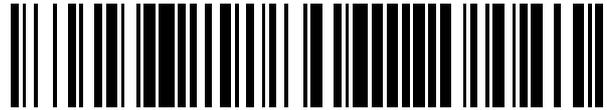


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 467**

51 Int. Cl.:

**C23F 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2000 E 00980814 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 1470266**

54 Título: **Mejoras en un sistema de protección catódica**

30 Prioridad:

**30.11.1999 US 451173**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**18.06.2014**

73 Titular/es:

**THE EUCLID CHEMICAL COMPANY (100.0%)  
19218 Redwood Road  
Cleveland, OH 44110, US**

72 Inventor/es:

**BENNETT, JACK E.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 469 467 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

Mejoras en un sistema de protección catódica

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere, en general, al campo de los sistemas de protección catódica para estructuras de hormigón armado, y se refiere particularmente al rendimiento de los sistemas de protección catódica que utilizan elementos de ánodo discretos encapsulados en la lechada o mortero cementoso.

**Descripción de la técnica anterior**

10 Los problemas asociados con el deterioro inducido por la corrosión de las estructuras de hormigón armado son ahora bien comprendidos. El refuerzo de acero ha tenido, en general, un buen rendimiento en los últimos años en estructuras de hormigón, tales como puentes, edificios, estructuras de estacionamientos, muelles y embarcaderos, ya que el ambiente alcalino del hormigón hace que la superficie del acero se "pasive", de manera que no se corroa. Desafortunadamente, debido a que inherentemente el hormigón tiene cierta porosidad, la exposición a la sal durante un número de años resulta en una contaminación con iones de cloruro del hormigón. Normalmente, la sal es introducida al hormigón en forma de agua de mar, aceleradores de fraguado o sal para deshielo.

15 Cuando la contaminación por cloruro alcanza el nivel del refuerzo de acero, destruye la capacidad del hormigón para mantener el acero en un estado pasivo o no corrosivo. Se ha determinado que una concentración de cloruro de 0,6 kg por metro cúbico de hormigón es un valor crítico por encima del cual puede producirse la corrosión del acero. Los productos de la corrosión del acero ocupan de 2,5 a 4 veces el volumen del acero original, y esta expansión ejerce una tremenda fuerza de tracción sobre el hormigón circundante. Cuando esta fuerza de tracción excede la resistencia a la tracción del hormigón, se desarrollan grietas y deslaminaciones. Con corrosión, congelación y descongelación continuas, y con el golpeteo del tráfico, la utilidad o la integridad de la estructura se ven finalmente comprometidas y es necesaria una reparación o sustitución. En la actualidad, las estructuras de hormigón armado continúan deteriorándose a un ritmo alarmante. En un informe reciente al Congreso, la Administración Federal de Carreteras informó que de los 577.000 puentes del país, 226.000 (39% del total) fueron clasificados como deficientes, y que 134.000 (23% del total) fueron clasificados como estructuralmente deficientes. Los puentes estructuralmente deficientes son aquellos que están cerrados, limitados sólo a vehículos ligeros, o que requieren una rehabilitación inmediata para permanecer abiertos. El daño en la mayoría de estos puentes es causado por la corrosión del acero de refuerzo. El Departamento de Transporte de los Estados Unidos ha estimado que se necesitarán \$ 90,9 mil millones para reemplazar o reparar el daño en estos puentes existentes.

30 Se han propuesto muchas soluciones a este problema, incluido un hormigón de mayor calidad, prácticas de construcción mejores, una mayor capa de hormigón sobre el acero de refuerzo, hormigones especiales, aditivos inhibidores de la corrosión, selladores de superficie y técnicas electroquímicas, tales como la protección catódica y la eliminación de cloruro. De entre estas técnicas, sólo la protección catódica es capaz de controlar la corrosión del acero de refuerzo durante un período de tiempo prolongado, sin la retirada completa del hormigón contaminado por la sal.

35 La protección catódica reduce o elimina la corrosión del acero, convirtiéndolo en el cátodo de una celda electroquímica. Esto resulta en la polarización catódica del acero, que tiende a suprimir las reacciones de oxidación (tales como la corrosión) en favor de las reacciones de reducción (tales como reducción de oxígeno). La protección catódica se aplicó primero a una plataforma de un puente de hormigón armado en 1973. Desde entonces, la comprensión y las técnicas han mejorado y, en la actualidad, la protección catódica se ha aplicado a más de un millón de metros cuadrados de estructuras de hormigón en todo el mundo. Los ánodos, en particular, han sido objeto de mucha atención, y se han desarrollado varios tipos de ánodos para circunstancias específicas y diferentes tipos de estructuras.

40 Un tipo de ánodo que se ha utilizado para la protección catódica de estructuras de hormigón armado es titanio catalizado. La configuración más común de ánodo de titanio catalizado ha sido una malla altamente expandida de titanio químicamente puro, que es catalizada por un revestimiento superficial delgado de óxidos de metales o mezclas de metales. Generalmente, las hebras de la malla del ánodo están separadas menos de aproximadamente 3 centímetros (1 1/3 pulgadas). Este tipo de ánodo ha sido especialmente exitoso para la protección de plataformas de hormigón armado, en cuyo caso el ánodo se fija a la superficie de hormigón superior y es revestido generalmente por 2,5-10 centímetros (1-4 pulgadas) de hormigón fresco. Esto se conoce como un sistema de ánodo distribuido, ya que cubre esencialmente toda la superficie de la estructura que está siendo protegida. El revestimiento de hormigón fresco sirve para encapsular el ánodo y proporcionar una nueva superficie de rodamiento para la plataforma de hormigón. Se han instalado aproximadamente 100.000 metros cuadrados (10.000.000 de pies cuadrados) de ánodo de titanio catalizado de esta manera, y dichos sistemas han proporcionado en general una vida útil larga y sin problemas.

50 Otra forma de ánodo de titanio catalizado que ha sido usada ampliamente consiste en una cinta de titanio puro, de 1,25 a 1,09 centímetros (0,5-0,75 pulgadas) de ancho por típicamente 63 metros (250 pies) de largo, que está catalizada también

5 por un revestimiento superficial delgado de óxidos de metales preciosos o mezclas de metales. El ánodo de cinta de titanio puede ser plano, o más normalmente, puede ser expandido para aumentar la superficie y proporcionar una mejor adherencia al hormigón. Típicamente, este tipo de ánodo de malla de cinta ha sido instalado en ranuras de 1,25 centímetros (0,5 pulgadas) de ancho por 1,9 centímetros (0,75 pulgadas) de profundidad, cortadas en la superficie superior de una plataforma de hormigón. Típicamente, las ranuras están separadas una distancia de 30,5 centímetros (12 pulgadas). Por lo tanto, este tipo de protección catódica se conoce como un sistema "ranurado". Después de colocar el ánodo de titanio catalizado en la ranura, la ranura se rellena con una lechada de cemento o mortero para encapsular la cinta de ánodo y proporcionar una superficie de rodadura plana. Este tipo de sistema ranurado ha sido particularmente ventajoso para la protección catódica de las plataformas de garajes de aparcamiento de hormigón armado, ya que puede ser instalado sin pérdida de espacio útil en el garaje y sin imponer peso muerto adicional sobre la estructura.

10 Sin embargo, estos sistemas ranurados no han tenido éxito en general. Después de un período de uso, la lechada en las ranuras se mancha con un líquido ácido, y la lechada aparece oscura y húmeda. Este líquido ácido ataca la pasta de cemento y causa el deterioro de la lechada o mortero que rodea el ánodo. En casos extremos, este líquido ha destruido completamente la lechada, dejando el ánodo totalmente expuesto. En otros casos, el líquido ha dañado y ha penetrado en la plataforma de hormigón. Dicho ataque ha causado que el voltaje del sistema de protección catódica aumente y, con el tiempo, no pueda suministrarse una corriente de protección adecuada dentro del voltaje disponible de la fuente de alimentación. Se ha especulado que dichos fallos han ocurrido en sistemas ranurados no distribuidos debido a que la corriente de protección catódica está confinada a un área relativamente pequeña, concentrando de esta manera los productos ácidos de la reacción del ánodo a un pequeño volumen de la lechada de hormigón. Esto está en contraste con el ánodo de malla altamente expandido, más exitoso, que distribuye eficazmente la corriente y los productos de reacción anódica sobre un área mucho más grande.

