



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 468**

51 Int. Cl.:  
**C04B 40/02** (2006.01)  
**C04B 28/02** (2006.01)  
**C04B 20/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06007016 .6**  
96 Fecha de presentación : **26.01.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1688403**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.08.2006**

54 Título: **Procedimiento de protección del refuerzo en hormigón armado.**

30 Prioridad: **27.01.2000 GB 0001847**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.10.2011**

73 Titular/es: **Imperial College of Science, Technology  
and Medicine  
Imperial College Road  
London Middlesex SW7 2BU, GB**

72 Inventor/es: **Glass, Gareth Kevin;  
Buenfeld, Nicholas Robert;  
Reddy, Barti y  
Viles, Robert Franklyn**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 365 468 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de protección del refuerzo en hormigón armado

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la protección frente a la corrosión del refuerzo de acero en hormigón armado, y a nuevos hormigones armados que tienen resistencia mejorada a la corrosión.

### Antecedentes de la invención

10 El refuerzo de acero en hormigón normalmente está protegido frente a corrosión por una película pasiva, que se forma sobre su superficie en el entorno alcalino en el hormigón. Sin embargo, con el paso del tiempo, la alcalinidad puede perderse por la acción del dióxido de carbono atmosférico, y la corrosión puede ser el resultado de esta pérdida de alcalinidad o de la contaminación del hormigón con iones agresivos, tales como cloruro. Estos dos procedimientos hacen a la película pasiva protectora inestable.

15 Cuando el hormigón es altamente alcalino, tolera un pequeño nivel de iones cloruro sin que se inicie la corrosión del acero. Sin embargo, cuanto mayor es el contenido de cloruro, mayor es el riesgo de corrosión inducida por cloruro. El contenido de cloruro que da como resultado el inicio de la corrosión se denomina nivel umbral de cloruro. El inicio de la corrosión puede detectarse eléctricamente, y está marcado por un aumento brusco en la corriente eléctrica. Se ha informado de que los contenidos de cloruro por encima del 0,2% en peso de cemento iniciarán la corrosión en muchas estructuras de hormigón armado.

20 Por lo tanto, se ha propuesto previamente retirar el cloruro por un procedimiento electroquímico. El procedimiento se ha descrito en el documento WO 98/35922 y las Patentes Europeas Nº 200.428 y 398.117, e implica hacer pasar una corriente eléctrica a través del hormigón aplicando una tensión, por ejemplo de 3 a 15 voltios, entre un ánodo temporalmente externo y el refuerzo de acero en el hormigón como cátodo. El efecto es provocar que los iones cloruro migren a través del hormigón a la superficie, y a una capa de electrolito que se ha colocado en la superficie.

25 La Patente Europea Nº 0 264 540 describe la prevención de la corrosión de estructuras de acero o refuerzos de acero de edificios, tratando la estructura de acero acabada o el refuerzo embebido con una solución de un silicato alcalino, que tiene una proporción de  $\text{Me}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de 1:2 a 1:3.

30 Se ha informado previamente de que un factor que afecta al inicio de la corrosión en hormigón contaminado con cloruro son los huecos de aire atrapado. El hormigón típicamente contiene aproximadamente un 1,5% en volumen de aire atrapado. La presencia de huecos en la superficie del acero aumenta el riesgo de que el entorno total se altere por la presencia de iones cloruro, generando condiciones en las que la película pasiva es inestable. Los productos de hidratación sólidos del cemento, que están ausentes en estas localizaciones, de lo contrario tendrían propiedades inhibitorias de la corrosión que resisten dichos cambios.

### Problema a resolver por la invención.

35 Los efectos de la pérdida de alcalinidad por la acción del dióxido de carbono en la atmósfera, contaminación por cloruro y presencia de huecos en el hormigón significan que, con el paso del tiempo, el refuerzo de acero se hace susceptible a la corrosión. La presente invención proporciona un medio para reducir este problema, en el que la resistencia del acero a la corrosión aumenta controlando la cantidad de huecos de aire en el hormigón, y proporciona una capa de álcali sólido sobre la superficie de acero.

### Sumario de la invención

40 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para reducir la corrosión del acero en hormigón armado, procedimiento que comprende formar una capa de álcali sólido, preferente al menos de un micrómetro de espesor, sobre el acero, haciendo pasar una corriente eléctrica directa entre un ánodo y el refuerzo como cátodo, antes de que el hormigón se haya endurecido, y en el que las condiciones están controladas para evitar la descarga de hidrógeno gas.

