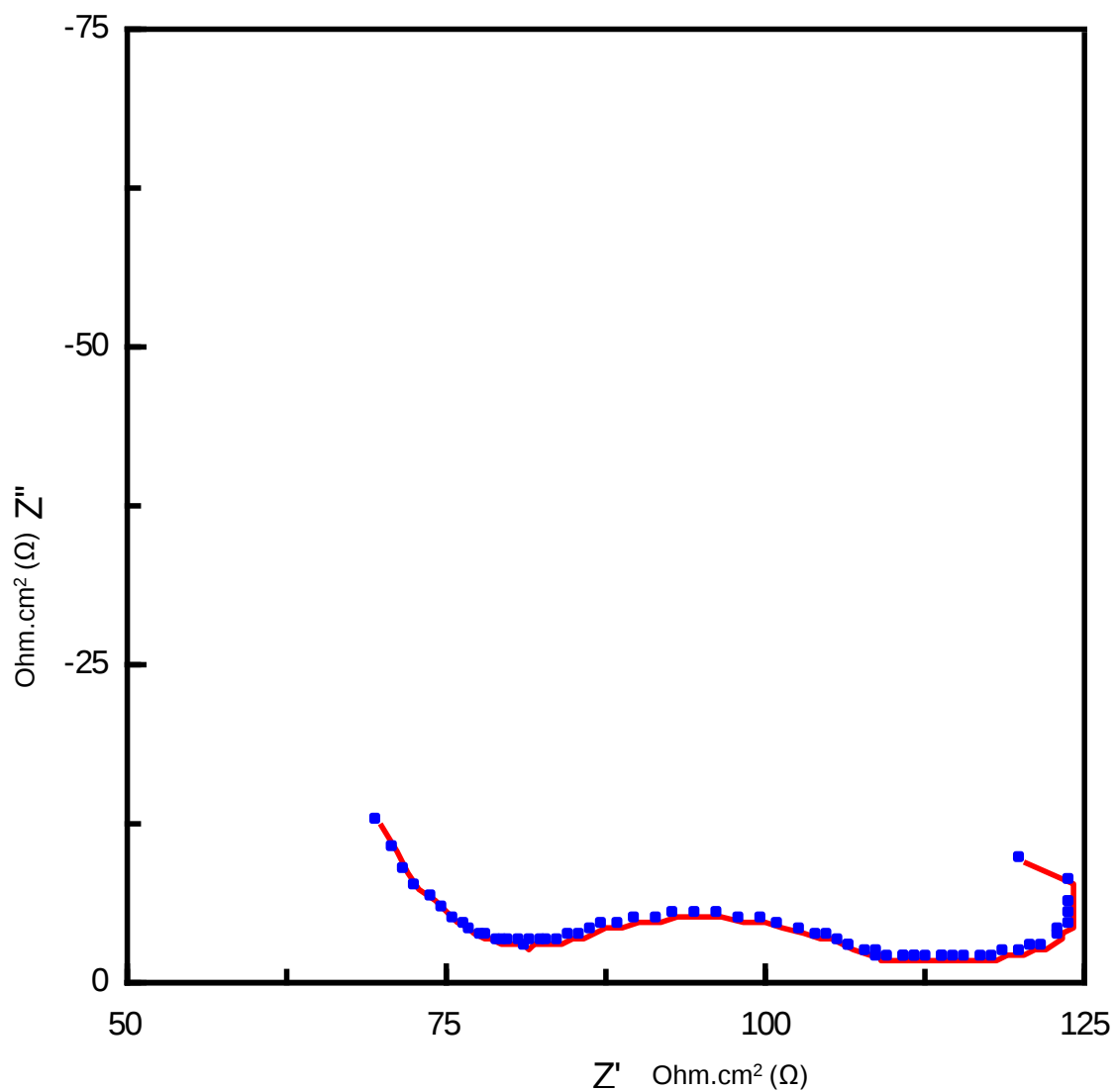


Figura 64.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 162 días con PC (0.05 h de depolarización)

E_{corr} : - 870 mV vs ECS

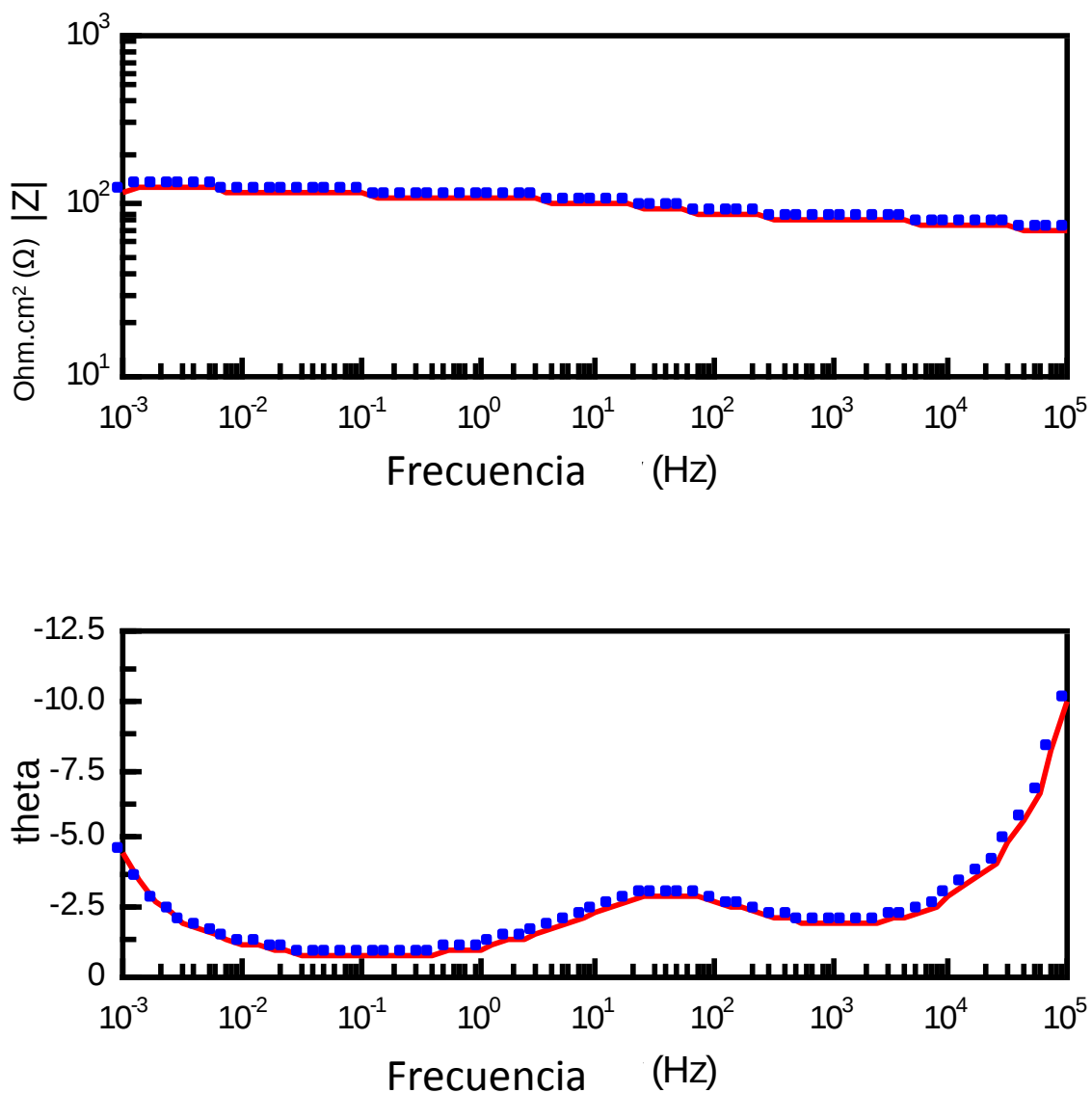


Figura 65.- Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N1 después de 162 días con PC (0.05 h de depolarización)

E_{corr} : -870 mV vs ECS

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

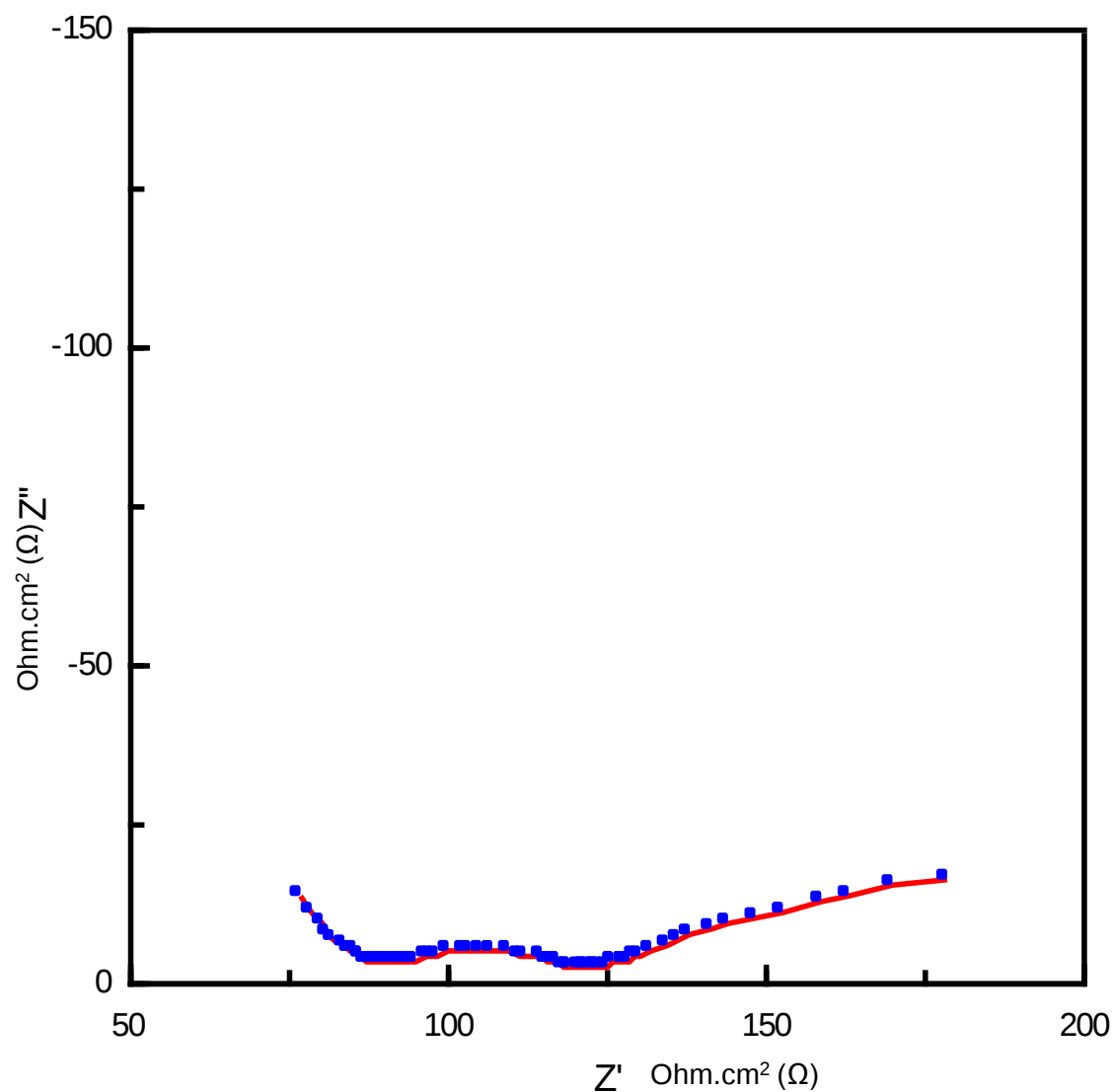


Figura 66.- Muestra el diagrama de Nyquist de N1 después de 162 días con PC (24 h de depolarización)