15 El ánodo con cinta de titanio catalizado ha sido usado también en otro tipo de sistema de ánodo no distribuido o discreto. En este caso, se perfora un orificio, típicamente de 1,9-2,5 centímetros (0,75-1 pulgadas) de diámetro y 15,2-61 centímetros (6-24 pulgadas) de largo en el elemento de hormigón. El orificio se rellena con lechada de cemento o mortero y el ánodo de titanio catalizado se inserta en la lechada o mortero fresco. Se afirma que este sistema es ventajoso para los elementos de hormigón de mayor tamaño, tales como columnas y vigas.

20 Pero estos ánodos discretos sufren los mismos problemas que los sistemas ranurados. Los productos ácidos de la reacción del ánodo están confinados a un área relativamente pequeña que rodea el ánodo y, finalmente, causan daños a la lechada o mortero cementoso, lo cual a su vez hace que el voltaje del sistema aumente. La causa exacta de este fenómeno no se conoce, pero se cree generalmente que es debido a la destrucción ácida de la pasta de cemento que rodea el ánodo seguido por un rápido aumento en la resistencia cerca de la interfaz ánodo-lechada. No se cree que los fallos sean debidos al secado del ánodo, ya que puede observarse que la interfaz ánodo-hormigón permanece mojada.

25 El documento WO 94/04474 A (BROOMFIELD JOHN PHILIP [GB]) 3 de Marzo 1994 (3/3/1994) se refiere a la estabilización electroquímica de masas minerales por ejemplo, hormigón endurecido reforzado con barras de acero. La estabilización puede ser llevada a cabo haciendo pasar corriente por un circuito electroquímico que tiene un electrodo o electrodos y un electrolito en contacto con los mismos situado en un conducto formado en el hormigón bajo tratamiento. Las barras pueden formar cátodos en dichas configuraciones y el líquido electrolito puede circular en los ánodos tubulares encamisados. El electrolito puede contener material de tratamiento iónica del hormigón (por ejemplo, litio, calcio y/o sodio en solución alcalina, en el que el electrodo es un ánodo, o nitrito cuando el electrodo es un ánodo) para estabilizar el hormigón, el electrolito está en contacto electroquímico con el hormigón bajo tratamiento y la masa bajo tratamiento y un contraelectrodo está en contacto electroquímico con el hormigón bajo tratamiento y separado del electrolito por hormigón, de manera que el material de tratamiento de hormigón en su forma iónica migra electroquímicamente a la masa mineral.

30 El documento WO 94/29496 A divulga un sistema de protección catódica para una estructura de hormigón armado. El documento WO 98/16670 se refiere también a dichas estructuras.

35 El refuerzo en el hormigón es protegido catódicamente conectando galvánicamente un ánodo de sacrificio, tal como un ánodo de zinc o aleación de zinc, al refuerzo, y poniendo en contacto el ánodo con una solución de electrolito que tiene un pH que se mantiene suficientemente alto para que se produzca la corrosión del ánodo, y para evitar la formación de película pasiva sobre el ánodo. El electrolito puede ser, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, pero es preferiblemente hidróxido de litio que actúa también como un inhibidor de la reacción alcalisilica.

40 Según la presente invención, se proporciona un conjunto de protección catódica para la protección catódica de hormigón armado tal como se expone en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas de la invención se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

## Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de protección catódica de hormigón armado y, más particularmente, a un procedimiento para mejorar el rendimiento y la vida útil de los ánodos discretos usados en un sistema de protección catódica. La expresión "ánodos discretos", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a ánodos encapsulados compuestos de elementos individuales que están separados unos de otros, en oposición a los ánodos distribuidos que cubren esencialmente toda la superficie de la estructura de hormigón.

El procedimiento de la presente invención comprende la colocación de un ánodo discreto integrable en, o sobre, el miembro de hormigón armado. El ánodo discreto se integra en una lechada de cemento o mortero para encapsular el ánodo y proporcionar un contacto para completar el circuito de protección catódica.

Una sal de litio seleccionada de entre el grupo que consiste en nitrato de litio (LiNO<sub>3</sub>), bromuro de litio (LiBr) y sus combinaciones, es añadida a la lechada de cemento o mortero que rodea el ánodo discreto. La función de la sal de litio es la de mejorar el rendimiento del sistema de protección catódica. El uso de la sal de litio resulta en un voltaje de funcionamiento más bajo y una vida útil más larga.

La sal de litio es añadida a la lechada de cemento o mortero a una concentración de al menos 0,05 gramos (base seca) por centímetro cúbico de lechada o mortero.

## Breve descripción de los dibujos

Otras características de la presente invención se harán evidentes para las personas con conocimientos en la materia a la que se refiere la presente invención tras la lectura de la memoria descriptiva siguiente con referencias a los dibujos adjuntos, en los que:

La Fig. 1 es un gráfico que muestra el voltaje en función del tiempo para un bloque que contiene ánodos Anode Ribbon Mesh ELGARD™ 100 (titanio catalizado) instalados en ranuras y que se hacen funcionar a una densidad de corriente acelerada de 0,138 miliamperios por cm (4,2 miliamperios por pie) (aproximadamente cuatro veces la tolerancia de corriente de diseño). El ánodo de cinta se integró en Set Grout™ (fabricado por Master Builders, Inc.) preparado mediante la adición de una solución al 17% en peso de nitrato de litio. Esto resultó en una concentración de nitrato de litio de aproximadamente 0,1 gramos por centímetro cúbico (base seca) de lechada. El bloque se hizo funcionar al aire libre en el noreste de Ohio durante 76 días.

La Fig. 2 es un gráfico que muestra la corriente en función del tiempo que compara el rendimiento de los sistemas de protección catódica con ánodo discreto de la presente invención con los sistemas de protección catódica de ánodo discreto de la técnica anterior. Los sistemas de protección catódica con ánodo están posicionados en orificios realizados en la estructura de hormigón.

La Fig. 3 es una ilustración de un conjunto de protección catódica con ánodo discreto según una realización adicional de la presente invención.

La Fig. 4 es un gráfico que muestra la corriente en función del tiempo que compara el rendimiento de un conjunto de protección catódica de ánodo discreto del tipo de la Fig. 3 con un conjunto de protección catódica con ánodo discreto de la técnica anterior.

## Descripción de realizaciones preferidas

La presente invención se refiere en general a todas las estructuras de hormigón armado en las que los sistemas de protección catódica son útiles.

En general, el metal de refuerzo en una estructura de hormigón armado es de acero al carbono. Sin embargo, pueden usarse también otros metales ferrosos.

El sistema de protección catódica de la presente invención se refiere a ánodos discretos. La expresión "ánodos discretos" es una expresión técnica. Un sistema de ánodo discreto está compuesto de elementos de ánodo individuales que están separados unos de los otros. Los elementos pueden estar en ranuras en la estructura de hormigón, orificios en la estructura de hormigón o en áreas parcheadas en la estructura de hormigón. Los elementos de ánodo están encapsulados en una lechada de cemento o mortero. Típicamente, múltiples elementos de ánodo están conectados juntos para operar en un circuito eléctrico paralelo para distribuir corriente de protección a la estructura.