### Breve descripción de los dibujos

45 Las Figuras 1, 2 y 3 son imágenes electrónicas de retrodispersión, en un microscopio electrónico de barrido, de una sección pulida a través del acero en el hormigón.  
La Figura 1 muestra el resultado para el Ejemplo comparativo 1.  
La Figura 2 muestra el resultado para el Ejemplo de control 2 y la Figura 3 muestra el resultado para el Ejemplo 3.  
50 La Figura 4 es un gráfico que muestra la carga que pasa en el Ejemplo de control 4.

### Descripción detallada de la invención

El término álcali sólido incluye compuestos cuya solución saturada en agua tiene un pH por encima de 10. Dichos

compuestos mantienen la película pasiva estable y resisten una caída de pH a valores a los que puede ocurrir la corrosión, típicamente por debajo de 8,5. Los ejemplos incluyen hidróxido cálcico, silicato cálcico hidrato en gel, diversos hidratos de aluminato cálcico e hidróxido de litio.

El término cemento, en la presente memoria descriptiva, incluye todos los aglutinantes en el hormigón.

- 5 El término huecos se refiere a cavidades que no contienen fases sólidas del hormigón cuyo diámetro máximo sea de al menos 100 micrómetros. Para evitar dudas, los huecos no son necesariamente de forma esférica y pueden ser esferoidales o irregulares.

10 Preferentemente, la capa de álcali es de 1 a 500 micrómetros de espesor, preferentemente no es mayor de 100 micrómetros, más preferentemente no mayor de 80 micrómetros de espesor. Preferentemente, la capa cubre al menos el 20%, más preferentemente al menos el 60%, aún más preferentemente al menos el 70% del acero.

El hormigón reforzado, preferentemente, tiene un nivel umbral de cloruro de al menos 0,5, preferentemente de al menos 0,8% en peso del cemento.

Convenientemente, para potenciar la formación de hidróxido cálcico u otro álcali se incluye una o más de las siguientes etapas:

- 15 (i) se incluye una fuente adicional de iones calcio en la mezcla de formación de hormigón, o en el acero, antes de colar el hormigón  
 (ii) se incluye un medio en la mezcla de formación de hormigón, para ayudar a la migración de los iones calcio  
 (iii) se incluye un agente en la mezcla de formación de hormigón, para modificar la morfología del hidróxido cálcico  
 20 (iv) se aplica un álcali sólido al refuerzo antes de colar el hormigón, estando diseñados el material y su aplicación para resistir cualquier pérdida significativa de sus propiedades inhibitoras cuando está en contacto con el aire antes de colar el hormigón  
 (v) se incluye un medio en la mezcla de formación de hormigón para reducir los huecos de aire atrapado  
 25 (vi) se aplica un material al refuerzo antes de colar el hormigón, que reaccionará con la solución de poros en el hormigón para precipitar el álcali sólido en el refuerzo.

La fuente adicional de iones calcio incluida en la mezcla de formación de hormigón puede ser una sal de calcio, por ejemplo, nitrato o nitrito cálcico.

30 Por fuente adicional de iones calcio se entiende, además de las fuentes de iones calcio que están presentes normalmente en el cemento Portland, cemento de aluminato cálcico y cemento pozoalánico, usados en la fabricación de hormigón. Las cantidades adecuadas son tales que proporcionan una cantidad de iones calcio de al menos el 0,1% y, preferentemente, del 1 al 5% en peso de cemento en el hormigón.

El medio para ayudar a la migración de los iones calcio puede ser cualquier agente que potencie la solubilidad de los iones calcio, por ejemplo un agente secuestrante, tal como ácido etilendiaminatetraacético.

35 El agente para modificar la morfología del hidróxido cálcico puede ser un polisacárido o un compuesto tal como éter de dietilenglicol.

La fase de álcali, que puede ser hidróxido cálcico, puede aplicarse al refuerzo mediante un procedimiento de recubrimiento, tal como pulverización electrostática. Esto proporciona un depósito de álcali sobre el refuerzo que mantiene la alcalinidad.

40 Un material que puede hacer precipitar el álcali sólido sobre el acero cuando se pone en contacto con la solución de poros del hormigón es nitrato cálcico. Éste reaccionará con los hidróxidos de sodio y potasio en la solución de poros para producir hidróxido cálcico apenas soluble.

La invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

#### **Detalles experimentales para el examen por microscopio electrónico de barrido**

##### **- Detalles comunes a los Ejemplos 1 a 4.**

45 Las muestras de hormigón cilíndricas, de 72 mm de diámetro, se coloran con una cinta de acero localizada centralmente (de 17 mm de anchura por 70 mm de longitud, embebida en el hormigón). La proporción agua libre/cemento de 0,4 del hormigón contenía  $275 \text{ kgm}^{-3}$  de cemento Portland ordinario (OPC),  $680 \text{ kgm}^{-3}$  de agregado fino (arena de categoría M) y  $1230 \text{ kgm}^{-3}$  de agregado de 10 mm (grava del valle del Támesis). Las muestras se curaron durante 2 semanas. La preparación de la muestra consistió en el corte de un segmento que contenía el  
 50 acero, secado, impregnación al vacío con resina, bruñido y pulido.

Los intentos preliminares de producir una sección transversal pulida de acero en hormigón para examen SEM dieron como resultado una grieta fina en la interfaz. Dichos problemas han infestado otras investigaciones. Las posibles

causas de defectos son los materiales de corte y pulido de diferentes durezas, pequeñas diferencias en la expansión cuando las muestras se secaron en el horno, contracción durante el secado de la pasta de cemento y lixiviado de las especies solubles durante el pulido. Se tomaron un número de etapas para limitar estos efectos. Se usó una cinta de acero fina (50  $\mu\text{m}$ ) para limitar los efectos adversos del corte y pulido. Las muestras se soportaron firmemente durante el pulido y se usaron medios abrasivos basados en aceite. La necesidad de secado se redujo cuando las muestras se examinaron en un SEM de bajo vacío a una presión de 9 Pa. El secado limitado de las muestras se realizó a temperatura ambiente. Las condiciones de bajo vacío también significan que el recubrimiento conductor de la muestra no se requería. Como resultado, podían producirse muestras con una buena interfaz acero-hormigón de forma consistente.

5

10 Se usó un SEM JEOL 5410LV.

Los parámetros instrumentales para SEM fueron:

Tensión de aceleración = 20 kV;  
Corriente del rayo cargado = 55 A;  
Ajuste del tamaño de punto del rayo (SS) = 12.

### 15 **Ejemplo 1 - incluido para fines comparativos.**

Una muestra de control (PS 1) para comparación se coló sin adiciones al procedimiento experimental anterior.

Esto se muestra en la Figura 1, que es una imagen electrónica de retrodispersión obtenida en el microscopio electrónico de barrido de una sección pulida a través del acero en el hormigón. La escala de grises en estas imágenes depende de la densidad electrónica del material. Las fases de interés, graduadas en términos de su brillo, son acero (la más clara) > granos de cemento no hidratados > hidróxido cálcico > gel (predominantemente silicato cálcico hidratado (CSH) e hidratos que llevan aluminato y agregado > porosidad y huecos (la más oscura). No hay indicación general de ninguna formación preferente de hidróxido cálcico en el acero.

20

### **Ejemplo de control de 2. Uso de un reactante para formar álcali sólido por reacción con la solución de poros - incluido para ayudar a entender la invención.**

25 Se disolvió nitrato cálcico en agua desionizada para formar una solución saturada. La superficie del acero se limpió por arenado en húmedo en agua desionizada, de manera que el agua podía humedecer la superficie del acero en lugar de contraerlo para formar gotas. El acero se sumergió entonces en la solución de nitrato cálcico, se secó en el horno, se preparó una muestra y se ensayó como se ha descrito anteriormente. El resultado se da en la Figura 2 (referencias fotográficas CT 1-1). Esto muestra que el nitrato cálcico en el acero puede promover la formación de álcali sólido en el acero.

30

Los resultados se muestran en la Figura 2, que es una imagen electrónica de retrodispersión obtenida en el microscopio electrónico de exploración de una sección pulida a través del acero en el hormigón.

Hay una indicación general de que se ha formado más hidróxido cálcico en las proximidades del acero. Aproximadamente el 50% de la superficie del acero está cubierta por hidróxido cálcico y el espesor del hidróxido cálcico es de aproximadamente 20 micrómetros.