E_{corr} : -401 mV vs ECS

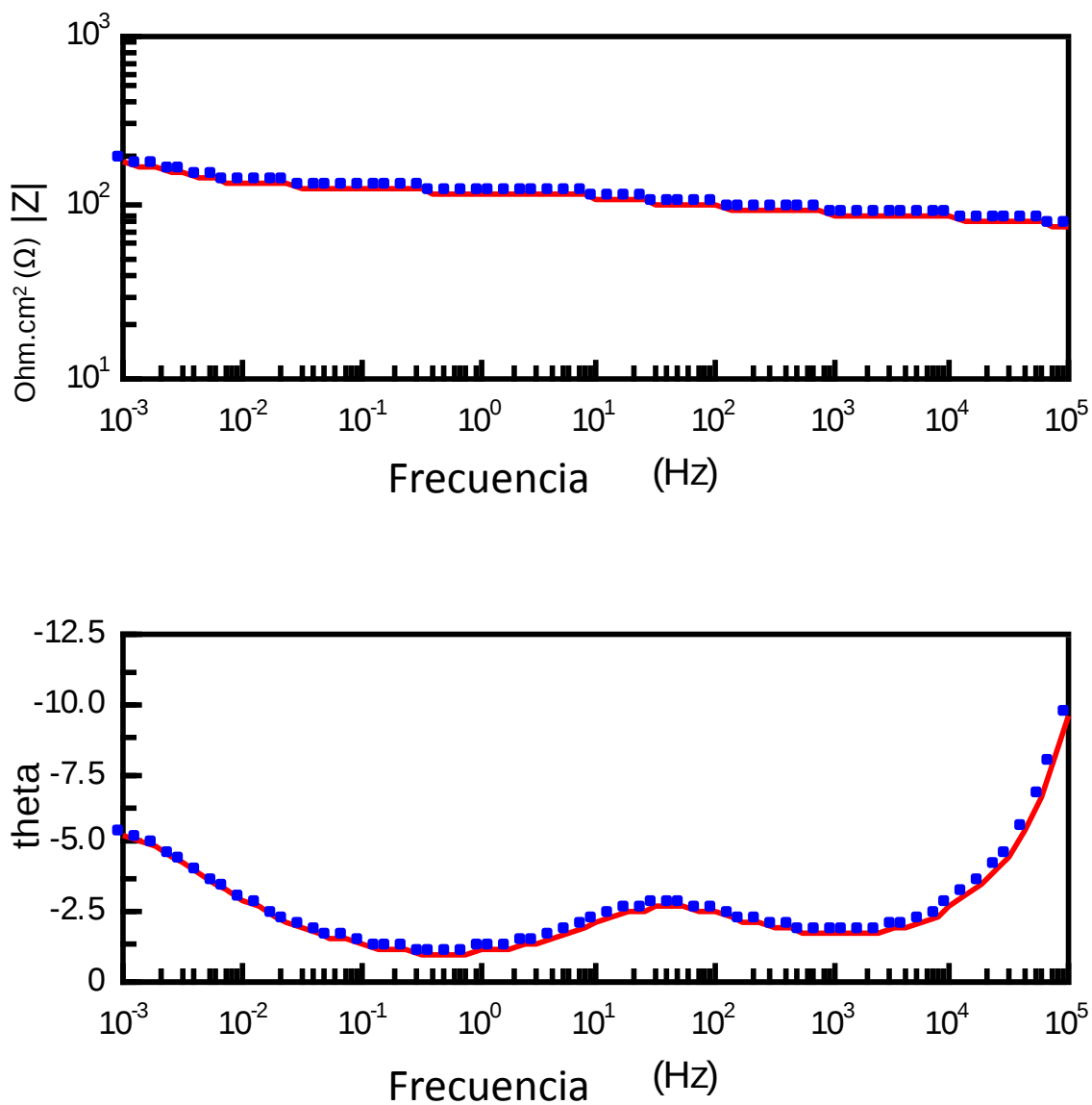


Figura 67.- Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N1 después de 162 días con PC (24 h de depolarización)

$E_{\text{corr}}: -401 \text{ mV vs ECS}$

Diagrama de Nyquist de N3 después de 148 días de permanecer inmerso en agua de mar (probeta testigo)

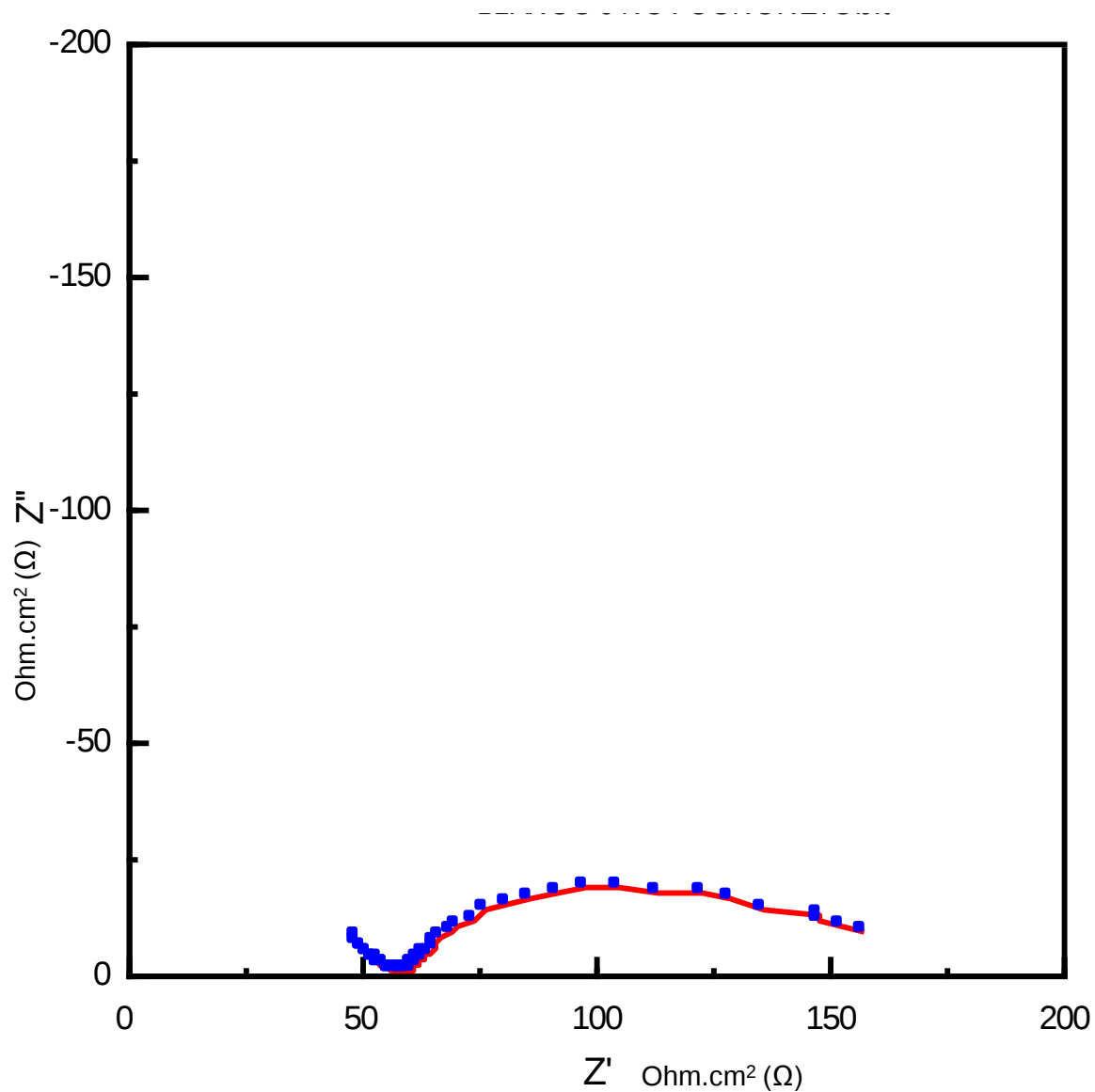


Figura 68.- Muestra el diagrama de Nyquist de N3 después de 162 días de inmersión

E_{corr} : -538 mV vs ECS

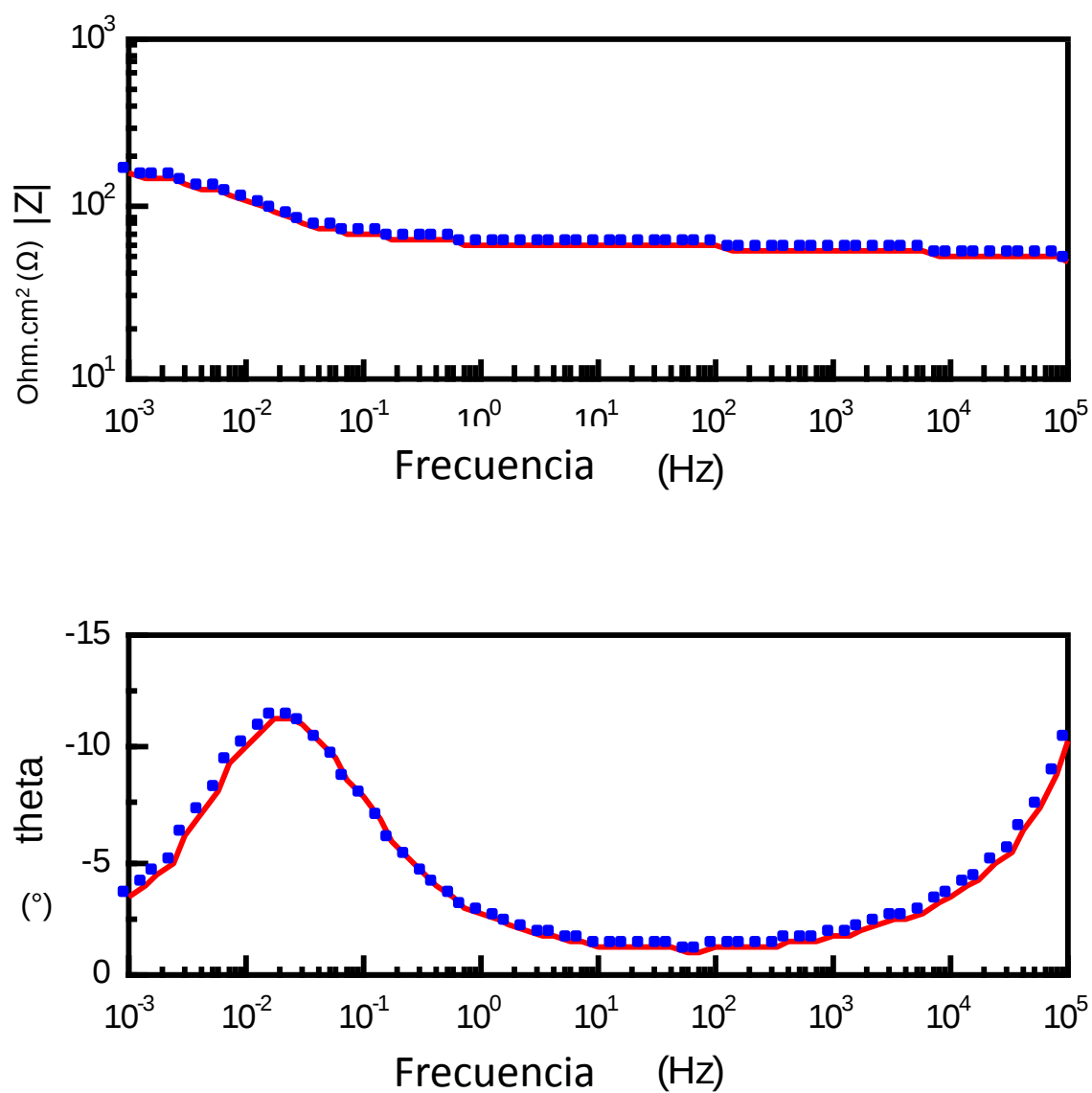


Figura 69.- Muestra el diagrama de Bode y Bode-fase de N3 después de 162 días de inmersión

E_{corr} : -538 mV vs ECS

De los resultados de impedancia electroquímica, mostrados en las Figuras 52 a 69, se obtuvieron parámetros electroquímicos reportados en la Tabla 11.

Tabla 11.- Parámetros obtenidos a partir de semicírculos a bajas frecuencias, mostrados en las figuras de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

Probeta	Condición	Tiempo de dep. (h)	R_{ct} (ohms.cm ²)	C_{dl} (Faradios)	Constante de tiempo (s)	E_{corr} (mV vs ECS)
N1	Día 1 de inmersión y sin PC	Sin PC	$1.45 \cdot 10^6$	$2.59 \cdot 10^{-6}$	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

4.2.6 Análisis de composición química de la superficie del acero y cambios superficiales.

4.2.6.1 Cambios superficiales del acero

A partir de las muestras de acero extraídas de las probetas N1 y N3 se realizó el análisis de difracción de rayos X, este 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 70.



Figura 70.- 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 71.

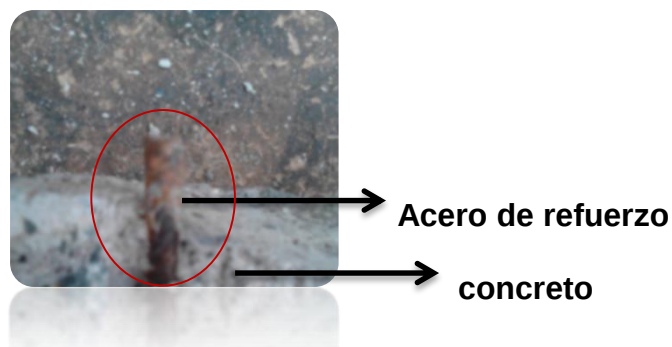


Figura 71.- Apariencia del acero extraído de la probeta N3 (sin protección catódica)

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 72.



Figura 72.- 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 C3 (probeta testigo), al momento de retirar el acero del concreto se observó una superficie café-rojiza, que después del análisis cambio a color blanco.

4.2.6.2 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 73.

Los resultados de composición química obtenidos para la probeta N3 (sin protección catódica) después de 178 días de inmersión, se muestra en la Figura 74.