Un tipo de ánodo discreto es una cinta de titanio puro, de 1,25-1,9 centímetros (0,5-0,75 pulgadas) de ancho por típicamente 63 metros (250 pies) de largo, que está catalizada por un revestimiento superficial delgado de óxidos de metales preciosos o mezclas de metales. El ánodo de cinta de titanio puede ser plano, o más comúnmente, puede estar expandido para aumentar la superficie y proporcionar una mejor adherencia al hormigón. Un ejemplo es Anode Ribbon

- Mesh ELGARD™ 100 (titanio catalizado). Las aberturas de diamante en la malla son muy pequeñas, por ejemplo, de aproximadamente un milímetro de ancho. Típicamente, este tipo de ánodo de malla de cinta ha sido instalado en ranuras de 1,25 centímetros (0,5 pulgadas) de ancho por 1,9 centímetros (0,75 pulgadas) de profundidad, cortadas en la superficie superior de una plataforma de hormigón. Típicamente, las ranuras están separadas una distancia de 20,3 a 30,5 centímetros (8 a 12 pulgadas). No es práctico formar ranuras en la superficie de una estructura de hormigón que tengan una separación menor de 20,3 centímetros (8 pulgadas). Una vez que el ánodo de titanio catalizado ha sido colocado en la ranura, la ranura se rellena con una lechada de cemento o mortero para encapsular la cinta de ánodo y proporcionar una superficie de rodadura plana.
- Otro tipo de ánodo discreto es un ánodo de cinta de titanio instalado en un orificio, típicamente de 1.9-2,5 centímetros (0,75-1 pulgadas) de diámetro y 15,2-61 centímetros (6-24 pulgadas) de largo, perforado en el elemento de hormigón. Al igual que con el sistema ranurado, típicamente los orificios se encuentran en centros de 20,3 a 30,5 centímetros (8 a 12 pulgadas). No es práctico perforar orificios en una estructura de hormigón que tengan una separación menor de 20,3 centímetros (8 pulgadas). El orificio se rellena con lechada de cemento o mortero y el ánodo se inserta en la lechada o mortero fresco.
- Se contempla otro tipo de ánodo discreto en el que un elemento de ánodo discreto, tal como un ánodo de cinta de titanio, es insertado en un parche en el hormigón donde ha tenido lugar la corrosión del acero de refuerzo, y donde se ha eliminado el hormigón deslaminado y contaminado con cloruro. El ánodo discreto usado de esta manera está destinado a proporcionar una protección catódica localizada al acero de refuerzo en el área inmediata del parche.
- Al igual que con el sistema de ánodo de tipo orificio o ranurado, si se usan más de un ánodo discreto, los ánodos se colocan típicamente con sus centros separados una distancia 30,5 centímetros (12 pulgadas). Si los ánodos están más cerca, por ejemplo, con una distancia entre centros igual o menor de 10 centímetros (cuatro pulgadas), entonces es probable que el sistema tenga características más afines a un sistema de ánodo distribuido, y el procedimiento de la presente invención no es necesario.
- Otras configuraciones de un ánodo discreto pueden ser contempladas por las personas con conocimientos en la materia pero, en cada caso, el ánodo consiste en elementos discretos separados unos de los otros por una distancia de al menos varios centímetros (diez o más), a diferencia de los ánodos que cubren esencialmente toda la superficie de la estructura, y cada elemento está configurado dentro de un área relativamente pequeña, confinada, frecuentemente rodeada sustancial o completamente por la estructura de hormigón armado.
- La composición de estos ánodos puede incluir titanio catalizado, subóxido de titanio o metales de sacrificio tales como zinc, aluminio o sus aleaciones.
- Independientemente de su composición, el ánodo discreto se integra en una lechada de cemento o mortero para encapsular el ánodo y es provisto de un contacto eléctrico para completar el circuito de protección catódica. Típicamente, se usa una lechada fluida para aplicaciones horizontales, mientras que, típicamente, se usa un mortero espatulable para aplicaciones verticales y elevadas. Típicamente, la lechada de cemento o mortero se suministra en forma de polvo y se mezcla en el lugar con agua o una solución suministrada por el fabricante. La lechada de cemento o mortero debe tener una resistividad volumétrica baja para permitir el funcionamiento del sistema de protección catódica a un voltaje razonable. Varias de dichas lechadas y morteros están disponibles comercialmente y son bien conocidas por las personas con conocimientos en la materia.
- Cuando los ánodos discretos son de sacrificio, pueden estar conectados de manera local o remota directamente al acero de refuerzo circundante. En este caso, la corriente de protección fluye espontáneamente ya que las reacciones electroquímicas que causan el flujo de corriente se ven favorecidas termodinámicamente, y no se necesita ninguna fuente de alimentación.
- En la presente invención, se añade una sal de litio seleccionada de entre el grupo que consiste en nitrato de litio (LiNO<sub>3</sub>), bromuro de litio (LiBr) y sus combinaciones, a la lechada o mortero de encapsulación. La sal de litio puede incorporarse en la mezcla seca antes de la hidratación, o puede añadirse al agua o solución que se añade a la mezcla antes de la colocación. Esto último es especialmente ventajoso, ya que estas sales de litio están fácilmente disponibles y son económicas cuando se suministran como soluciones acuosas. Típicamente, la sal preferida para su uso en ánodos de sacrificio sería el bromuro de litio.
- La cantidad de sal de litio requerida varía dependiendo del tipo de ánodo, del tipo de lechada de cemento, de la densidad de corriente y de la geometría de la estructura. En términos generales, la cantidad de sal de litio requerida es aquella necesaria para facilitar el transporte de los productos de reacción del ánodo y para mantener un voltaje de funcionamiento del sistema relativamente bajo. Preferiblemente, la cantidad de sal de litio requerida es de aproximadamente 0,05 a 1,0 gramos (base seca) por centímetro cúbico de lechada de cemento o mortero endurecido. Si se usa demasiada poca sal de litio, no se conseguirá el resultado deseado. Si se usa demasiada sal de litio, esto resultará en un gasto adicional para no obtener ningún beneficio. Una solución de aproximadamente 5,2 mol de nitrato de litio (que es muy concentrado),

5 cuando es añadida a una mezcla de lechada de cemento o mortero en proporciones normales proporciona una concentración de sal en la lechada de cemento o mortero de aproximadamente 0,1 gramo por centímetro cúbico. Una solución de aproximadamente 10,9 mol de bromuro de litio (que es muy concentrada), cuando se añade a una mezcla de lechada de cemento o mortero en proporciones normales proporciona una concentración de sal en la lechada de cemento o mortero de aproximadamente 0,25 por centímetro cúbico.

Cuando el sistema de protección catódica está conectado al acero de refuerzo de la estructura de hormigón, los iones de litio migran hacia el acero de refuerzo. Sin embargo, en la presente invención, la cantidad de iones de litio en la lechada o mortero es suficiente para que el agotamiento de los iones de litio de las proximidades de los ánodos discretos sea insignificante.

10 Se ha encontrado que el uso de sales de litio, tal como divulga la presente invención mitiga los efectos nocivos de los productos de reacción del ánodo. Se ha encontrado que el sangrado de líquido ácido a la superficie de hormigón y el deterioro posterior de la lechada y el hormigón circundante se retrasan. Se ha encontrado que el aumento del voltaje del sistema asociado con dicho deterioro disminuye. Se cree que las sales de litio de la presente invención son únicas en este sentido. No se consigue el mismo beneficio mediante la adición de sales de sodio, por ejemplo. Las razones de la eficacia de las sales de litio para mejorar el rendimiento de los ánodos discretos no se comprenden completamente.

15 Aunque no está respaldado por ninguna teoría, se piensa que una alta concentración de sales de litio cerca de la interfaz ánodo-lechada o mortero produce una región de alta conductividad y alta tasa de difusión, que facilita la migración de los productos de reacción de ánodo lejos de la interfaz ánodo-lechada de cemento o mortero. Si no se permite que los productos de reacción del ánodo se concentren, será menos probable que destruyan la pasta de cemento por disolución de hidróxido de calcio, seguido por la canalización de líquido ácido a lo largo del ánodo y a través de las grietas. La propiedad de las sales de litio de promover la retención de la humedad puede ser, posiblemente, un factor, pero no se considera como crítico, ya que se observa que estas áreas permanecen húmedas en cualquier caso.