35

El elemento marcado como A es relativamente puro (sin contaminación con sílice) y puede haber resultado de la reacción de un cristal de nitrato cálcico con una solución de poros del cemento de hidratación.

### **Ejemplo 3. Uso de un reactante en la mezcla de hormigón para formar álcali sólido, por reacción con la solución de poros y tratamiento electroquímico.**

40 Se coló una muestra (ETC 1-2) con un contra-electrodo de malla de titanio, localizado sobre la circunferencia de la muestra que rodeaba la cinta de acero. Un capilar Luggin, cargado con gel de agar fraguado (2% de agar) y cloruro potásico (3%), se embebió parcialmente en el hormigón entre el acero y el contra-electrodo. Una solución acuosa que contenía un 5% de nitrato cálcico en peso de cemento se añadió a la mezcla de hormigón antes del moldeo. Un electrodo de referencia de calomelano saturado se fijó a la sonda Luggin después de moldear la muestra. Una corriente eléctrica se hizo pasar entonces al acero, manteniendo el potencial del acero a - 800 mV respecto al electrodo de referencia, electrodo de calomelano saturado, usando un potencióstato mientras que el hormigón fraguaba y se endurecía empezando a las 0,5 horas de colar el hormigón. La corriente se representó logarítmicamente como una función del tiempo y se calculó la carga que pasaba como una función del tiempo. La carga total que pasaba era de 0,35 Amp día por metro cuadrado de acero.

45

50 Esto muestra que una corriente eléctrica puede producir una capa de hidróxido cálcico en la superficie del acero cuando se añade nitrato cálcico a la mezcla de hormigón.

Los resultados se muestran en la Figura 3, que es una imagen electrónica de retrodispersión obtenida en el microscopio electrónico de barrido de una sección pulida a través del acero en el hormigón.

Hay una indicación clara de la formación de una capa de hidróxido cálcico en el acero. Aproximadamente el 70% de

la superficie del acero está cubierta por la capa, y el espesor de la capa es de aproximadamente 10 micrómetros.

Generalmente, también hay más hidróxido cálcico en la pasta de cemento.

**Ejemplo de Control 4. Uso de cinc como ánodo de sacrificio y un reactante en la mezcla de hormigón para formar un álcali sólido, por reacción con una solución de poros - incluido para ayudar a entender la invención.**

5

Se coló una muestra que contenía un disco de cinc de 45 mm de diámetro y un espesor de 5 mm. El cinc se localizó en el borde del acero se cargó en el centro de la muestra de hormigón. Una solución acuosa que contenía un 5% de nitrato cálcico en peso de cemento se añadió a la mezcla de hormigón antes de la colada. El cinc se conectó al acero a través de un dispositivo de medición de corriente. La corriente se representó logarítmicamente como una función del tiempo y se calculó la carga que pasaba como una función del tiempo.

10

La carga que pasaba se muestra en la Figura 4, que muestra el número de culombios por metro cuadrado de acero frente al tiempo y puede compararse con la carga que pasaba en el Ejemplo 1.

La Figura 4 muestra la carga que pasaba a la muestra mantenida a -800 mV (SCE) (ETC 1-2) mediante el tratamiento electroquímico, en comparación con la carga que pasaba cuando una muestra se acopló a un ánodo de cinc colocado directamente en el hormigón.