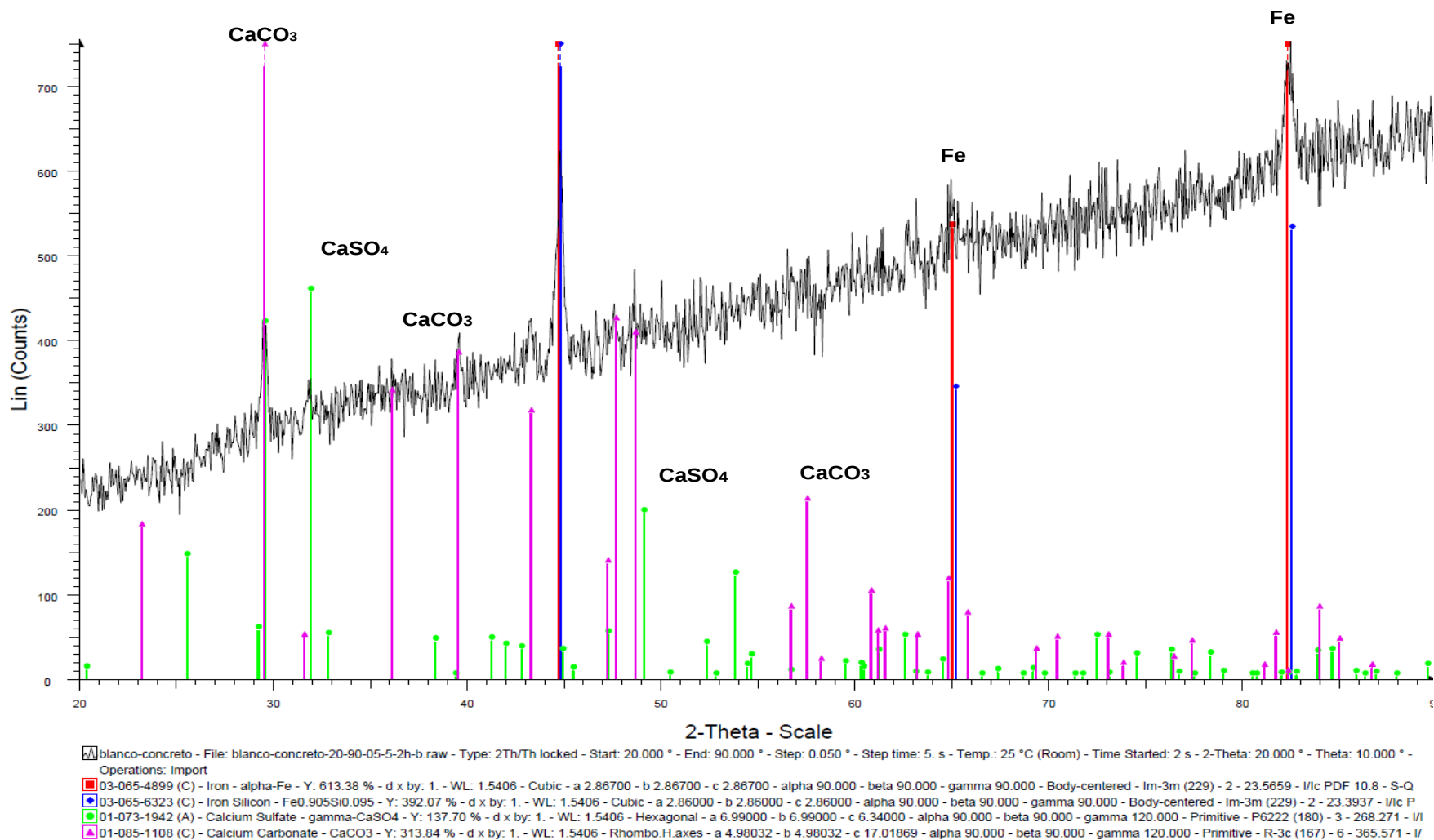


Figura 74.- Difractograma de la muestra N3 (sin protección catódica) después de 178 días de inmersión en agua de mar

El análisis de DRX se realizó 1 día después a la extracción de las muestras y con ayuda de un mazo se extrajo el acero embebido en el concreto minutos antes de realizar el análisis químico por Difracción de rayos X, para evitar la oxidación del acero o algún cambio en el producto formado en la superficie del acero, debido a la interacción con el ambiente.

5.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Muestras de acero inmersas en soluciones: agua de mar y cloruro de sodio al 3.5% en peso.

5.1.1 Potencial de corrosión (E_{corr}) y de protección ($E_{protección}$)

Los potenciales de corrosión de las varillas sin protección catódica inmersas en agua de mar y solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso B1 a B6, se mantuvieron alrededor de -825 mV vs electrodo saturado de cobre $\approx$ -750 mV vs ESC (Figura 33), valores que de acuerdo a criterios establecidos en la norma ASTM C876 [25] indican la presencia de corrosión. Los valores de potencial tan negativos, son asociados con las condiciones de exposición de las varillas; alta concentración de cloruros, presencia de agua y baja concentración de oxígeno [16].

El comportamiento del potencial de protección en ambos electrolitos fue similar, los valores de potencial inicialmente oscilaron cerca de -1075 mV vs vs Cu/CuSO₄ (1000 mV vs ESC) y después de 12 días se mantuvieron en -1100 mV vs vs Cu/CuSO₄ (-1025 mV vs ESC) como se observa en la Figura 34. Rousseau et al [44], obtuvieron valores similares en la protección de muestras de acero inmersas en agua de mar natural con ánodos galvánicos de zinc, -985 mV vs electrodo saturado de calomel (1.0 V vs Ag/AgCl). Todos los valores obtenidos de potencial de protección cumplen con valores reportados por Leeds et al [50] y Dae et al [42]. Leeds et al [50] reportan que el potencial de protección recomendado para proteger estructuras inmersas en condiciones anaerobias es de -785 a -1035 mV vs electrodo saturado de calomel (-800 a -1050 mV vs Ag/AgCl) y Kim et al [42] consideran que valores de -780 mV vs ESC son suficiente para mantener protegida una estructura de acero inmersa en agua de mar.

Con base en lo descrito anteriormente, el criterio de -850 mV [21,22] y recomendación de Ávila y Genescá (desplazamiento de 300 mV) [17] se considera que en todos los casos el sistema fue eficaz durante todo el tiempo de experimentación.

5.1.2 Potencial de depolarización

Observando todos los valores de potencial de depolarización reportados en la Tabla 4 y tomando en cuenta el criterio de los 100 mV [23], el sistema cumplió con el requisito. Sin embargo, aunque las varillas inmersas en la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso cumplen con el criterio de los 100 mV, los potenciales de depolarización fueron más positivos que los obtenidos en las varillas colocadas en agua de mar; este resultado se atribuye a la diferencia de composición química entre los electrolitos y al efecto de la aplicación de la protección catódica sobre la superficie metálica. El agua de mar está constituida principalmente por iones de cloro, sodio, magnesio, azufre, calcio, potasio [12,80,81], (ver la Tabla 12) mientras la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso únicamente de iones de sodio y cloro.

Tabla 12.- Concentración promedio de los iones y moléculas más abundantes en agua de mar limpia (35% de salinidad, densidad de 1.023 g.cm^{-3} a 25°C) [12].

concentración		
especie	mmol-1.kg-1	g.kg ⁻¹
Na ⁺	468.5	10.77
K ⁺	10.21	0.399
Mg ²⁺	53.08	1.290
Ca ²⁺	10.28	0.4121
Sr ²⁺	0.090	0.0079
Cl ⁻	545.9	19.35
Br ⁻	0.842	0.067
F ⁻	0.068	0.0013
HCO ₃ ⁻	2.30	0.140
SO ₄ ²⁻	28.23	2.712
B(OH) ₃	0.416	0.0257

Autores como Neville et al [46] y Luo et al [53] consideran una característica única de protección catódica (PC) en agua de mar, la formación de depósitos calcáreos sobre la superficie del metal. Este término ha sido utilizado para describir el magnesio y compuestos que contienen calcio por Solís et al [43], Akamine et al [45], Neville et al [46], Luo et al [53], Wolfson et al [52], Mohammad et al [54], Yang et al [55]. Dichos autores describen que el depósito calcáreo consiste de una delgada y uniforme capa interior rica en Mg; que se supone es hidróxido de magnesio y de una capa exterior más gruesa compuesta de carbonato de calcio [46,53].

Solís et al [43] y Wolfson et al [52] reportan que dichos productos surgen cuando la superficie del metal se polariza catódicamente, y que a la vez produce un incremento del valor de pH en la interfase metal/electrolito, disminuye la cinética de reacción de la disolución anódica, aumento de la cinética de reacción de reducción de oxígeno (aunque esto puede ser limitado por transporte de masa) e incremento de la cinética de la reacción de hidrógeno (si el potencial es lo suficientemente negativo).

Su presencia se considera favorable e importante para la efectividad del sistema de protección catódica, ya que reducen la densidad de corriente requerida para proteger la superficie del acero y actúan como una barrera física que protege la superficie [43,54,82].

5.1.3 Prueba potencioestática

Durante la prueba potencioestática, se observó que el descenso de corriente fue más acentuado en agua de mar junto con valores de corriente mayores comparados a los obtenidos en solución de NaCl al 3.5% en peso. La variación entre los tiempos requeridos para alcanzar un valor de corriente constante, se asocia con la diferencia de composición química entre los electrolitos, ver la Tabla 12 [12,80,81]. Mientras la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso únicamente de sodio y cloro.

A partir de las curvas potencioestáticas mostradas en la Figura 36 se calculó la carga eléctrica (Culombios) requerida para alcanzar un valor de corriente constante (Amperes) después de un tiempo (segundos) de aplicar el potencial catódico de -1070 mV vs ESC. Este valor de la carga eléctrica se obtuvo calculando el área bajo la curva, a partir de las curvas mostradas en la Figura 37. Para el caso de la muestra inmersa en

agua de mar, la carga se obtuvo de 0 a 220 s y para la muestra inmersa en solución de NaCl al 3.5% de 0 a 80 s, tiempos a los cuales la corriente se mantuvo en un valor constante de acuerdo a la Figura 37. El valor de carga eléctrica requerida para la muestra de acero inmerso en agua de mar es de 3.94 C (Culombios) mientras para el acero inmerso en solución de NaCl al 3.5% es de 0.028 C (Culombios).

De acuerdo a estos valores de carga, la muestra de acero inmersa en agua de mar requiere de mayor energía y tiempo de aplicación de potencial catódico para que la corriente se mantenga en un valor constante comparada con la muestra de acero inmersa en solución de NaCl al 3.5% en peso. Este resultado se justifica por la presencia de los depósitos blancos que se cree se trata de depósitos calcáreos, que requieren de mayor carga y tiempo para su formación y estabilidad. Observando la tendencia de la curva y tendencia de decaimiento de la corriente mostrada en la Figura 37, se considera que previo a la formación de estos depósitos, existe la presencia de un óxido de hierro que origina que la corriente disminuya. En la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso, la pendiente y el decaimiento de los valores de corriente fue menos marcado, resultado atribuido a la composición química del electrolito, dado que no es posible la formación de un depósito calcáreo.

5.1.4 Corriente galvánica y reporte fotográfico: agua de mar y solución de NaCl al 3.5%

Durante la medición de la corriente galvánica (medición realizada entre el ánodo de zinc y la varilla), en todas las muestras de acero se observa que con el paso del tiempo decreció a un valor constante. El valor obtenido en las varillas inmersas en agua de mar variaron de 0.09 a 0.003 mA/cm² y las inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% de 0.3 a 0.008 mA/cm² como muestra la Figura 35. En general, los valores de corriente para las muestras inmersas en agua de mar fue más evidente (dos órdenes de magnitud) que en las muestras inmersas en la solución de NaCl al 3.5% (un orden de magnitud).

Esta discrepancia entre los valores de corriente, es atribuida a la diferencia de composición química de los electrolitos (Tabla 12) y presencia de depósitos sobre la superficie del acero en el caso del agua de mar.

En las muestras protegidas catódicamente e inmersas en agua de mar minutos después de aplicar el sistema de protección, sobre la superficie se observaron burbujas incoloras, que después de 40 días formaron un depósito blanco. Al mismo tiempo, se notó que el valor de corriente galvánica se mantuvo constante, ver la Figura 75. Para el caso de las muestras protegidas catódicamente e inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso, no se percibió ningún depósito blanco, se apreció un cambio de color de superficie; de metálica a grisácea (Figura 40).

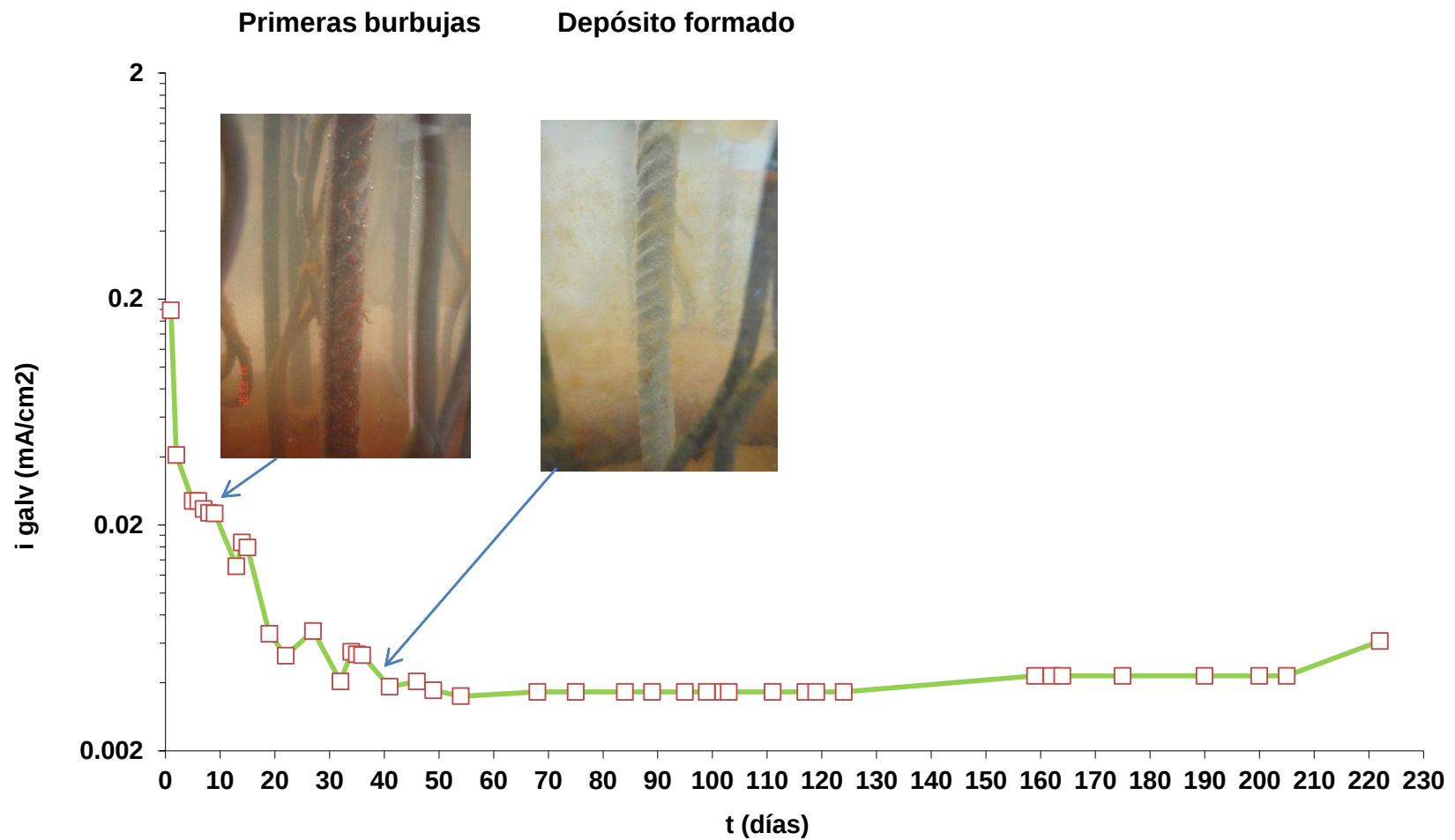


Figura 75.- Muestra la disminución de la corriente galvánica respecto a cambios sobre la superficie del acero de varilla inmersa en agua de mar