20 Puede ser ventajoso añadir también ciertos agentes para mejorar la eficacia de las sales de litio. Por ejemplo, puede ser ventajoso incluir un agente humectante o agente tensioactivo en la solución de sal de litio. El agente humectante o agente tensioactivo se añade convenientemente al agua o líquido antes de mezclar con la mezcla de lechada o mortero seco. El agente humectante o agente tensioactivo ayuda a la humectación y a la migración de los productos de reacción de ánodo lejos de la interfaz ánodo-hormigón. Los jabones, alcoholes, ácidos grasos y detergentes son agentes humectantes eficaces.

25 Hay un gran número de agentes tensioactivos disponibles comercialmente. El agente tensioactivo debería ser uno que tuviera buenas características de humectabilidad y preferiblemente es uno que es soluble en agua u otro disolvente polar. Un agente tensioactivo preferido es una amina catiónica o compuesto de amonio. Generalmente, los agentes tensioactivos tienen una parte hidrófoba, que incluye normalmente una cadena de hidrocarburos larga, y una parte hidrófila que hace que el compuesto sea soluble en agua u otro disolvente polar. En un agente tensioactivo catiónico, la parte hidrófila de la molécula lleva una carga positiva, que es responsable de las propiedades tensioactivas. Los ejemplos de agentes tensioactivos catiónicos son acetatos de aminas, cloruros de alquil trimetil amonio, cloruros de dialquil dimetil amonio, cloruros de alquil piridinio y cloruro de lauril dimetil bencil amonio.

30 Un agente tensioactivo catiónico que se ha encontrado que es particularmente útil en la presente invención incluye la siguiente combinación de ingredientes:

cloruro de n-alkil (50% C<sub>14</sub>, 40% C<sub>12</sub>, 10% C<sub>16</sub>) dimetil bencil amonio 80 ppm

40 Cloruro de octil decil dimetil amonio 12,5 ppm

Cloruro de dioctil dimetil amonio 6,25 ppm

Cloruro de didecil dimetil amonio 6,25 ppm

45 Este agente tensioactivo catiónico es comercializado por Lysol® como su limpiador de desodorización. Se divulga en las patentes US Nº 5.454.984 y 5.522.942. Otro agente tensioactivo que se ha encontrado que es eficaz es "SPRAY AND WASH" comercializado por Dow Brands, Indianapolis, Indiana.

50 Preferiblemente, el agente tensioactivo se usa en la cantidad de al menos aproximadamente 50 ppm de agente activo en el agua o líquido añadido a la lechada o mortero seco para hidratar la lechada o mortero, más preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 ppm. Se encontró que un porcentaje de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2% en volumen de limpiador de desodorización Lysol®, más preferiblemente, aproximadamente el 1%, funcionaba bien.

También puede ser ventajoso añadir un hidróxido de metal alcalino a la lechada o mortero. El exceso de álcali añadido de esta manera neutralizará el ácido producido en el ánodo, y prevendrá los efectos nocivos del ácido sobre la lechada de

cemento o mortero.

**Ejemplo I**

5 Se construyó un bloque de hormigón con dimensiones de 30,5 x 30,5 x 10,2 centímetros (12 x 12 x 4 pulgadas). El bloque contenía cuatro barras de refuerzo de 22,9 centímetros (9 pulgadas) de largo N° 6 (1,9 centímetros de diámetro) con sus centros separados 7,6 centímetros (3 pulgadas). Había una profundidad de 2,54 centímetros (1 pulgada) de cubierta, medida desde la superficie de trabajo del bloque. Las barras de refuerzo estaban conectadas eléctricamente formando una cuadrícula. El cloruro se mezcló en el hormigón para conseguir una concentración de cloruro total (soluble en ácido) de 11,89 kg/m<sup>2</sup> (20 libras por yarda cúbica) (aproximadamente el 0,52% de cloruro por peso de hormigón). Las proporciones de la mezcla del hormigón eran las siguientes:

Cemento Portland Tipo 1 (Essroc)	425 kg/m <sup>3</sup> (715 lb/yd <sup>3</sup> )
Agregado fino de arena de carretera	600 kg/m <sup>3</sup> (1.010 lb/yd <sup>3</sup> )
No. 57 de American Aggregates Limestone	1.090 kg/m <sup>3</sup> (1.830 lb/yd <sup>3</sup> )
Agua	170 kg/m <sup>3</sup> (285 lb/yd <sup>3</sup> )
Aire	Aproximadamente 6%

10

Después de un período de curado en molde de 24 horas, el bloque se colocó en una habitación de temperatura/humedad controladas mantenida a una humedad relativa del 100% y 23°C (74°F), donde permaneció durante 28 días.

15

Se cortó una ranura de 1,25 centímetros de ancho x 1,9 centímetros de profundidad (0,5 pulgadas de ancho x 0.75 pulgadas de profundidad) en la parte superior del bloque, posicionada paralela a, y a medio camino entre, las barras de refuerzo. A continuación, se colocó un Anode Ribbon Mesh ELGARD™ (ánodo de titanio catalizado discreto) en la ranura.

20

La ranura del bloque se rellenó con Set Grout™ de Master Builders, Inc., modificado mezclando la lechada seca con solución de nitrato de litio a la cantidad del 17% en peso de la mezcla seca. La solución de nitrato de litio contenía aproximadamente 360 gramos por litro de nitrato de litio y un 1% en volumen de limpiador de desodorización Lysol®. La lechada preparada de esta manera se colocó en la ranura para encapsular completamente la malla de cinta de ánodo. Después del curado, la lechada endurecida contenía aproximadamente 0,1 gramos de nitrato de litio (base seca) por centímetro cúbico de lechada. A continuación, el bloque se envolvió en plástico durante dos semanas para el curado en húmedo de la lechada.

25

Después del curado, el ánodo y el acero de refuerzo se conectaron a una fuente de alimentación y se les suministró una corriente constante de 4,2 miliamperios. Esta corriente es 4,2 veces la corriente de diseño del Anode Ribbon Mesh ELGARD™ 100 (titanio catalizado). Por lo tanto, esto es un ensayo acelerado diseñado para acelerar el deterioro debido al producto de la reacción del ánodo. El bloque se mantuvo a esta densidad de corriente al aire libre en el noreste de Ohio, desde Julio a Septiembre de 1999. El voltaje entre el ánodo y el acero de refuerzo se registró semanalmente, y se muestra como una función del tiempo en la Fig. 1. La subida y la caída del voltaje mostrado en la Fig. 1 son debidas, en parte, a las variaciones naturales al aire libre en la temperatura y el contenido de humedad.

30

Después de 76 días en línea, el bloque preparado con Set Grout™ dopado con la solución de nitrato de litio parecía inalterado y no mostró evidencia de sangrado o humedad. Este bloque tratado mostró un ligero aumento en el voltaje, tal como se muestra en la Fig. 1, pero no tan grande como se esperaría para un bloque no tratado.

35

Las personas con conocimientos en la materia reconocerán que se esperaría que un bloque preparado en la manera descrita anteriormente, pero sin la adición de nitrato de litio, que se ha hecho funcionar a esta densidad de corriente durante 76 días, tuviese una mayor cantidad de líquido ácido sangrando a través de la superficie superior de la lechada. Probablemente, la lechada tendría un aspecto oscuro y húmedo, y el líquido ácido causaría un ablandamiento y una decoloración de la lechada. El voltaje de funcionamiento de un bloque sin la adición de nitrato de litio sería probablemente superior a aproximadamente siete (7) voltios.

40

Este ejemplo confirmó que la adición de nitrato de litio mejora en gran medida el rendimiento de los ánodos de titanio catalizados discretos integrados en una lechada de cemento.