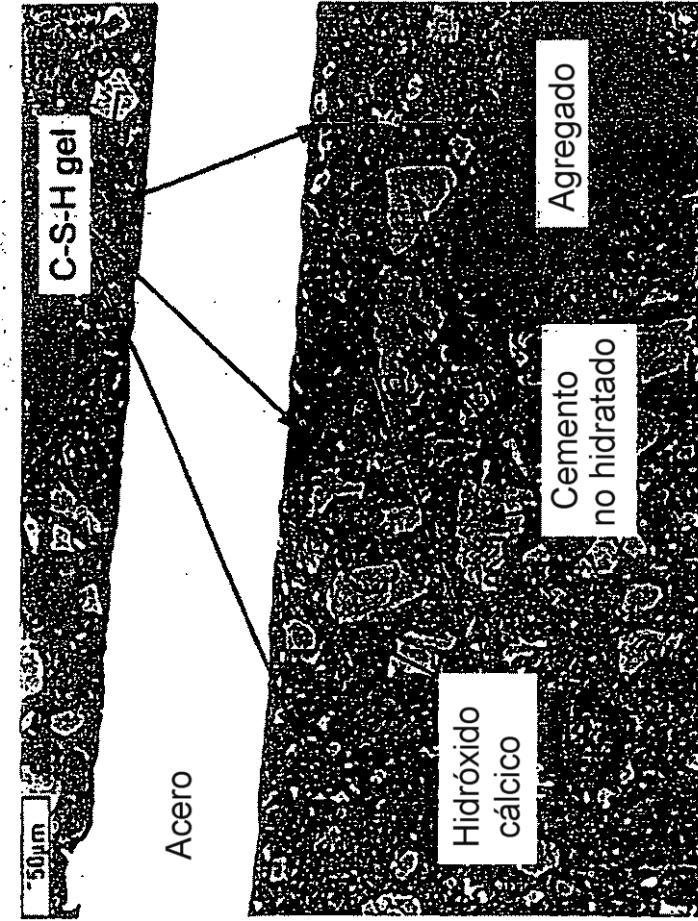
15

Esto demuestra que puede usarse un ánodo de sacrificio para hacer pasar la carga al acero.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para reducir la corrosión del acero en hormigón reforzado, procedimiento que comprende formar una capa de un compuesto alcalino sólido, preferentemente de al menos de un micrómetro de espesor, sobre el acero, haciendo pasar una corriente eléctrica directa entre un ánodo y el refuerzo como cátodo, antes de que el hormigón se haya endurecido, y en el que las condiciones se controlan para evitar la descarga de hidrógeno gas.
- 5
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el potencial del cátodo se mantiene a un nivel para evitar la descarga de hidrógeno gas.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que un agente que reacciona para formar álcali se ha añadido a la mezcla de hormigón antes de colar el hormigón.
- 10
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la corriente eléctrica se proporciona mediante uno o más ánodos de sacrificio conectados al acero.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la formación del álcali sólido se potencia por una o más de las siguientes etapas:
- 15
- (i) proporcionar una fuente adicional de iones calcio en la mezcla de formación de hormigón
  - (ii) incluir un agente en la mezcla de hormigón para ayudar a la migración de los iones calcio
  - (iii) incluir un agente en la mezcla de formación de hormigón para modificar la morfología del hidróxido cálcico
  - (iv) aplicar un recubrimiento de material rico en álcali al refuerzo de hormigón antes de colar el hormigón
  - (v) colocar un material sobre el acero que reaccionará con los productos de la reducción catódica, para generar un álcali sólido en el acero
  - 20
  - (vi) añadir un agente al acero antes de colar el hormigón, que reaccionará con la solución de poros del hormigón para formar un álcali sólido en el acero
  - (vii) añadir un agente a la mezcla de hormigón que migrará a la interfaz del acero, donde precipitará para formar álcali sólido.

Hormigón OPC (sin mezclas) y acero no aleado (PS1)