La presencia de los depósitos calcáreos en la superficie del acero inmerso en agua de mar contribuye en la reducción de la corriente, pero no son el principal promotor de la eficiencia de la protección catódica, dado que en la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso la protección catódica aún en ausencia de depósitos calcáreos el sistema de protección fue efectiva.

De este modo, se considera que previo a la formación de los depósitos calcáreos, en las muestras inmersas en agua de mar, existe la presencia de un óxido protector de óxido de hierro, que considerando los resultados de Leeds [50,83,84] se cree que se trata de magnetita (Fe_3O_4) y, sobre este óxido se depositan los calcáreos. De acuerdo a Neville et al [46] primero se deposita una capa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ seguida por CaCO_3 .

Mientras en las muestras inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% solo se forma el óxido protector.

En la Figura 76 se muestra la interpretación física del efecto de la protección catódica sobre la superficie del acero inmerso en agua de mar.

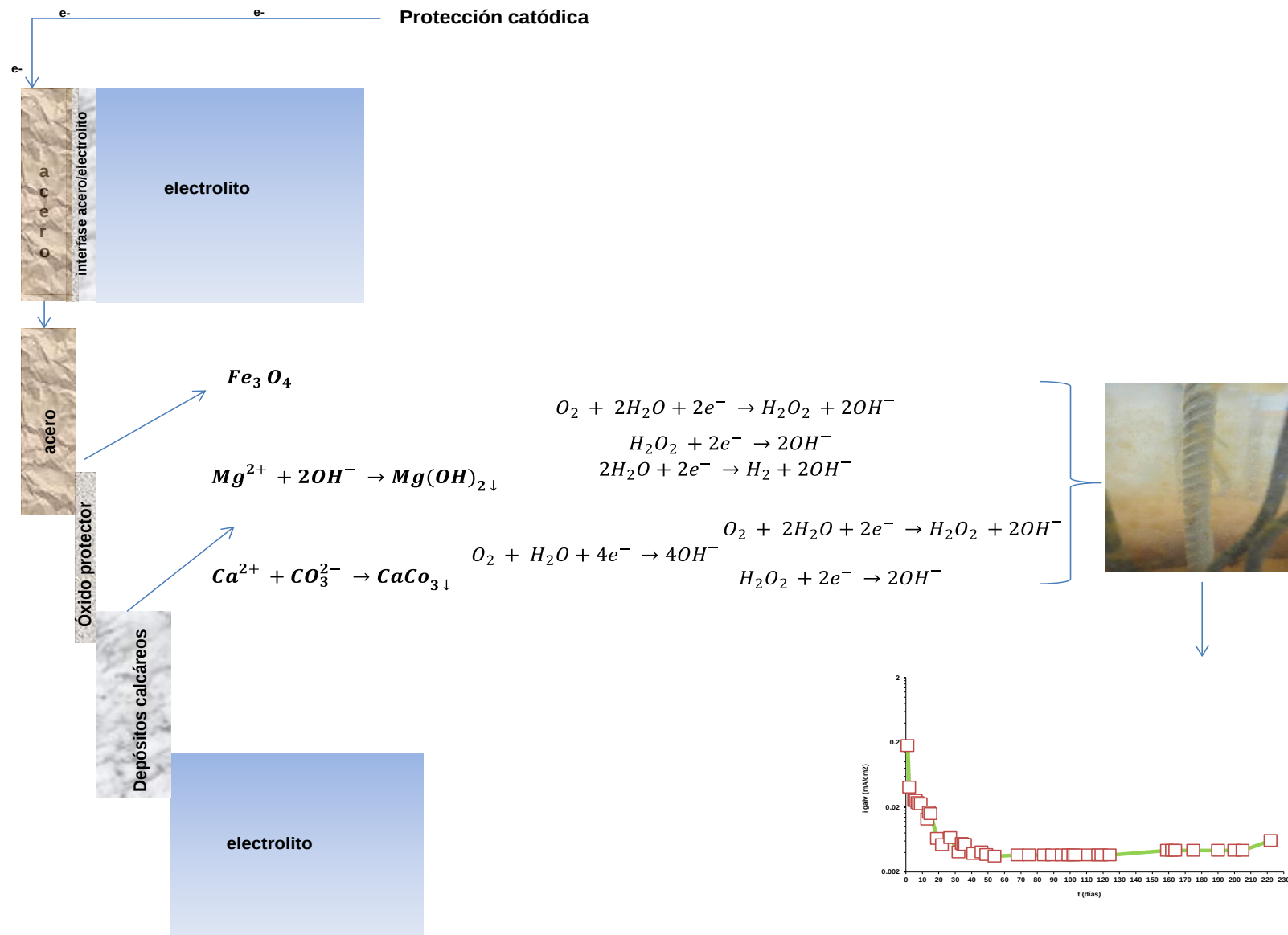


Figura 76.- Muestra la interpretación física del efecto de la PC sobre la superficie del acero inmerso en agua de mar

5.1.5 Caracterización de la superficie en microscopio electrónico de barrido (MEB) y análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de muestras inmersas en agua de mar y solución de cloruro de sodio (3.5%) en peso.

5.1.5.1 Análisis de muestras inmersas en agua de mar

De acuerdo con la micrografía de la varilla testigo inmersa en agua de mar B1, mostrada en la Figura 41 y el análisis de energía dispersiva (EDS) (Tabla 5), sobre la superficie del acero existe un óxido constituido principalmente de hierro, producto de la oxidación de la varilla.

La micrografía de la muestra sometida a protección catódica (PC) P1 mostrada en la Figura 42 revela la presencia de depósitos sobre la superficie de la varilla. El análisis de composición química realizado en diferentes zonas (Figura 43 y Tabla 6), revela que la composición principal de la zona 1 (capa externa del producto blanco) es zinc y oxígeno. La presencia del zinc se atribuye a la disolución del ánodo en el electrolito, producto de su oxidación. La zona 2 (capa intermedia) está compuesta principalmente de calcio y oxígeno; el calcio se asocia con la composición química del agua de mar. En estas dos zonas se encontró también, aunque en menor cantidad, la presencia de oxígeno, cloro, magnesio y azufre, elementos asociados con la composición química del agua de mar. La zona 3 (óxido adherido a la varilla) está compuesta principalmente de hierro acompañado en menor cantidad de oxígeno, cloro, magnesio, manganeso y calcio. Esto revela que esta capa está formada principalmente de productos de corrosión de hierro.

Observando la Figura 45, el espesor aproximado del depósito formado sobre la superficie después de 9 y 120 días de aplicar el sistema de protección catódica conforme el paso del tiempo incrementa, coincide con Wolfson et al [52], quienes determinan que el espesor del depósito calcáreo incrementa linealmente con el tiempo. Aunque, el grosor del depósito por sí solo no es una medida de grado de protección, es resultado del electrolito, tiempo de exposición y potencial aplicado.

5.1.5.2 Solución de cloruro de sodio (3.5%) en peso

De acuerdo al análisis de composición química de la muestra P4 protegida catódicamente e inmersa en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5%, en todos los puntos de medición (Figura 46 y Tabla 7) se encontró zinc (Zn), Fe (hierro), sodio (Na) y cloro (Cl). La presencia del zinc es asociada con la disolución del ánodo de zinc, el sodio (Na) y cloro (Cl) son asociados a la composición química del electrolito. Y la presencia del hierro (Fe) es asociada con algún óxido de hierro sobre la superficie de la varilla, considerando que en el análisis de composición química del punto 3 (sitio adherido a la varilla) reportada en la Tabla 8, fue el principal elemento hallado.

5.2 Muestras de acero embebido en concreto inmerso en agua de mar.

5.2.1 Potenciales de corrosión y de protección.

Los valores de potencial (E_{corr}) previo a la instalación del sistema de protección catódica se mantuvieron alrededor de -490 mV vs Cu/CuSO₄ $\approx$ -415 mV vs ESC. Potenciales que de acuerdo con los criterios establecidos en la norma ASTM C 876 [25] indican presencia de corrosión. Ver Tabla 13.

Tabla 13.- Criterios para la interpretación de potenciales [25].

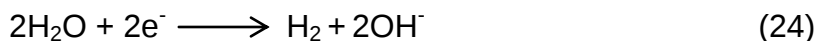
Potencial del acero vs electrodo de referencia de Cu/CuSO ₄	Probabilidad de corrosión
Más positivo que -200 mV	Menor del 10%
Entre -200 mV y 350 mV	Desconocido
Más negativo que -350 mV	Más del 90%

Como consecuencia de la aplicación del sistema de protección catódica, los potenciales se desplazaron a valores más negativos de $-1095 \text{ mV vs CuSO}_4 \approx -1020 \text{ mV vs ESC}$. La eficiencia del sistema de protección fue evaluada de acuerdo con la recomendación de Ávila y Genescá [17], que sugiere un desplazamiento de potencial en sentido negativo de al menos 300 mV respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) con el sistema de protección catódica encendido. Durante todo el monitoreo el sistema de protección fue eficiente.

Por otro lado, considerando el pH alcalino (cercano a 12.5 y 13) de la solución poro del concreto, el diagrama de Pourbaix del sistema Fe-H₂O mostrado en la Figura 77, el potencial de corrosión del acero previo a la conexión del sistema de protección (punto C) y el potencial después de conectar el sistema de protección catódica (punto P), se observa que el potencial del acero (punto C) se desplazó de la zona de corrosión hacia la zona de inmunidad (punto P) como consecuencia de la protección catódica. Esto se debe a que conforme la protección catódica se incrementa, el potencial se hace más negativo y la superficie electroquímica se mueve hacia la región de inmunidad, región donde no ocurre corrosión. Termodinámicamente se considera que con el tiempo el pH de la superficie se vuelve alcalino como resultado de la generación de iones hidroxilo, debido a la reducción del oxígeno disuelto. Esto puede explicarse con las reacciones catódicas (ecuaciones 23 ó 24), que forman iones hidroxilo que inducen un aumento en el pH del electrolito adyacente a la superficie del metal y traslada la superficie electroquímica hacia la zona pasiva del diagrama de Pourbaix donde se forman películas.



En casos donde el potencial es más negativo de 1 V , una segunda reacción catódica puede ocurrir.