**Ejemplo II**

Se construyó un bloque de hormigón armado de 30,5 x 30,5 x 10,2 centímetros (12 x 12 x 4 pulgadas) usando hormigón

## ES 2 469 467 T3

con las siguientes proporciones de la mezcla:

Cemento Portland Tipo 1 (Essroc)	425 kg/m <sup>3</sup> (715 lb/yd <sup>3</sup> )
Agregado fino de arena de carretera	600 kg/m <sup>3</sup> (1.010 lb/yd <sup>3</sup> )
No. 57 de American Aggregates Limestone	1.090 kg/m <sup>3</sup> (1.830 lb/yd <sup>3</sup> )
Agua	170 kg/m <sup>3</sup> (285 lb/yd <sup>3</sup> )
Aire	6 ± 2%

5 El bloque contenía cuatro barras de refuerzo N° 6 de 1,9 centímetros (0,75 pulgadas) de diámetro por 22,9 centímetros (9 pulgadas) de largo. Las barras de refuerzo estaban separadas 7,6 centímetros (3 pulgadas) y paralelas entre sí, con 5,1 centímetros (2 pulgadas) de cubierta entre las barras y la superficie superior del bloque. El bloque se construyó en 1996, y se mantuvo al aire libre en Ohio hasta este experimento.

10 Para este experimento, se cortaron cuatro orificios de 5,1 centímetros (2 pulgadas) de diámetro por 5,1 centímetros (2 pulgadas) de profundidad en el bloque, en el que cada orificio estaba a 7,6 centímetros (3 pulgadas) de distancia de una esquina del bloque. Se fijó una conexión de cable de cobre trenzado galga 18 a cada una de las cuatro piezas largas de 4,1 centímetros (1,6 pulgadas) de largo de Standard Platline™ Zinc Ribbon Anodes usando conectores de anillo y tornillos autorroscantes. Standard Platline Ribbon es un ánodo de zinc puro producido por Platt Brothers & Company, Waterbury, Connecticut. A continuación, las conexiones se revistieron después con un epoxi no conductor de dos partes, y los ánodos se posicionaron en la parte inferior de los cuatro orificios cortados.

15 A continuación, los orificios se llenaron con las siguientes mezclas basadas en Eucopatch, un material de reparación cementoso de una pieza producido por Chemical Company Euclides, Cleveland, Ohio. El pH de cada mezcla (tomada en húmedo) se indica como sigue:

	Peso de zinc	Material de mezcla	pH
1.	35,19 gm	648 gm Eucopatch + 100 ml de agua	12,5*
2.	34,19 gm	648 gm Eucopatch + 100 ml de agua + 8,4 gm de LiOH	14,5*
3.	35,20 gm	648 gm Eucopatch + 100 ml solución de 950 gm/l de LiBr	7,4*
4.	34,95 gm	648 gm Eucopatch + 100 ml de solución de 360 gm/l de LiNO <sub>3</sub>	10,3*
* pH estimado			
** pH medido			

Después de dejar curar dos días el Eucopatch, cada ánodo fue energizado por una conexión eléctrica a las barras de refuerzo. La conexión se realizó a través de una resistencia de 10 ohmios para facilitar la medición del flujo de corriente galvánica. El flujo de corriente de protección al acero de refuerzo se registró y se muestra en la Fig. 2.

20 Tal como se muestra en la Fig. 2, el flujo de corriente catódica de protección proporcionado por el ánodo rodeado tanto por Eucopatch como por Eucopatch + LiOH era muy bajo, generalmente de aproximadamente 0,01 mA después de 20 días. La corriente de protección proporcionada por el ánodo rodeado por la solución Eucopatch + LiNO<sub>3</sub> era mucho más alta, aproximadamente de 0,15 mA, después de 20 días, y la corriente de protección proporcionada por la solución Eucopatch + LiBr era todavía más elevada, aproximadamente 0,45 mA, después de 20 días. Las personas con conocimientos en la materia reconocerán que la instalación de todos los cuatro experimentos en el mismo bloque reducirá la corriente de protección proporcionada por cada ánodo, y también hará que la comparación entre ánodos sea especialmente pertinente. Las corrientes catódicas más altas proporcionadas por los ánodos de zinc discretos rodeados de mezclas que contienen LiBr y LiNO<sub>3</sub> resultarán en una mayor polarización catódica del acero de refuerzo y, por lo tanto, una mayor protección contra la corrosión que la proporcionada por los ánodos de zinc rodeados por mezclas que contienen sólo agua y LiOH. En este experimento, tanto LiBr como LiNO<sub>3</sub> eran claramente mucho más eficaces para activar el ánodo de zinc que el LiOH.

### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la realización de la Fig. 3. La Fig. 3 muestra una estructura 12 de hormigón reforzado con acero, cuyo refuerzo 14 es sometido a la corrosión debida a la carbonatación o la penetración de iones cloruro de la sal de deshielo o aceleradores de fraguado. El hormigón 16 original de la estructura todavía puede ser estructuralmente firme, pero puede estar contaminado con cloruro. Un bache o excavación 18 es representativo de daños causados por la corrosión del refuerzo 14, en el que los productos de corrosión han resultado en la expansión del refuerzo 14 y el posterior agrietamiento y deslaminación del hormigón 16. De esta manera, el hormigón 16 requiere parches.

En la presente invención, un conjunto 20 es colocado en la excavación 18 con el propósito expreso de prevenir la corrosión y la posterior deslaminación del hormigón 16 original fuera de la excavación 18. Un extremo del conjunto 20 se muestra en un corte en sección transversal para ilustrar mejor las características de la presente invención. El conjunto 20 consiste en un ánodo 22 de sacrificio rodeado por una lechada de cemento o mortero 24 de activación a la cual se ha añadido bromuro de litio, nitrato de litio o una combinación de los mismos. Unos terminales 26 de alambre conectan el ánodo 22 de sacrificio y el refuerzo 14. Después de posicionar el conjunto 20 en la excavación 18, a continuación, la excavación 18 es parcheada con material de parche cementoso (no mostrado) para restaurar la superficie de hormigón original. Una vez que el material de parche está en su lugar, la corriente galvánica de protección fluirá desde el ánodo 22 de sacrificio al acero de refuerzo para mitigar un daño adicional por corrosión de la estructura.

Los ánodos 22, la lechada o mortero 24 de activación y los terminales 26 de alambre se ensamblan como unidades prefabricadas para una instalación simplificada en un sitio de construcción. Las unidades prefabricadas (conjuntos 20) se realizan posicionando un ánodo 22 en el interior de un molde (no mostrado) de manera que los terminales 26 se extiendan al exterior del molde y, a continuación, vertiendo la lechada o mortero 24 de activación en el molde alrededor del ánodo 22. El conjunto 20 que comprende el ánodo 22 y la lechada o mortero 24 puede tener una diversidad de formas y tamaños. El conjunto 20 puede ser largo y delgado, tal como se muestra en la Fig. 3, o corto y redondo o cuadrado, o puede tener cualquier número de otras configuraciones. El conjunto debe ser suficientemente pequeño en al menos una dirección para permitir su colocación en excavaciones con una profundidad tan reducida como aproximadamente 5,1 centímetros (2 pulgadas) cubierto con al menos varios milímetros de material de parche.

Tal como se muestra en la Fig. 3, los ánodos discretos son aquellos que no están distribuidos esencialmente sobre toda la superficie de la estructura de hormigón que está siendo protegida, sino que, en su lugar, están posicionados sólo ocasionalmente para una protección más localizada contra la corrosión. Típicamente, se posicionan múltiples ánodos discretos en un área del parche. La separación entre ánodos discretos es típicamente de al menos aproximadamente 10 centímetros (4 pulgadas). Las unidades prefabricadas se colocan típicamente en el borde de una excavación o parche con separaciones apropiadas entre las líneas centrales, y se conectan directamente al acero de refuerzo expuesto contiguo.

Los ejemplos de materiales 22 de ánodo de sacrificio son zinc, aluminio, magnesio o sus aleaciones. Dichos materiales de ánodo exhiben un potencial inherentemente electronegativo y, como tal, se sacrifican corroyéndose para proporcionar corriente para la protección catódica del acero en el hormigón.