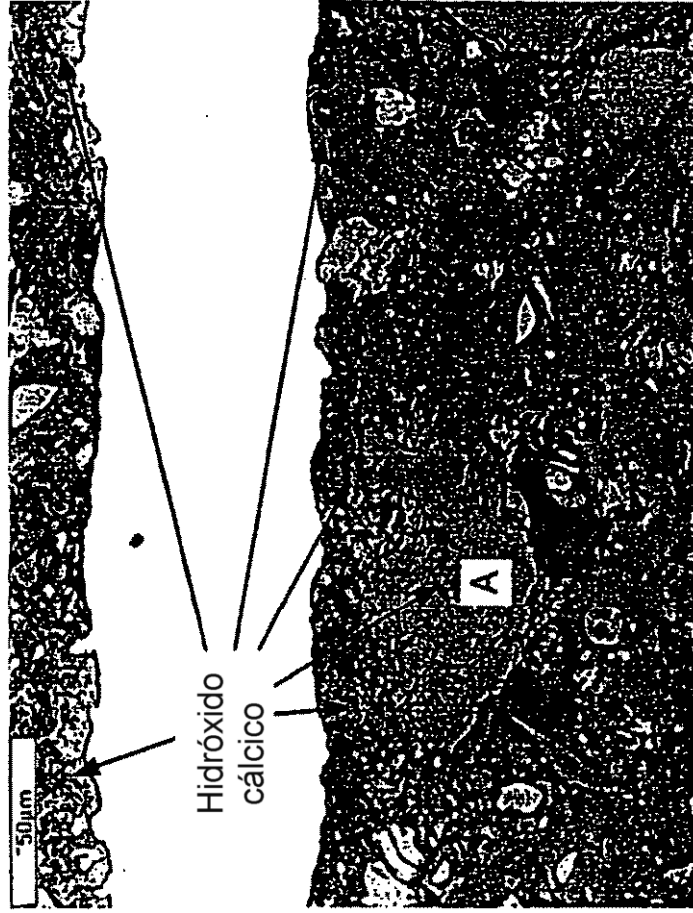


**Fig. 1**

Una imagen electrónica de retrodispersión obtenida en el microscopio electrónico de barrido de la sección pulida a través del acero en el hormigón. La escala de grises en estas imágenes depende de la densidad electrónica del material. Las fases de interés, graduadas en términos de su brillo, son acero (la más clara) > granos de cemento no hidratados > hidróxido cálcico (CH) > gel (predominantemente silicato cálcico hidratado (C-S-H) ~ agregado > porosidad y huecos (la más oscura). No hay una indicación general de ninguna formación preferente de hidróxido cálcico en el acero.

Solución de recubrimiento de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (CT1-1)

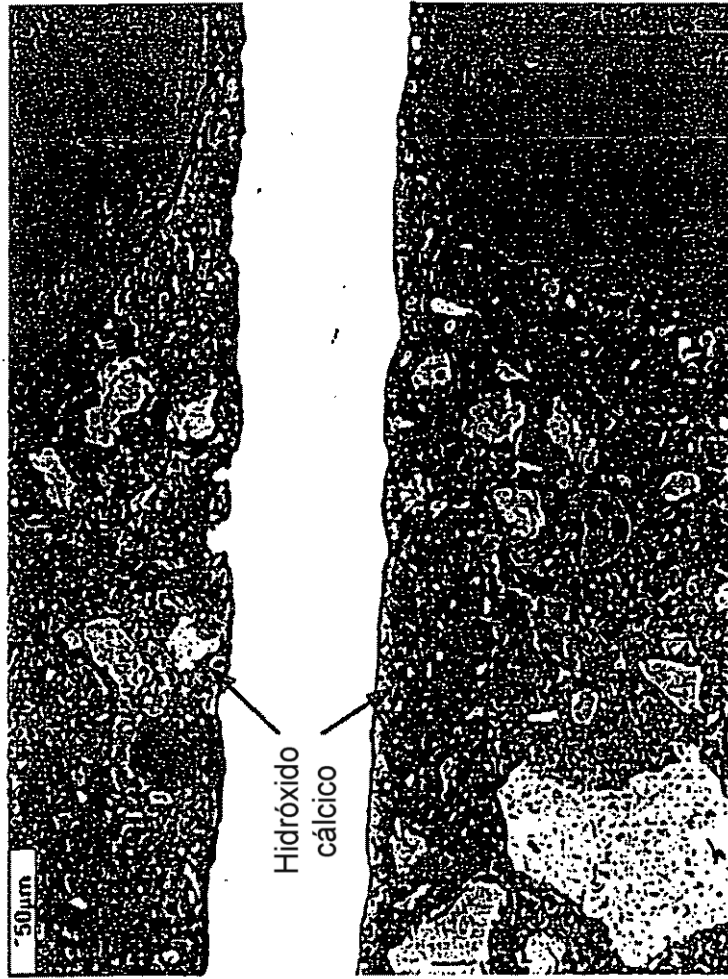
**Fig. 2**



Una imagen electrónica de retrodispersión obtenida en el microscopio electrónico de barrido de la sección pulida a través del acero en el hormigón. El acero estaba revestido de una solución saturada de nitrato cálcico que después se secó en el horno. Hay una indicación general de que se forma más hidróxido cálcico en las proximidades del acero. El elemento marcado como A es relativamente puro (sin contaminación con sílice) y puede haber resultado de la reacción de un cristal de nitrato cálcico con la solución de poros del cemento de hidratación.