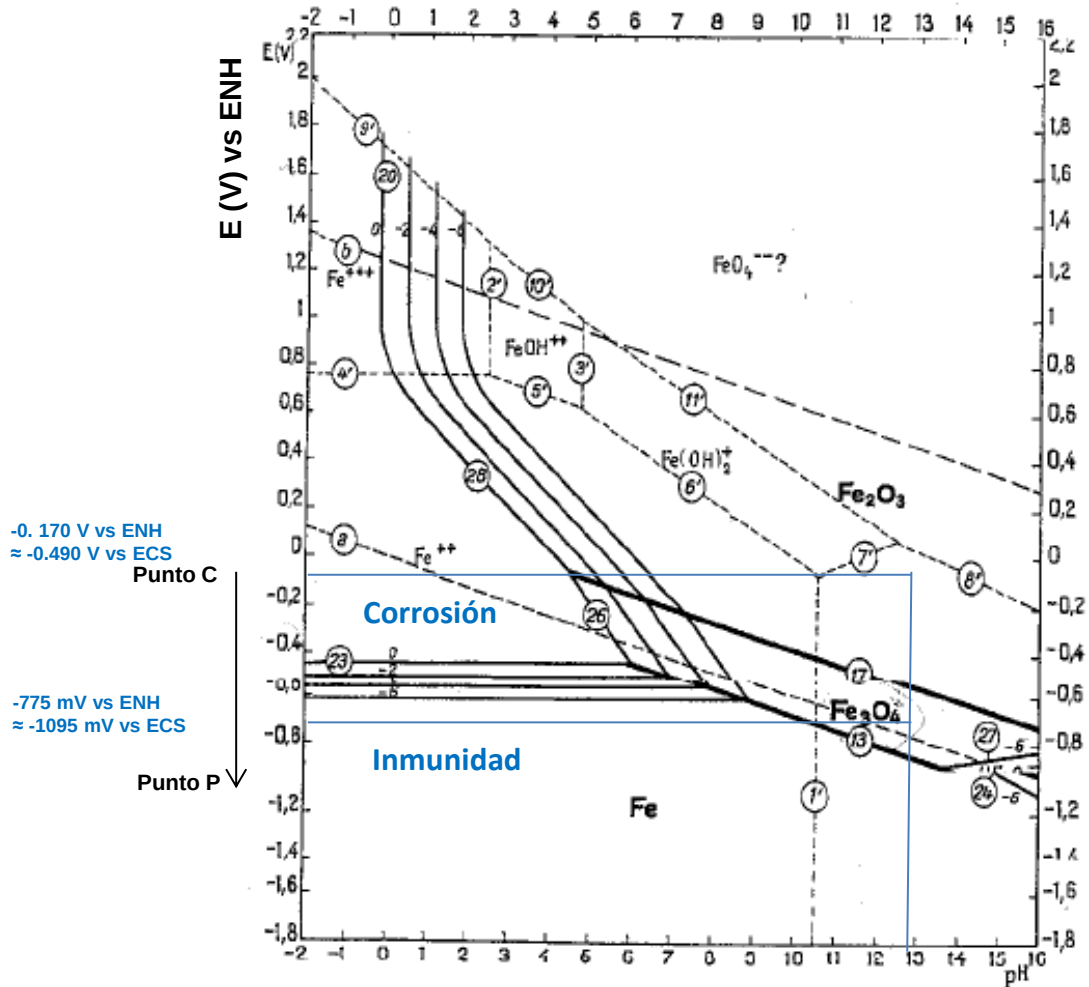


Figura 77.- Diagrama de potencial-pH del sistema H₂O-Hierro [15]

5.2.2 Potencial de depolarización

Considerando los valores de potencial reportados en la Tabla 11 y el criterio de los 100 mV descrito en la norma NACE SP0290 [24] en todos los casos el sistema de protección catódica fue eficiente, la diferencia de potencial superó los 100 mV.

A partir de los valores de potencial de depolarización obtenidos después de 24 h y reportados en la Tabla 11, se observa que a mayor tiempo de aplicación de PC los potenciales tendieron a valores más positivos. Este resultado se asocia con el principio de la protección catódica; que establece que cuando se aplica la protección catódica el acero adquiere polaridad negativa ocasionado repulsión de cargas con los iones cloruro (-),cargas iguales se repelen y a mayor tiempo de

polarización, el potencial de la estructura puede incluso mostrar potenciales más positivos que los iniciales (antes de aplicar la PC) o permanecer pasivas y protegidas por un periodo de tiempo después que el sistema de protección es interrumpido [10,58].

5.2.3 Corriente galvánica

El monitoreo de la corriente galvánica mostró una disminución exponencial con el paso del tiempo, como se observa en la Figura 46. 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 [60,62,85,86,87].

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 [88].

Por otro lado, retomando la Figura 49 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.

5.2.4 Prueba potencioestática

Durante la prueba potencioestática, se observó un descenso de corriente de valores de 2.3×10^{-9} a 1.6×10^{-9} Amperes (A), valor que se mantuvo constante después de 60 s de aplicar el potencial catódico de -1070 mV vs ESC.

A partir de la Figura 51, se calculó el valor de la carga eléctrica de 0 a 60 s, considerando que después de este tiempo la corriente se mantuvo constante. El valor de carga eléctrica fue de 7.26×10^{-07} Coulombs (C). Este valor indica que el tiempo y corriente requeridos para alcanzar un estado estable del acero es pequeño. Aunque, a pesar que el orden de la corriente se mantuvo, la curva mostrada en la Figura 50, indica que hubo un cambio de pendiente, cambio atribuido a la formación de un óxido de hierro, que mantiene protegida la superficie del acero.

5.2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Autores como Wenger et al [29], Sagoe et al [31], para la interpretación de los diagramas de EIE de estructuras de concreto plantearon un esquema que considera tres regiones: matriz del concreto, capa porosa (película de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ depositada sobre la superficie metálica) y la interfase acero-capa porosa, mostrada en la Figura 21. Se han identificado tres zonas de frecuencias: altas frecuencias que corresponden a mayores de 10 kHz (respuesta atribuida a propiedades dieléctricas del concreto); frecuencias intermedias de 10 kHz a 10 Hz (análisis de la película porosa) y bajas frecuencias de 10 Hz a 1 mHz (procesos de transferencia de carga y de difusión en la interfase acero-productos de corrosión) [26].

Tomando en cuenta estos resultados, a continuación se discuten los diagramas de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenidos a diferentes tiempos con y sin protección catódica en condición sumergida.

Sin PC

El diagrama de Nyquist (Figura 52) obtenido el primer día de inmersión de la probeta N1 y sin PC mostró tres semicírculos con tendencia a cerrarse hacia el eje

real. El semicírculo marcado a bajas frecuencias fue el más definido y es asociado con la superficie del acero; los dos semicírculos que no se definieron totalmente a frecuencias intermedias y altas, se asocian a cambios que sucedían en la interfase acero/ concreto por el contacto con el agua, dado que la prueba fue realizada casi de inmediato a la inmersión en agua de mar.

El diagrama Bode-fase mostrado en la Figura 53, revela que la superficie de la varilla estaba activa. De acuerdo a literatura [26] el ángulo de fase que tiende a cero indica que la varilla está en estado activo. Esta prueba se realizó para todos los especímenes (N1-N3), pero por la repetitividad entre los resultados se discuten solo los gráficos obtenidos de la probeta N1.

Posterior a 144 días de mantener en inmersión y sin protección catódica, el Diagrama de Nyquist presentado en la Figura 68 de la probeta N3 (utilizada como blanco o testigo) mostró un semicírculo definido a frecuencias menores a 10 Hz (superficie del acero) con tendencia a cerrarse, comportamiento que indica activación de la varilla. Además, en el Diagrama de Bode-fase mostrado en la Figura 69, se observa que a frecuencias menores de 10 Hz una “campana” con ángulo variable lo que corrobora el comportamiento activo de la varilla [26].

Con protección catódica (PC)

Los diagramas de Nyquist obtenidos a partir de la probeta N1 después de 144, 148 y 162 días de protección (Figuras 54, 56, 58, 60, 62, 64 y 66), muestran a altas frecuencias una curva y dos semicírculos con tendencia a cerrarse hacia el eje real. La curva es asociada con las propiedades dieléctricas del concreto, el semicírculo obtenido a frecuencias intermedias se atribuyó a la presencia de algún depósito formado sobre la superficie del acero como consecuencia de la aplicación de la protección catódica, mientras el semicírculo obtenido a bajas frecuencias (<10 Hz) se asocia con la superficie del acero [26,].

En los diagramas Bode-fase de la probeta protegida N1 mostrados en las Figuras 55, 57, 59, 61, 63, 65 y 67, se observa que a bajas frecuencias el orden del ángulo se mantuvo alrededor de -5° , esto indica que la superficie de la varilla estaba activa. Esto se justifica por la condición del acero durante el ensayo, dado que

durante las mediciones de impedancia, la corriente catódica fue interrumpida con la finalidad de eliminar la contribución del ánodo de zinc y obtener únicamente información de la superficie del acero. Con base en esto, se considera que durante el tiempo que el acero se mantuvo protegido la superficie del acero se mantuvo limpia, pero durante el tiempo de interrupción de la corriente catódica o tiempo de depolarización el acero se oxida. Esto es respaldado por investigaciones de Koleva et al [71], que observaron que especímenes protegidos catódicamente se corroían más que las muestras de referencia.

Por otro lado, la tendencia de los diagramas obtenidos en el espécimen sin protección catódica (PC) y el espécimen depolarizado después de un tiempo de aplicar protección catódica, presentaron diferente comportamiento. La Figura 68 (probeta sin protección catódica y después de 148 días de inmersión) presenta solo un semicírculo para la probeta N3, mientras en los diagramas del espécimen N1 (protegido catódicamente) se observan dos. En la probeta N3 (sin protección catódica) el semicírculo se define a frecuencias intermedias y bajas, mientras que en la probeta N1 (protegida catódicamente) en este intervalo de frecuencias se definieron dos semicírculos. El semicírculo incorporado a frecuencias intermedias, se asocia a la presencia de un depósito formado sobre la superficie del acero por efecto de la protección catódica que aun cuando la protección se interrumpe, esta se mantiene.

5.2.6 Parámetros obtenidos a partir de gráficos de EIE

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

Los valores de R_{ct} se obtienen a partir de EIS considerando impedancia a bajas frecuencias [26,88]. 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 12, 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 $0.0179 \mu A/cm^2$ mientras el alcanzado después de

144 días fue de $236 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. De acuerdo con la clasificación especificada en el Manual de la Red DURAR [16] para valores $< 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se considera un nivel de corrosión despreciable y, para valores $> 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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 12, 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.

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

A partir de los valores de C_{dl} reportados en la Tabla 12, 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 [90], quienes reportan que para sistemas de corrosión simple los valores de C_{dl} son del orden de 10^{-4} F. Pérez Quiroz, Ken-ichiet al, Lawet al, Hassanein et al y Glass [91-95] 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 coulométricos 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 12 se observa que incrementaron, del orden de

10^{-6} a 10^{-1} . Considerando que Mansfeld et al [90] 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.

5.2.6.3 Constante de tiempo (C_t)

Los valores de la constante de tiempo (C_t) reportados en la Tabla 12 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.

5.2.7 Análisis de composición química por difracción de Rayos X (DRX) de muestras de acero embebidas en concreto.

Los resultados de composición química obtenidos a partir de la probeta N3 (sin protección catódica) después de 178 días de inmersión y mostrados en la Figura 74, muestran la presencia de carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de calcio (CaSO_4) 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 73, 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 68) 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 [96, 100], 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 [67,63], Ziomek et al [58], Miranda et al [97], Duffó et al [101] se considera que se trata de magnetita. La maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tiene una estructura similar a la magnetita, de espinela inversa con una celda unitaria cúbica centrada en las caras basada en 32 iones O^{2-} , los cuales están empaquetados cúbicamente a lo largo de la dirección 111 [100].

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 esta perdure sobre la superficie del acero. Aunado a esto, el diagrama de Pourbaix mostrado en la Figura 77, 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 70 y 71 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 70), considerada como una característica de la magnetita [98,104] mientras la superficie de la muestra corroída presenta un color café-rojizo, apariencia característica de presencia de corrosión con productos de hematita [17]. La magnetita es considerada un óxido protector [58].

5.2.8 Mecanismo de reacción

Con base en los resultados de monitoreo de potencial, composición química y observaciones físicas de la superficie del acero, a continuación se proponen las reacciones que se producen en el acero corroído y protegido catódicamente respectivamente.

Previo a la aplicación del sistema de protección catódica, se propició la corrosión del acero de refuerzo, originando la disolución del acero [1,2,71]:



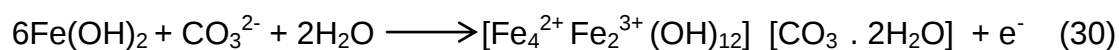
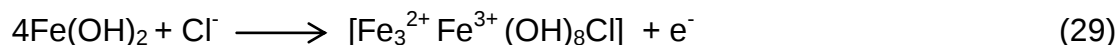
Considerando que el concreto es un medio alcalino, la reacción de reducción del oxígeno es [17,71]:



Posteriormente se desarrolla la película de óxido [71]



A partir de óxidos ferrosos se forman complejos solubles o *Green rust* [71]. El *Green rust* es un término que sugiere un material indefinido que contiene dos estados de oxidación del hierro (+2 y +3), tiene aniones variables como OH^- , Cl^- , BO_2^- (monovalente) o CO_3^{2-} y SO_4^{2-} (divalente). Estructuralmente se relaciona estrechamente con el grupo de minerales la piroaurita naturales. Esta estructura consiste de capas catiónicas $\text{Fe}(\text{OH})^{n+}_2$ alternando con capas aniónicas apiladas en secuencia repetida en seis capas. Se han distinguido dos grupos de *Green Rust*, uno contiene principalmente aniones monovalentes y se identifica como *Green Rust I* (ecuación 29), mientras el otro contiene aniones divalentes y se identifica como *Green Rust 2* (ecuación 30) [102-106].



Para esta investigación, se considera que se trata de *Green Rust I*, ecuación 29, por la presencia de cloruros en los especímenes de concreto reforzado [71]. Estos compuestos por la inestabilidad que presentan, pueden disolverse alrededor del acero debido a que no se acomodan en una capa de producto adherente y además no son protectores. De acuerdo con los estudios de Koleva et al [71] estas fases intermedias, tienen capas de empaquetamiento compacto hexagonal y cúbico del oxígeno (ecuación 29) y se forman antes de los productos finales, teniendo únicamente estructuras de empaquetamiento compacto cúbico como Fe_3O_4 (magnetita), $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocita) o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) [102-103].

Además, en presencia de cloruros es más favorable el empaquetamiento compacto cúbico que el empaquetamiento hexagonal del oxígeno. Por lo tanto, en el caso que una película sea principalmente óxido férrico (Fe_2O_3 , hierro III) será más resistente a los iones cloruro que una película de óxidos ferrosos (FeO , hierro II).