En la realización de la Fig. 3, la sal de litio se mezcla en la lechada o mortero 24 junto con el agua usada para la hidratación del material cementoso, antes de encapsular el ánodo con la lechada de cemento o mortero. De manera alternativa, la sal de litio seca puede ser mezclada en la lechada o mortero seco antes de la adición de agua. Tal como se ha indicado anteriormente, la sal de litio se añade en la cantidad de 0,05 gramos por fin (base seca) por centímetro cúbico de lechada o mortero endurecido. Para obtener unos resultados óptimos en esta realización, la sal de litio se añade en la cantidad de 0,10 a 0,50 gramos (base seca) por centímetro cúbico de lechada o mortero endurecido. Cuando se usa en estas cantidades, el pH de la lechada o mortero oscila entre aproximadamente pH 7 y pH 10.

La lechada o mortero 24 usados para encapsular el ánodo 22 de sacrificio pueden estar compuestos simplemente de arena, cemento y agua, o pueden ser modificados por uno o más de entre diversos aditivos usados típicamente para mejorar las propiedades de los productos de reparación cementosos. Dichos aditivos incluyen reductores de agua, cenizas volantes, humo de sílice, látex y otros polímeros. En cualquier caso, la lechada o mortero que encapsula el ánodo de sacrificio no debería tener una resistividad volumétrica superior a 20.000 ohm-centímetro. También debería tener una resistencia suficiente para soportar el abuso y la manipulación típica que se producen en los proyectos de construcción en campo.

El espesor de la lechada de cemento o mortero 24 que rodea el ánodo 22 de sacrificio es típicamente de al menos 0,30 centímetros y, preferiblemente, de aproximadamente 0,50 a 2,0 centímetros. Si el espesor de la lechada de cemento o mortero 24 es demasiado delgado, no mantendrá de manera efectiva el ánodo 22 de sacrificio en un estado activo a largo plazo, mientras que si el espesor de la lechada de cemento o mortero 24 es demasiado grueso, incurrirá en un mayor costo para no obtener ningún beneficio.

El ánodo 22 de sacrificio es energizado mediante la conexión del terminal 26 de alambre entre el ánodo 22 y el refuerzo 14 de acero. El terminal 26 de alambre puede ser de cobre, acero u otros metales, y puede ser fundido, soldado o conectado

mecánicamente o de otra manera tanto al ánodo como al acero para proporcionar un contacto eléctrico seguro con una baja resistencia eléctrica. El alambre puede estar aislado o no.

5 Un propósito de los conjuntos 20 de esta realización de la presente invención es proporcionar suficiente corriente de protección localizada para polarizar el acero fuera de la excavación y prevenir el efecto conocido como "efecto de anillo de ánodo", la tendencia del refuerzo de acero fuera de la excavación 18 a convertirse en anódico y experimentar una degradación más rápida debido a la mayor actividad de la corrosión. De esta manera, los conjuntos 20 están situados preferentemente en el perímetro de la excavación 18. Para una mejor eficacia, los conjuntos 20 ánodo-mortero se instalan con una separación de aproximadamente 10,2-30,5 centímetros (4-12 pulgadas). Si se instalan a una separación mayor de aproximadamente 50,8 centímetros (20 pulgadas), es posible que los ánodos 22 no proporcionen una protección adecuada al acero situado a medio camino entre los ánodos. De manera alternativa, los conjuntos 22 ánodo-mortero pueden ser instalados en una estructura de hormigón, separados a intervalos regulares para proporcionar una protección general para el acero integrado.

15 A continuación, se describe una ilustración adicional de esta realización de la presente invención. Un bloque de hormigón reforzado con acero fue construido y mantenido según se ha descrito en el Ejemplo 1. Para este experimento, se cortaron dos orificios cuadrados de 10,2x10,2 centímetros (4x4 pulgadas) por 5,1 centímetros (2 pulgadas) de profundidad en la superficie superior del bloque de hormigón.

20 Se fijó un cable de cobre a una pieza de 4,1 centímetros (1,6 pulgadas) de largo Standard Platline™ Zinc Ribbon Anode, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. A continuación, el ánodo de zinc fue moldeado en un "disco" de 6,4 centímetros (2 ½ pulgadas) de diámetro por 2,5 centímetros (1 pulgada) de profundidad usando Sika 223 mezclado con 950 gm/l de solución de LiBr. Sika 223 es un material de reparación cementoso, de un único componente, para el parcheo vertical y elevado de hormigón producido por Sika Corporation de Lyndhurst, Nueva Jersey. El pH de la mezcla cementosa húmeda se midió como aproximadamente 7,5.

25 El disco construido de esta manera se colocó a continuación en uno de los orificios cuadrados en el bloque, y el orificio se parcheó usando material de reparación de parches Sika 223. Se colocó un disco Galvashield-XP comercial en el otro orificio cuadrado, y este orificio fue parcheado también usando Sika 223. El disco Galvashield-XP no contenía sal de LiNO<sub>3</sub> o LiBr. Se ha informado que contiene LiOH. La conexión se realizó desde cada ánodo al acero de refuerzo a través de una resistencia de 10 ohmios para facilitar la medición del flujo de corriente galvánica. El flujo de corriente de protección al acero de refuerzo se registró y se muestra en la Fig. 4.

30 Como puede observarse en la Fig. 4, el flujo de corriente de protección proporcionado por el ánodo de zinc en la mezcla que contenía LiBr era de aproximadamente cinco (5) veces el proporcionado por el disco Galvashield-XP comercial. Se reconocerá que la corriente catódica más alta proporcionada por el ánodo de zinc discreto rodeado por la mezcla que contiene LiBr resultará en una mayor polarización catódica del acero de refuerzo y, por lo tanto, una mayor protección contra la corrosión que la proporcionada por el disco Galvashield-XP. En este experimento, LiBr era claramente más eficaz que el agente de activación de hidróxido de litio usado en el Galvashield-XP.

35 Mediante la descripción anterior de la invención, las personas con conocimientos en la materia percibirán mejoras, cambios y modificaciones. Dichas mejoras, cambios y modificaciones que están incluidos en el alcance de la técnica están concebidas para estar cubiertas por las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un conjunto (20) de protección catódica para la protección catódica de hormigón armado que tiene un refuerzo (14) que comprende:
- (a) al menos un ánodo (22) de sacrificio discreto;
  - 5 (b) una lechada o mortero de cemento (24) que encapsula dicho ánodo (22) discreto;
  - (c) conexiones (26) que penetran en dicha lechada o mortero (24) para conectar eléctricamente dicho ánodo (22) a dicho refuerzo (14); y
  - 10 (d) una sal de litio seleccionada de entre el grupo que consiste en nitrato de litio, bromuro de litio y sus combinaciones, dispersada en dicha lechada o mortero (24) en la cantidad de al menos 0,05 gramos (base seca) por centímetro cúbico de lechada de cemento o mortero.
2. Conjunto según la reivindicación 1, en el que dicho ánodo (22) es zinc, aluminio o aleaciones de los mismos.
3. Conjunto según la reivindicación 1, en el que la concentración de sal de litio en la lechada o mortero (24) está comprendida en el intervalo de 0,05 a 1,0 gramo por centímetro cúbico de lechada o mortero.
4. Conjunto según la reivindicación 3, que comprende además un agente tensioactivo dispersado en la lechada o mortero.
- 15 5. Conjunto según la reivindicación 4, en el que dicho agente tensioactivo es una amina catiónica o compuesto de amonio.
6. Conjunto según la reivindicación 1, que tiene una forma y un tamaño que permiten la distribución de más de un ánodo (22) discreto encapsulado en una pequeña área de parche de hormigón armado.
- 20 7. Conjunto según la reivindicación 1, en el que dicho ánodo (22) es zinc o una aleación del mismo y dicha sal de litio es dispersada en la lechada o mortero (24) en la cantidad de al menos aproximadamente 0,05 gramos por centímetro cúbico de lechada o mortero, en el que dicho ánodo discreto tiene una forma y un tamaño que permiten la distribución de más de un ánodo discreto encapsulado en una pequeña área de parche de hormigón armado.
8. Conjunto según la reivindicación 7, en el que la lechada o mortero (24) es distribuida, de manera aproximadamente homogénea, alrededor del ánodo (22) discreto.- 25 9. Un sistema de protección catódica que comprende al menos un conjunto de protección catódica según cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

10. Un sistema de protección catódica que comprende múltiples conjuntos de protección catódica según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en un área de parche de hormigón armado.