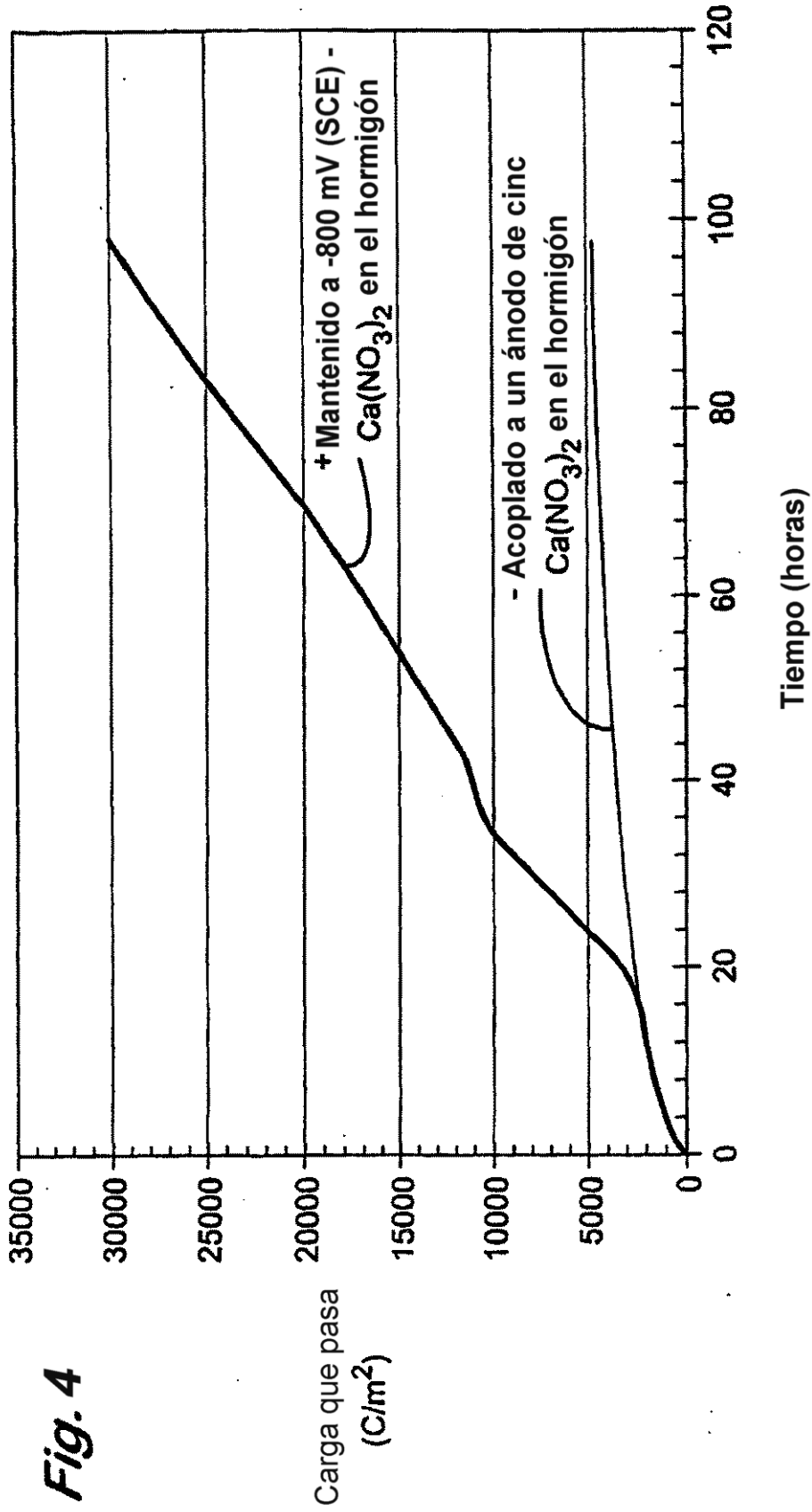


Hormigón tratado electroquímicamente con una mezcla de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (ETC1-2)



**Fig. 3**

Una imagen electrónica de retrodispersión obtenida en el microscopio electrónico de barrido de la sección pulida a través del acero en el hormigón. El hormigón contenía un 5% de nitrato cálcico en peso de cemento. Se hizo pasar una corriente al acero mientras el hormigón fraguaba y curaba. Hay una indicación clara de una capa de hidróxido cálcico sobre el acero. Obsérvese que también generalmente hay más hidróxido cálcico en la pasta de cemento.



Carga que pasa a una muestra tratada electroquímicamente mantenida a -800 mV (SCE) (ETC1-2) comparada con la carga que pasa cuando se acoplaba a un ánodo de cinc colocado en un ánodo de cinc colocado directamente en el hormigón.