Considerando la condición de exposición (inmersión) de los especímenes en esta investigación y de acuerdo a los análisis de difracción de Rayos X que indican la presencia de la magnetita en los especímenes protegidos, se considera que los compuestos intermediarios o *Green Rust I*, se oxidan y propician la formación de la magnetita (Fe_3O_4) [107,108].

La transición espontánea de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (hidróxido de hierro, *Green Rust*) a Fe_3O_4 (magnetita) o $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocita) termodinámicamente es posible, aunque parece difícil en términos de transición de estructura hexagonal de empaquetamiento del oxígeno ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) directamente a estructura cúbica (Fe_3O_4 y $\gamma\text{-FeOOH}$). Por lo tanto, la transformación ocurre vía compuestos intermedios (compuestos complejos, similar a *Green Rust*) que tiene ambas estructuras [71].

6.- CONCLUSIONES

Generales

- El sistema de protección catódica por ánodos galvánicos, protegió de manera eficiente las muestras de acero inmersas en agua de mar, inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso y embebidas en concreto inmerso en agua de mar.
- Las muestras de acero inmersas en agua de mar natural, inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso y embebidas en concreto inmerso en agua de mar; 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 (Fe_3O_4).

Muestras de acero inmersas en soluciones

- En muestras de acero protegidas catódicamente e inmersas en agua de mar, como resultado secundario de la aplicación de corriente catódica fue la formación de productos calcáreos sobre el óxido de hierro protector; considerados benéficos para incrementar la eficiencia del sistema de protección catódica, ya que funge como barrera física a la difusión del oxígeno y contribuye en la disminución de la corriente requerida.
- A partir de las pruebas potencioestáticas (-1070 mV vs ESC) se concluye que el tiempo requerido para la formación del óxido de hierro protector sobre la superficie en las muestras de acero inmerso en soluciones salinas, depende de la composición química del electrolito y tiempo de aplicación del potencial catódico, considerando que en agua de mar se requirieron 220 s mientras en la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso fueron 80 s; además, la corriente necesaria para la formación del óxido protector fueron 0.032 A en agua de mar y 0.0012 A en solución de NaCl.

Muestras de acero embebidas en concreto inmerso en agua de mar

- A partir de la prueba potenciostática realizada a -1070 mV vs ESC, se concluye que para la formación del óxido de hierro protector sobre la superficie del acero embebido en concreto se requieren 60 s y una corriente de 1.6×10^{-9} Amperes (A).
- 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 11) 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 11), demostraron, que aun cuando el sistema de protección catódica se desconectó, el acero mantuvo su condición por 8 días. Además, la constante de tiempo (C_t) incrementó con respecto al tiempo, lo que indica la formación de un producto sobre la superficie del acero.
- La presencia del óxido de hierro protector o magnetita se determinó en muestras de acero embebido en concreto después de 171 días de mantener un potencial catódico cercano a -1070 mV vs ESC. Sin embargo, cabe mencionar que termodinámicamente, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix mostrado en la Figura 77 este compuesto se presenta a valores de -1041 mV vs ESC y pH de 12-13.

7.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pérez Quiroz J. T. (2001) Seguimiento por medio de impedancia electroquímica de la protección catódica el acero de refuerzo en concreto modificado por un agente humectante. Tesis de maestría, México D.F.
- [2] Chess Paul, Grønvold and Karnov (2005). Cathodic protection of steel in concrete, London and New York. ISBN 0-203-22303-9 Master e-book.
- [3] Ali Akbar Sohanghpurwala. National cooperative highway research program. NCHRP SYNTHESIS 398 (2009). Cathodic Protection for Life Extension of Existing Reinforced Concrete Bridge Elements". Transportation Research Board. A Synthesis of Highway Practice.
- [4] Raichev R., Veleva L. y Valdez B., (2009). Corrosión de metales y degradación de materiales. Ed. Departamento de Editorial Universitaria Baja California.
- [5] Jack Tinnea, Kerri M. Howell, Tinnea & Associates 2018 E. Triple system galvanic protection of reinforced concrete energizing and operation. Corrosion, 2004, paper 04337, pp. 5.
- [6] 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 Bridges. *ISI International*, 2002, Vol. 42, No. 12, pp. 1376–1385.
- [7] Dae-Kyeong Kim, J.D. Scantlebury, Srinivasan Muralidharan, Tae-Hyun Ha, Jeong-Hyo Bae, 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. 2004, ISSN 1466-8858 Volume 9 Paper 11. pp. 15.
- [8] Koleva D. A. Some advantages of pulse, compared to conventional cathodic protection in reinforced concrete. *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, 2007, Volumen 9. ISSN 1466-8858, pp. C671-C671.
- [9] Koleva D. A., Guo Z., van Breugel K. 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* 2009, 60, No. 5. pp. 344-354.

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

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

[12] BaekmannW. Von, SchwenkW., PrinzW. Handbook of cathodic corrosion protection (1997). Theory and practice of electrochemical protection processes. Third edition. Houston. ISBN-13:978-0-88415-056-5.

[13] Corrosion engineering association. Concrete Society. Cathodic protection on reinforced concrete Reporte técnico No 36 (1989). ISBN 094669134.7

[14] Zaki A., (2006). Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, ISBN: 0750659246. Elsevier Science& Technology Books. ISBN: 0750659246.

[15] Pourbaix Marcel (1974).Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of corrosion Engineers, Houston Texas. pp 312.

[16] 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 (2000). 3a Edición.

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

[18] Jack Tinnea, Kerri M. Howell, Mark Figley. Triple system galvanic protection of reinforced concrete energizing and operation. *Corrosion* 2004.paper 04337 pp. 5.

[19]Douglas L. Leng, Rodney G. Powers, Ivan R. Lasa. Zinc mesh cathodic protection systems. *Corrosion* 2000 paper 00795, pp. 5.

[20] Richard J. Kessler, Rodney G. Powers, Ivan Lasa. Zinc mesh anodes cast into concrete piles jackets. *Corrosion* 1996. Paper 327. pp. 5

- [21] NACE International. Teoría de la corrosión. Manual Protección Catódica Nivel II, 2006. Houston, pp. 88.
- [22] NACE standard RP0285 (2002) Application of Cathodic Protection for External Surfaces of Steel Well Casings.
- [23] NACE Standard TM0101 (2001) Measurement Techniques Related to Criteria for Cathodic Protection on Underground or Submerged Metallic Tank Systems.
- [24] NACE standard SP0290 (2007) Impressed Current Cathodic Protection of Reinforcing Steel in Atmospherically Exposed Concrete Structures.
- [25] ASTM C876 (2009) Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.
- [26] Pérez T. Aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. pp. 143-177.
- [27] Hope B. and Page, J.A. Corrosion rates of steel in concrete. Cement and concrete research, 1986, Vol. 16, pp. 771-781.
- [28] John D. Searson, P.C., Dawson. Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions, British Corrosion Journal, 1981, Vol. 16, No. 2, pp. 102-106.
- [29] Wenger, F., Galland, J. Iemmoine, L. Application of electrochemical impedance measurements to the monitoring of corrosion of reinforced concrete structures in marine environment. Eurocor 87, 1987, Karlsruhe, Alemania.
- [30] Newton C.J. and Sykes, J.M. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete. Corrosion Science, 1988, Vo. 28, pp. 1051-1074.
- [31] Sagoe-Crentsil, K.K., Glasser. F.P., Irvine. Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy. British Corrosion Journal, 1992, Vol. 27, No. 2, pp. 113-118.
- [32] Feliú S., González, J.A., Andrade C., Feliú V. The determination of the corrosion rate of steel in concrete by a non-stationary method. Corrosion Science, 1986, Vol. 26, pp. 961-965, 967-970.

- [33] Gu P., Fu Y., Xie P., Beaudoin J. Characterization of surface corrosion of reinforcing steel in cement paste by low frequency impedance spectroscopy. Cement and concrete research, 1994 Vol. 24, No. 2, pp. 231-242.
- [34] Andrade C., Soler L., Nóvoa X. Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete, Materials Science Forum Trans. Tech Publications, Suiza, 1995 Vols. 192-194, pp. 843-856.
- [35] Hartt William H. Analytical evaluation of sacrificial anode cathodic protection systems for steel in concrete. Corrosion NACE International Conference, 1997, Paper 252.
- [36] Atef Cheaitani. Cathodic protection to the port of Brisbane structure, Australia. NACE International Conference Corrosion, 1999, Paper 545.
- [37] Etcheverry Leandro, IslamMoavinul. Long-term performance of cathodic protection systems on bridge structures in the United States and Canada. Corrosion NACE International Conference, 1999. Paper 549.
- [38] Howell Kerri M., Tinnea John S. Corrosion investigation and mitigation of reinforced concrete viaducts. Corrosion NACE International Conference. 2000. Paper 00797.
- [39] Pietro Pedferri. Cathodic protection and cathodic prevention. Construction and Building Materials, 1996. Vol. 10, No. 5, pp. 391-402.
- [40] Callon Rod, Daily Steven F., Funahashi Miki. Selection guidelines for using cathodic protection systemson reinforced and prestressed concrete structuresCorrosion NACE International Conference, 2004. Paper 04325.
- [41] Bertolini Luca, GastaldiMatteo, PedferriMariaPia, Redaelli Elena. Prevention of steel corrosion in concrete exposed to seawater with submerged sacrificial anodes Corrosion Science, 2002. Vol 44, pp. 1497–1513.
- [42] Kim Dae-Kyeong, Scantlebury J.D., MuralidharanSrinivasan, Ha Tae-Hyun, BaeJeong-Hyo, Ha Yoon-Cheol and Lee Hyun-Goo. Over view of cathodic protection of reinforced concrete structures by means of thermally sprayed zinc layers – a proven CP system. Journal of Corrosion Science and Engineering. 2004, Volume 9 Paper 11, ISSN 1466-8858. pp. 1-20.

- [43] Solís J. L. y Genescá J. Influence of Calcareous Deposits on Galvanic CP in Seawater. *Materials Performance*. 2011, Vol. 50, No.9. pp. 38-34.
- [44] 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* 2010. 2 pp.206–2218.
- [45] Akamine K. y Kashikil. Corrosion Protection of Steel by Calcareous Electrodeposition in Seawater: Part 1. Mechanism of Electrodeposition. *IHI Engineering Review*. 2003 Vol. 36. No 3. pp. 146-141.
- [46] Neville Anne, Arnaud P. y Morizot. Calcareous Scales formed by cathodic protection an assessment of characteristics and Kinetics. *Crystal Growth*.2002, Vol. 243 pp. 490-502.
- [47] Hartt C.H., Culberson and Smith S.W. Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater - A Critical Review. *Corrosion*, 1984, Vol. 4, 11, pp. 609-618.
- [48] Humble H.A. Efecto de la densidad de corriente en la Corrosión 1948. Vol 4(7) pp. 358.
- [49] Laque F.L., Cox Q. *Corrosion* 1950.Vol 6, pp. 161.
- [50] Leeds S.S. and Cottis R.A. The Effect of Surface Films on Cathodic Protection.The *Journal of Corrosion Science and Engineering (JCSE)*, 2004 volumen 9 paper 3. ISSN 1466-8858. pp.20.
- [51] M.A.G. Rodrigo, Afinidad, 1966, Vol. 23, pp. 217.
- [52] 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* 1981, pp. 70-76.
- [53] 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* 1991 Vol. 47, No 3, pp. 189-196.
- [54] 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*, , 2007, Vol.54. pp. 74-81.

- [55] Yang Y.F., Scantlebury J.D. and Koroleva E. Underprotection of Mild Steel in Seawater and the Role of the Calcareous Film. *Corrosion Science*. 2012, pp. 440-432.
- [56] Ávila Mendoza J, Flores J.M., and Castillo U.C. Effect of Superficial Oxides on Corrosion of Steel Reinforcement Embedded in concrete. *Corrosion Engineering*, 1994. pp. 885-879.
- [57] Gareth K. Glass., Alaa M. Hassanein., and Nick R. Buenfeld. CP Criteria for Reinforced Concrete in Marine Exposure Zones. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2000 Vol.12 No.2. pp. 9.
- [58] 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.
- [59] Sagües A.A., Powers R.G. Sprayed-Zinc sacrificial anodes for reinforced concrete in marine service. *Corrosion Science*, 1996 Vol. 52. No. 7. pp. 508-522.
- [60] Brousseau R. and Baldock B. Laboratory Study of Sacrificial Anodes for Reinforced Concrete Corrosion 1998, Vol. 54, paper No. 3 pp. 241-245.
- [61] Brousseau R., Baldock B., Pye G. and Ping Gu. Sacrificial cathodic protection of a concrete overpass using metallized zinc: latest update. *Corrosion* 1997. paper 239, pp. 239
- [62] Lee S.K, Sigonney Y.M. and Hartt W.H. Characterization of the Arc Sprayed Zinc Coating-Concrete Interface by Electrochemical Techniques, *Corrosion* 1999, NACE International Conference, paper 552. pp. 19.
- [63] 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* 2009, 60, No. 9. pp. 704-715.
- [64] 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* 2009, Vol. 60, No. 5, p. 344-354.

[65] 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*, 2006, Vol. 1, No. 4, pp.287-298.

[66] D.A. Koleva, K. van Breugel, J.H.W. de Wit, J. Hu., A.L.A. Fraaij. Some advantages of pulse, compared to conventional cathodic protection in reinforced concrete. *Journal of Corrosion Science and Engineering*.ISSN 14668858.2006,Vol. 9 preprint 5, pp. 1-23.