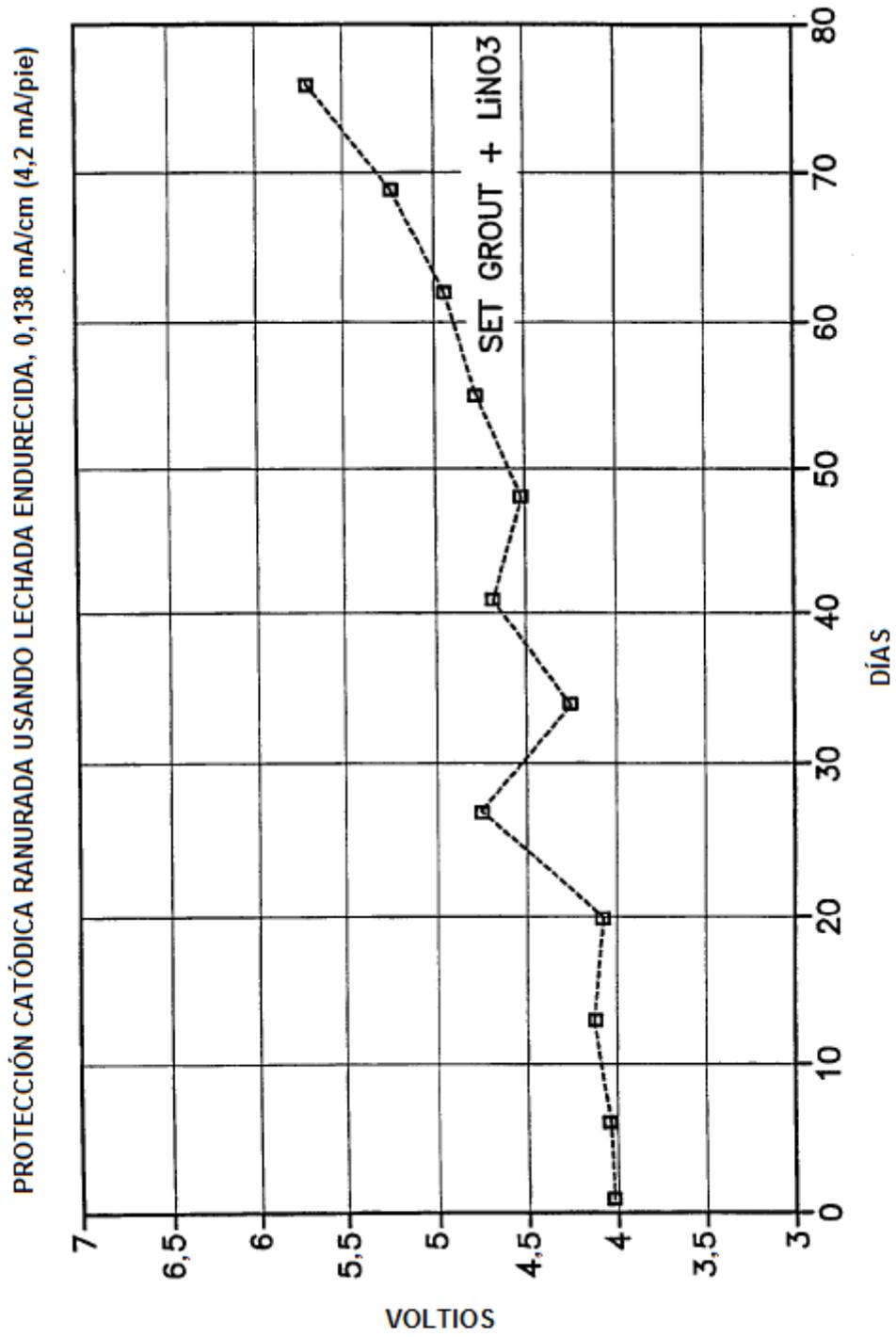


Fig.1

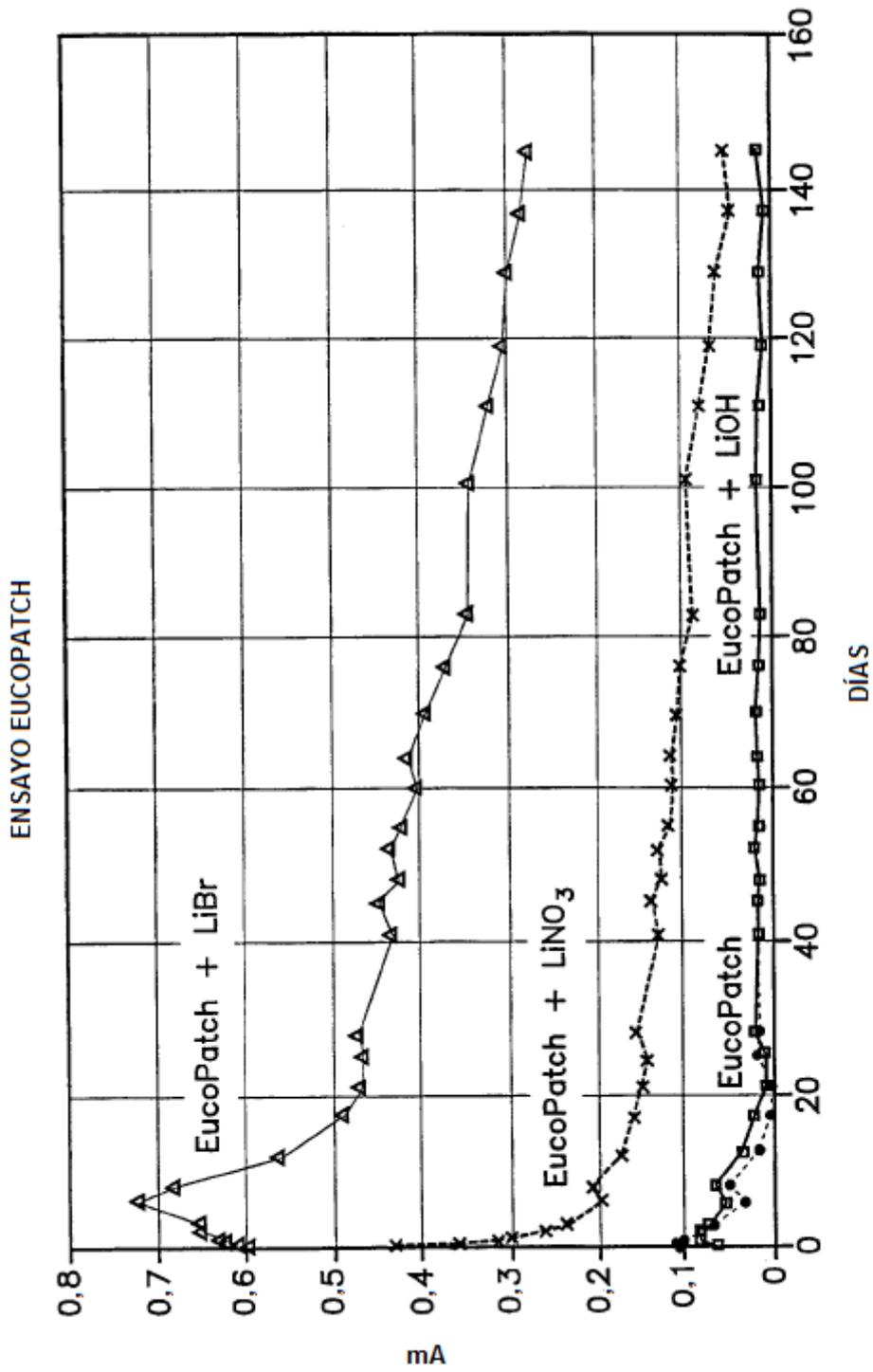


Fig.2

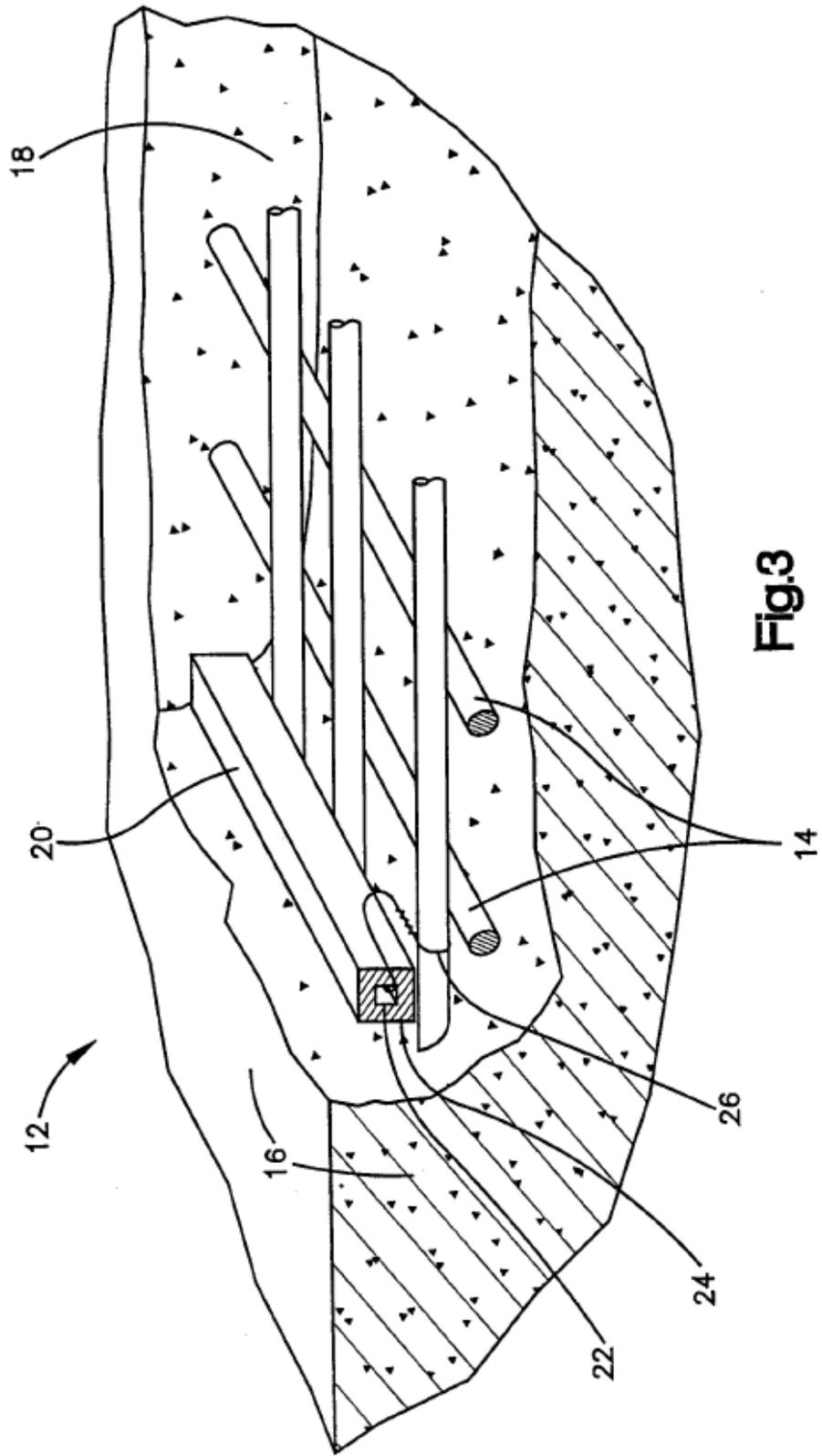


Fig.3

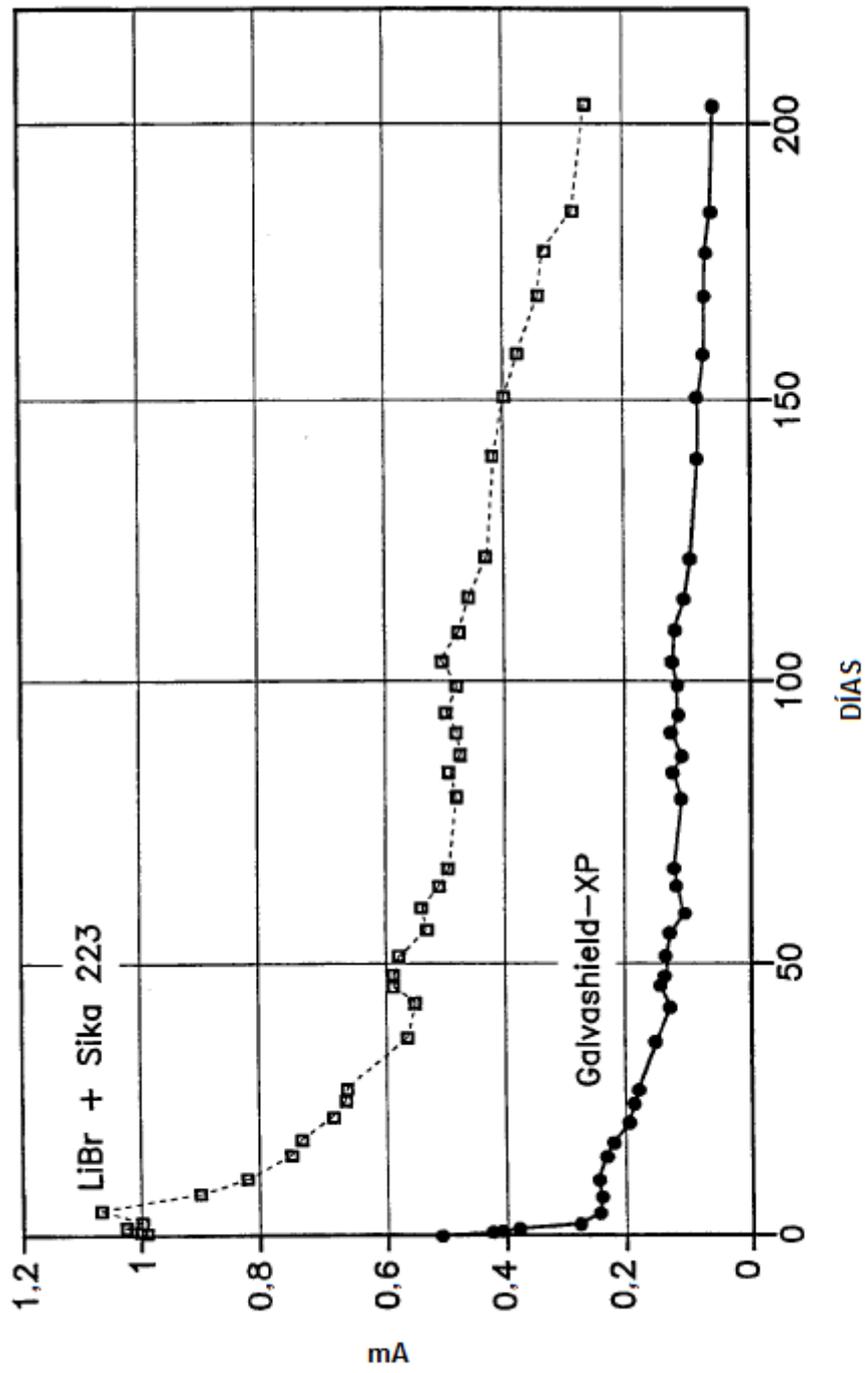


Fig.4