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

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

[69] 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*, 2007 Vol 2, pp127-139.

[70] 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* 2009, 60, No. 9. pp. 704-715

[71] 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.

[72] 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. 2010, Vol. 61, No. 7. pp. 561-567.

[73] ASTM A 36 (2012) Standar specification for carbon structural steel.

[74] ASTM B833 (2013) Standard Specification for Zinc and Zinc Alloy Wire for Thermal Spraying (Metallizing) for the Corrosion Protection of Steel.

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

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

[77] ASTM D 1193 (2006) Standard Specification for Reagent Water.

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

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

[80] Cifuentes Lemus Juan Luis, Torres García María del Pilar, Frías Marcela. El océano y sus recursos II. Las ciencias del mar: oceanografía geológica y oceanografía química. (1997) ISBN 968-16-5255-X. Impreso en México.

[81] Dae-Kyeong Kim, J.D.Scantlebury, SrinivasanMuralidharan, Tae- Hyun Ha, Jeong-HyoBae, Yoon-CheolHa , Hyun-Goo Lee. AC corrosion of mild steel in marine environments and the effects of cathodic protection. Journal of Corrosion Science and Engineering. 2004, ISSN 1466-8858 Volume 9 Paper 12.

[82] Yan J. -F., Nguyen T. V., White R. E., R. B. Griffin. Mathematical Modeling of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater. J. Electrochem. Soc. 1993, Volume 140, Issue 3, pp. 733-742.

[83] Leeds S. The influence of catodically generated surface films on corrosion and the currently accepted criteria for cathodic protection. NACE Corrosion 2009, conferencie&expo. Paper no. 09548. pp. 20.

- [84] Leeds Sarah S., Robert A Cottis. An investigation into the influence of surface films on the mechanism of cathodic protection. NACE Corrosion 2006, conference&expo. Paper no. 06084. pp. 14.
- [85] Bullard S., Covino Bernard, Cramer.S., Holcomb G., and Russell J. Alternative consumable anodes for cathodic protection of reinforced concrete bridges. Corrosion 1999. Paper no. 544.
- [86] 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, 1998. pp. 164-184.
- [87] Bertolini L., Bolzoni F., Pedferri P. Cathodic protection and cathodic prevention in cocnrte: principles and applications. Journal of applied electrochemistry 28, 1998. pp. 1321-1331.
- [88] 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, 2006, pp.696–706.
- [89] Genescá Juan Llongueras (2001). Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Primera Jornada Sobre Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. XVI Congreso Sociedad Mexicana Electroquímica Querétaro.
- [90] 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. 1993. pp. 37.
- [91] 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.
- [92] 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, 1978. Vol. 125, No. 9. pp. 1389-1393.

- [93] 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*, 2001 Vol. 36 No. 1. pp. 75-80.
- [94] 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, 1998 Elsevier. pp. 265-272.
- [95] Glass G.K. An assessment of the coulometric method applied to the corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, Vol. 37 No. 4, 1995, pp. 597-605
- [96] Cook Desmond C. Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments. *Corrosion Science* 47, 2005. pp. 2550–2570.
- [97] Miranda J.M., Narvaéz L., García G. Characterisation of corrosion products formed on steel rebars. *Canadian Metallurgical Quarterly* 2012 Vol. 51 No 2. pp. 228-234.
- [98] AltobelliAntunesa Renato, Costa Isolda, Araújo de FariabDalvaLúcia. Characterization of Corrosion Products Formed on Steels in the First Months of Atmospheric Exposure. *Materials research*, 2003, Vol 6, No 3, pp. 403-408.
- [99] AperadorChaparro William, Bautista Bautista Jorge, Gómez Rivera William. Identification products of corrosion of steel embedded alkali-activated slag concrete in a chloride solution. *AVANCES Investigación en Ingeniería* 14, 2011. pp. 32-39.
- [100] NovegilAnleo F. J., García K. E., Barrero C.A. Transformaciones térmicas de algunos óxidos de hierro. *Revista colombiana de física*, 2003, Vol. 35, No. 2, pp. 279-283.
- [101] Duffó G.S, Morris W., Raspini I., Saragovi C. A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years. *Corrosion Science*, 2004, Vol. 46, pp. 2143–2157.

- [102] Sagoe-Crentsil K.K., Glasser F.P. Constitution of Green Rust and Its Significance to the Corrosion of Steel in Portland Cement. *Corrosion*, 1993, Vol. 49, No. 6. pp. 457-463.
- [103] Refait Ph., Gehin A., Abdelmoula M., Génin M.R.J. Coprecipitation thermodynamics of iron(II–III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts. *Corrosion Science* 45, 2003, pp. 659–676.
- [104] Raman A., Nasrazadani S. y Sharma L. Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels in Various Laboratory Corrosion Tests. *Metallography* 1998, Vol 22, pp. 29-86.
- [105] Chaves Lucia H. G., The role of green rust in the environment: A review. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2005, Vol. 9, No.2, pp.284-288.
- [106] Mc Neill Laurie S, Marc Edwards. Review of Iron Pipe Corrosion in Drinking Water Distribution Systems. Chapter 1.
- [107] Bernal J.D., F.R.S., Dasgupta D.R., Mackay A.L. The oxides and hidróxidos of iron and their structural inter-relation ships. Reprint from *Clay Minerlas Bulleti*, 1959, Vol. 4, No 21, pp. 15-30.
- [108] Mackay A.L., Some aspects of the topochemistry of the iron oxides and hidroxides. Reactivity of solids Proceedings of the Fourth International symposium on the reactivity of solids Amsterdam, 1960, pp 571-583.

8.1 Artículos publicados en revista

“CHARACTERIZATION OF STEEL SURFACE UNDER CATHODIC PROTECTION IN SEAWATER”.

M. Rendón-Belmonte, J.T Pérez-Quiroz, B. Valdéz-Salas, A. López-Miguel, M. Martínez-Madrid, A. Torres-Acosta. Anti-Corrosion Methods and Materials. 2013

“EVALUATION OF A $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ COATING DEPOSITED ON S4400 BY MEANS OF AN HVOF PROCESS AND USED FOR FLOW PLATES OF PEM FUEL”

M. Rendón-Belmonte, J. T. Pérez-Quiroz, J. Terán-Guillén, J. Porcayo-Calderón, A. Torres-Acosta, G. Orozco-Gamboa. International Journal of Electrochemical Science. 2012.

Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 1079 - 1092

International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE
www.electrochemsci.org

Evaluation of a $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ Coating Deposited on s4400 by Means of an HVOF Process and Used for Flow Plates of PEM Fuel

*M. Rendón-Belmonte¹, J. T. Pérez-Quiroz¹, J. Terán-Guillén¹, J. Porcayo-Calderón², A. Torres-Acosta¹,
 G. Orozco-Gamboa³*

¹ Instituto Mexicano del Transporte, Sanfandila Pedro Escobedo Querétaro, C.P 76703 México.

² Instituto de Investigaciones Eléctricas, Av. Reforma 113, Palmira, CP 62490, Cuernavaca, Morelos, México.

³ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C. Parque Sanfandila S/N, Pedro, Escobedo, CP. 76703, Querétaro, México.

*E-mail: mbelmonte@imt.mx

Received: 2 December 2011 / *Accepted:* 15 January 2012 / *Published:* 1 February 2012

In this research the electrochemical behavior of a $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ coating deposited on S4400 through the use of an HVOF (high velocity oxygen-fuel) thermal spraying process was studied. The electrolyte used was a solution of H_2SO_4 0.5 M + 2 ppm F^- used at environment temperature. As a reference electrode a mercurous sulfate (Hg_2SO_4) was used and a graphite bar as a counter electrode. The morphological aspect of the coating evaluated was analyzed by SEM (Scanning Electron Microscopy) before and after the electrochemical evaluation. The coating electrochemical values obtained for a period of 576 hrs fulfilled the corrosion resistance criteria required by USDOE (US Department of Energy). As a starting point, this coating could be considered in flow plates for PEM-based (Proton Exchange Membrane) fuel cells. Nevertheless, the loss of coating during this period may limit its application.

Keywords: Coating, HVOF, PEM fuel, Corrosion

1. INTRODUCTION

Hydrogen is an excellent source of energy for its unique properties. It is more efficient and clean than fossil fuels. It can also generate, through electrochemical process, electricity by means of fuel cells that at the end have a better efficiency than fossil fuels (Figure 1).

Characterization of steel surface under cathodic protection in seawater

Mariela Rendón Belmonte

Institute of Engineering, University of Baja California, Mexicali, México

José Trinidad Pérez Quiroz

Materials Laboratory, Mexican Institute of Transport, Querétaro, México

Benjamin Valdez Salas

Institute of Engineering, University of Baja California, Mexicali, México

Miguel Martínez Madrid and Andrés Torres Acosta

Materials Laboratory, Mexican Institute of Transport, Querétaro, México

Jesús Porcayo Calderón

Electrical Research Institute, Cuernavaca, México, and

Miguel Schorr Wiener

Institute of Engineering, University of Baja California, Mexicali, México

Abstract

Purpose – The purpose of this paper is to characterize the surface of steel under cathodic protection while submerged in seawater, to understand the mechanism that controls the operation of the protection system.

Design/methodology/approach – Steel rods were immersed in seawater and NaCl solution with applied cathodic protection. The experimental methodology included monitoring of corrosion potential (E_{corr}), galvanic current (i_{corr}), protection potential ($E_{\text{protection}}$) and the depolarization potential of steel during the time of exposure. In addition, the chemical composition of the steel surface was assessed using a Scanning Electron Microscope (SEM).

Findings – In this research it was determined that the effectiveness of the CP system was mainly attributable to the formation of an iron oxide film on the steel surface.

Research limitations/implications – It is necessary to carry out analysis of the chemical composition of deposits formed on the steel surface, perhaps using X-ray diffraction (XRD), to verify the presence of a protective oxide.

Practical implications – Deposits on the steel surface have the beneficial effect of reducing the current required for efficient protection. Deposit formation therefore is of economic interest, as it decreases the cost of protection.

Originality/value – A unique feature of cathodic protection in seawater is the formation of calcareous deposits on metal surfaces. Advantageous aspects of these deposits, such as decrease in cathodic current requirement, have been investigated by various authors from various viewpoints. However, very little attention has been paid to the impact of any iron corrosion product films; the present paper contributes useful understanding and explains the importance of the mechanism that controls the operation of the protection system.

Keywords Steel, Cathodic protection, Films (states of matter), Seawater, Steel rods, Galvanic current, Surface properties of materials

Paper type Research paper

1. Introduction

Cathodic protection (CP) has been used as an effective technique to prevent corrosion of metallic structures in the oil, gas and marine industries, (Rousseau *et al.*, 2010; NCHRP SYNTHESIS 398, 2009; Miyata and Wakabayashi, 2006; Kim and Scantlebury, 2004).

CP is defined as “electrochemical protection achieved by decreasing the structure potential to a level whereby the corrosion

rate of metal is significantly reduced.” However, this definition still fails to provide information regarding the nature and role of the metal/electrolyte interface, or the influence of surface films that form at this interface during the CP process (Leeds and Cottis, 2004). When applying CP for the first time to a structure, it is well known that a higher current and more negative structure/electrolyte potential than the original open circuit potential (OCP) is observed. Over a period of a week or more after the CP is connected, the current decreases and the potential becomes more negative than the initial value (i.e. the potential value just minutes after the anode is connected to the structure) until it

The current issue and full text archive of this journal is available at www.emeraldinsight.com/0003-5599.htm



Anti-Corrosion Methods and Materials
60/3 (2013) 160–167
© Emerald Group Publishing Limited [ISSN 0003-5599]
[DOI: 10.1108/00035591311315418]

Mariela Rendón Belmonte acknowledges the support of CONACYT for a scholarship. The authors acknowledge UABC (Universidad Autónoma de Baja California) and Instituto Mexicano del Transporte (IMT) for allowing the experimental part of the research to be carried out in their facilities.

8.2.- Memorias de congreso.

“STUDY OF CATHODICALLY PROTECTED STEEL EMBEDDED IN CONCRETE” M. Rendón-Belmonte, J. T Pérez-Quiroz, B. Valdez Salas, M. Martínez Madrid. XXII International Materials Research Congress, Cancun. 11 - 15 Agosto 2013.

“COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO AL CARBONO PROTEGIDO CATÓDICAMENTE E INMERSO EN SOLUCIONES SALINAS” M. Rendón-Belmonte, J. T Pérez-Quiroz, B. Valdez Salas, M. Martínez Madrid. Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ Mazatlán, Sinaloa. 7 al 10 de Mayo de 2013.

“EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO DE LOS ÁNODOS DE MAGNESIO TRATADOS TÉRMICAMENTE” I.A. Ruiz-Reyes, J. T Pérez-Quiroz, J. Terán-Guillen, M. Rendón-Belmonte; M. G. Lomelí González, M. Martínez Madrid Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ Mazatlán, Sinaloa. 7 al 10 de Mayo de 2013.

“ANÁLISIS DE INTERFASE ACERO/ELECTROLITO “ Mariela Rendón Belmonte, José Trinidad Pérez Quiroz, Benjamín Valdez Salas, Miguel Martínez Madrid, Abraham López Miguel. IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Pachuca Hidalgo. 18-22 Febrero 2013.

“COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO DE REFUERZO PROTEGIDO CATÓDICAMENTE” M. Rendón-Belmonte, J.T Pérez-Quiroz, B. Valdéz-Salas, A. López-Miguel, M. Martínez-Madrid, A. Torres-Acosta. V Congreso de ALCONPAT, Sinaloa. 12-14 Noviembre 2012

“STUDY OF CORROSION PRODUCTS ON THE STEEL SURFACE REINFORCEMENT WITH CATHODIC PROTECTION IMMERSSED IN SEA WATER AND SALINE WATER”. Mariela Rendón-Belmonte, José Trinidad Pérez-Quiroz, Benjamín Valdez-Salas, Miguel Martínez-Madrid, Jesús Porcayo.-Calderón. International Materials Research Congress 2012 and the international Engineers Nace International Section Mexico Congress. Cancún.12-17 Agosto 2012.

“EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL RECUBRIMIENTO $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ UTILIZANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA”. A. Bell Gómez, J.T. Pérez-Quiroz, M. Rendón-Belmonte, J Terán-Guillen. XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Toluca, México. 11 al 15 de junio de 2012.

“EVALUACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS FRENTE AL FENÓMENO DE CORROSIÓN EN CONDICIONES SEVERAS PARA UN PLATO COLECTOR DE FLUJO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM”. *M. Rendón-Belmonte*, J. T Pérez-Quiroz, G. Orozco Gamboa. XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ, San José del Cabo, BCS, México. Del 1 al 4 de Mayo del 2012.

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO INOXIDABLE 439 EN CONTACTO CON BIODIESEL”. Isabel Torres Murillo, José Trinidad Pérez-Quiroz, *Mariela Rendón Belmonte*, Jorge Terán Guillen, Tezozomoc Pérez López, Norma Rangel Vázquez. XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ, San José del Cabo, BCS, México. Del 1 al 4 de Mayo del 2012.

“COMPORTAMIENTO DE LA ALEACION DE ALUMINIO EN BIODIESEL”. Nancy Araujo Arreola, José Trinidad Pérez-Quiroz, *Mariela Rendón Belmonte*, Jorge Terán Guillen, Tezozomoc Pérez López, Ramiro Pérez Campos, Martha Pérez Ramos. XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ, San José del Cabo, BCS, México. Del 1 al 4 de Mayo del 2012.

“STUDY OF OXIDE FILM FORMED ON REINFORCED STEEL CONCRETE STRUCTURES”. *M. Rendón-Belmonte*, J. T Pérez-Quiroz, B. Valdez-Salas, J. Porcayo Calderón, M. Martínez Madrid. NACE: Corrosion and Metallurgy at the XX International Materials Research Congress, Cancun Agosto 14- 19, 2011.

“EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS EN CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM”. *M. Rendón-Belmonte*, J. T Pérez-Quiroz, G. Orozco Gamboa, B. Valdez-Salas. XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional AMIDIQ, Riviera Maya, Quintana Roo Mayo 2011.

“INFLUENCIA DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN ELEMENTOS DE CONCRETO EXPUESTOS EN AMBIENTE URBANO”. J. T. Pérez – Quiroz, *M. Rendón – Belmonte*, J. Terán – Guillen, T. Pérez-López, XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional AMIDIQ, Cancún México, Mayo 2011.

“ESTUDIO DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO FORMADA EN LA SUPERFICIE DE LA ARMADURA METÁLICA DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO PROTEGIDAS CATÓDICAMENTE”. *M. R. Belmonte*, B. Váldez Salas, J. T. Pérez-Quiroz. 2º Congreso de Estudiantes de Posgrado del Instituto de Ingeniería de la UABC (Noviembre 2010).

“EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE FIBRAS DE CARBÓN (MCFC) UTILIZADOS EN LA REPARACIÓN DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO”. Terán-Guillén, J., *Rendón-*

Belmonte M., Gasca-Soto, G., Torres-Acosta, A.A. (2010). Congreso Nacional Alconpat-México, Xalapa, Veracruz, Noviembre 2010.

8.3.- Capítulos de libro.

*Rendón Belmonte M, Torres Acosta AA, Del Valle Moreno A, Pérez Quiroz JT, Lomelí González G, Martínez Madrid M. **Evaluación de estructuras de concreto reforzado en México, muelles**. En Valdéz Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). Corrosión y preservación de la infraestructura industrial. Barcelona, España: Omnia Science; 2013. pp. 175-205.*

*Pérez-Quiroz JT, Araujo-Arreola NL, Torres-Murillo AI, Porcayo-Calderón J, Rendón-Belmonte M, Terán-Guillen J, Martínez-Madrid M, Pérez-Campos R. **Corrosión y degradación de materiales por biocombustibles**. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). Corrosión y preservación de la infraestructura industrial. Barcelona, España: Omnia Science; 2013. pp. 69-85.*

Capítulo 9

Evaluación de estructuras de concreto reforzado en México, muelles

Mariela Rendón-Belmonte, Andrés Antonio Torres Acosta, Angelica Del Valle Moreno, José Trinidad Pérez Quiroz, Guadalupe Lomelí Gonzalez, Miguel Martínez Madrid

Instituto Mexicano del Transporte, México.

mbelmonte@imt.mx, atorres@imt.mx, avalle@imt.mx, jtperez@imt.mx,
mglomeli@imt.mx, martinez@imt.mx

Doi: <http://dx.doi.org/10.3926/oms.65>

Referenciar este capítulo

Rendón Belmonte M, Torres Acosta AA, Del Valle Moreno A, Pérez Quiroz JT, Lomelí Gonzalez G, Martínez Madrid M. *Evaluación de estructuras de concreto reforzado en México, muelles*. En Valdéz Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 175-205.

Capítulo 4

Corrosión y degradación de materiales por biocombustibles

José Trinidad Pérez-Quiroz,¹ Nancy Leticia Araujo-Arreola,² Ana Isabel Torres-Murillo,² J. Porcayo-Calderón³, Mariela Rendón-Belmonte,¹ Jorge Terán-Guillen,¹ Miguel Martínez-Madrid,¹ Ramiro Pérez-Campos⁴

¹ Instituto Mexicano del Transporte, México.

² Instituto Tecnológico de Querétaro, México.

³ Universidad Autónoma del Estado de Morelos, CIIAp, Av. Universidad 1001, 62209-Cuernavaca, Morelos, México.

⁴ Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, México.

jtperez@imt.mx, naraujo508@hotmail.com, anima6_isa@hotmail.com,
mbelmonte@imt.mx, jporcayoc@gmail.com, jteran@imt.mx, martinez@imt.mx,
ramiro@fata.unam.mx

Doi: <http://dx.doi.org/10.3926/oms.157>

Referenciar este capítulo

Pérez-Quiroz JT, Araujo-Arreola NL, Torres-Murillo AI, Porcayo-Calderón J, Rendón-Belmonte M, Terán-Guillen J, Martínez-Madrid M, Pérez-Campos R. *Corrosión y degradación de materiales por biocombustibles*. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 69-85.

8.4.- Dirección de tesis.

1 Tesis de licenciatura

Agosto 2012-Mayo 2013

SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
196-2013
AL VANCE DE LA EDUCACIÓN
SUPERIOTECNOLOGICA OAXACA



Subsecretaría: Educación Superior
Dirección General de Educación Superior Tecnológica
Instituto Tecnológico de Oaxaca

Oaxaca de Juárez, Oaxaca; 7 Mayo/013

Oficio: No. DR/027/013

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este medio se hace constar que la C.

M. e E. Mariela Rendón Belmonte

Fungió como **DIRECTOR DE TBIS** del estudiante **ABRAHAM LÓPEZ MIGUEL**.

Título:

**ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DEL ACEO EMBEBIDO EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO PROTEGIDO
CATÓDICAMENTE**

Que mediante opción I (ESIS PROFESIONAL), llevó a cabo su Examen Profesional el 03 de Mayo del presente año, en esta Institución en su cargo.

ATENTA MENTE

"Tecnología Propia e Independencia Económica"

M.A. ÁNGEL FRANCISCO VELAZCO MUÑOZ
DIRECTOR
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE OAXACA

AFYM/PRG/DE/stsc*



v. Ing. Víctor Bravo, hoja #125 esp. Cte. Tecnológica, C.P. 68030, Oaxaca, Oax.

tel. (951) 015016, Correo: Ext. 201, e-mail: dir_itoaxaca@dgest.gob.mx

www.itoaxaca.edu.mx



8.5 Ponencias en Congresos

Congreso de la NACE

Cancún Quintana Roo

Agosto 2013

Congreso de la AMIDIQ

Mazatlán Sinaloa

Mayo 2013

Congreso de Materiales

Pachuca Hidalgo

Febrero 2013

Congreso de la NACE

Cancún Quintana Roo

Agosto 2012

Congreso de la AMIDIQ

Los Cabos Baja California

Mayo 2012

Congreso de la NACE

Cancún Quintana Roo

Agosto 2011

Congreso de estudiantes de Posgrado de UABC

Noviembre 2010



Otorga el presente
DIPLOMA

A: *Mariela Rendón Belmonte, José Trinidad Pérez Quiroz, Benjamín Valdez Salas, Miguel Martínez Madrid, Andrés Antonio Torres Acosta*

Por haber presentado el trabajo:

CHARACTERIZATION OF DEPOSITS FORMED ON SURFACE
 OF THE REINFORCING STEEL CATHODICALLY PROTECTED

Dentro del Simposio XXII International Materials Research Congress 2013
 Agosto 11-15 de 2013, Cancún, Quintana Roo. México.

Dr. Jorge Cantó Ibáñez
 Chairman, Simposium 6B
 President, NACE Mexico

Dr. José G. Chacón-Nava
 Trustee
 NACE México





**IV Congreso Nacional de Ciencia
e Ingeniería en Materiales**
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Otorga la presente
CONSTANCIA
a

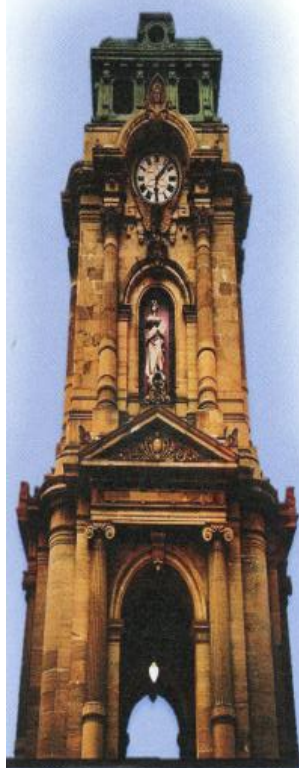
*Mariela Rendón Belmonte, José Trinidad Pérez Quiroz,
Benjamín Valdez Salas, Miguel Martínez Madrid,
Abraham López Miguel*

Por el trabajo presentado (oral)

ANÁLISIS DE INTERFASE ACERO/ELECTROLITO

"Amor, Orden y Progreso"

Pachuca de Soto, Hgo., del 18 al 22 de febrero de 2013



Dr. Ernesto Chigo Anota
Presidente de Comité Nacional



Cuerpo Académico de
Materiales UAEE-CA-8

Dr. Jesús García Serrano
Presidente del Comité Local



La Sociedad Mexicana de Electroquímica, A.C.
y THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY



otorgan la presente



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

Constancia



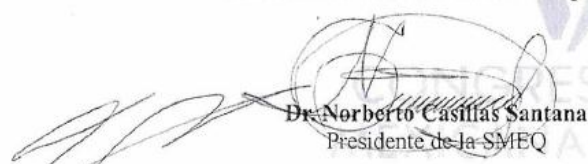
A

A. Bell Gómez, J.T. Pérez Quiroz, M. Rendon Belmonte, J. Terán Guillén, J.
Porcayo Calderón

Por la presentación del trabajo

Evaluación de la degradación del recubrimiento $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ utilizando la técnica de
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

en el *XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*
y el *5th Meeting of the Mexican Section of the ECS*
celebrado del 11 al 15 de junio de 2012, en la ciudad de Toluca, México.


Dr. Norberto Casillas Santana
Presidente de la SMEQ


M. en A.P. Guadalupe Santamaría González
Directora de la Facultad de Química, UAEM

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN


Dr. Bernardo A. Frontana Uribe

Dr. Carlos E. Barrera Díaz

XXXIII ENCUENTRO NACIONAL y
II Congreso Internacional de la **AMIDIQ**

San José del Cabo, BCS, México. Del 01 al 04 de Mayo del 2012.

"LA INGENIERÍA QUÍMICA Y LA SUSTENTABILIDAD"

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química, A.C. Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a

Rendón Belmonte Mariela. Pérez Quiroz José Trinidad. Orozco Gamboa German.

Por la presentación del trabajo titulado:

**"EVALUACION DE ACEROS INOXIDABLES FERRITICOS FRENTE AL FENOMENO DE CORROSION EN
CONDICIONES SEVERAS PARA UN PLATO COLECTOR DE FLUJO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE
TIPO PEM."**


Dr. Rubén González Núñez
PRESIDENTE AMIDIQ


Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández
VICE-PRESIDENTE AMIDIQ


Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

AMIDIQ

10.01



X INTERNATIONAL NACE MEXICAN SECTION CONGRESS

Otorga el presente

Diploma

A: **M. Rendón Belmonte, J. T Pérez-Quiroz, B. Valdez Salas, J. Porcayo Calderón**

Por haber presentado el trabajo:

STUDY OF OXIDE FILM FORMED ON REINFORCED STEEL CONCRETE STRUCTURES

*Dentro del Simposio 07 NACE: Corrosion and Metalurgy
Agosto 14 al 19 del 2011, Cancún, Quintana Roo.*

Dr. José G. Chacón Nava
Chairman

Dra. Citlalli Gaona Tiburcio
Co-Chairwoman



