

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 833**

51 Int. Cl.:

C23F 13/16 (2006.01)

C23F 13/02 (2006.01)

E04C 5/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2006 E 06710171 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 1861522**

54 Título: **Proceso de tratamiento para el hormigón**

30 Prioridad:

16.03.2005 GB 0505353

04.10.2005 GB 0520112

13.01.2006 GB 0600661

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

29.09.2016

73 Titular/es:

ROBERTS, ADRIAN (33.0%)
11 Calvert Close. Chilwell
Nottingham, Notts NG9 5HG , GB;
DAVISON, NIGEL (33.0%) y
GLASS, GARETH (33.0%)

72 Inventor/es:

GLASS, GARETH;
ROBERTS, ADRIAN y
DAVISON, NIGEL

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 584 833 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

Proceso de tratamiento para el hormigón

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al tratamiento electroquímico del hormigón armado para protegerlo del deterioro procedente de la corrosión del acero. Más específicamente, la presente invención se refiere a un tratamiento electroquímico híbrido para detener la corrosión del refuerzo de acero y evitar posteriormente el inicio de la corrosión.

Antecedentes de la técnica

La corrosión del acero en el acero reforzado es un problema importante. Se han utilizado tratamientos electroquímicos tanto temporales como permanentes para detener este problema. Estos implican hacer pasar una corriente a través del hormigón hasta el acero procedente de un sistema anódico instalado. En todos los casos, el acero se convierte en el cátodo de la celda electroquímica formada. En el tratamiento electroquímico mediante corrientes impresas, el ánodo se conecta al polo positivo y el acero se conecta al polo negativo de una fuente de tensión CC. En el tratamiento electroquímico mediante electrodo de sacrificio, la corriente de protección procede de la corrosión de ánodos de sacrificio que están conectados directamente al acero.

Los tratamientos electroquímicos continuos a largo plazo se instalan con la intención de mantener el tratamiento en el futuro previsible. El periodo de tratamiento electroquímico normalmente se mide en años. Una familia bien conocida de técnicas continuas o a largo plazo es la protección catódica. Incluye la protección por corrientes catódicas impresas, protección mediante cátodo de sacrificio, protección catódica intermitente y prevención catódica. En estas técnicas, un ánodo a largo plazo o permanente suministra una pequeña corriente al refuerzo de acero. Las densidades de corriente promedio, expresadas por unidad de área de superficie del acero suelen estar comprendidas entre 2 y 20 mA/m² para detener el deterioro existente y de 0,2 a 2 mA/m² para evitar el inicio del deterioro. La corriente puede estar pulsada, pero las corrientes promedio aplicadas suelen estar en los intervalos anteriores. La corriente se debe ajustar de vez en cuando, con ajustes basados en el análisis de datos de rendimiento.

Los tratamientos electroquímicos temporales o a corto plazo se instalan con la intención de suspender el tratamiento en el futuro previsible. El periodo de tratamiento electroquímico normalmente se mide en días, semanas o meses. Los tratamientos temporales diseñados para detener la corrosión del refuerzo incluyen la extracción de cloruros (documento US 6027633) y la realcalinización (documento US 6258236). En estos sistemas, un ánodo instalado temporalmente se utiliza junto con un suministro de alimentación CC temporal para suministrar una corriente importante, de aproximadamente 1000 mA/m² expresada por unidad de área de superficie del acero durante un corto periodo de tiempo (normalmente, menos de 3 meses) al refuerzo de acero.

Los ánodos son electrodos que soportan un proceso de oxidación neta. Los ánodos para estructuras de hormigón pueden dividirse en ánodos inertes o ánodos de sacrificio. Se pueden subdividir en ánodos incluidos en una matriz porosa o ánodos que se conectan a la superficie del hormigón de tal forma que quedan expuestos y accesibles, así como en ánodos discretos o no discretos. Los sistemas anódicos que incluyen un ánodo y un electrolito de soporte se pueden dividir en sistemas anódicos temporales y a largo plazo. Se proporciona un resumen de las diferencias en los siguientes párrafos.

Los ánodos inertes resisten el consumo de ánodo. Se han utilizado en la mayoría de tratamientos electroquímicos, siendo la principal excepción la protección mediante sacrificio anódico. La reacción anódica principal es la oxidación del agua que produce oxígeno gaseoso y ácido. El ácido ataca la pasta de cemento del hormigón. Como resultado, la densidad de corriente que sale del ánodo inerte tiende a estar limitada a menos de 200 mA/m² expresada por unidad de superficie de ánodo. Un sistema anódico ampliamente utilizado es una malla de titanio revestida con óxido metálico mixto (MMO) incluida en una superposición de cemento sobre la superficie del hormigón (US 5421968). También se ha utilizado un ánodo de óxido de titanio poroso discreto que se reivindica que suministra densidades de corriente anódica más elevadas de hasta 1000 mA/m² desde la superficie del ánodo (US 6332971).

Los ánodos de sacrificio se consumen en el proceso de suministrar la corriente de protección. La reacción anódica principal es la disolución del metal de sacrificio. Como resultado, la vida del átomo de sacrificio es limitada. Los ánodos de sacrificio se han implicado como ánodos discretos incluidos (enterrados) en sistemas de prevención catódica mediante sacrificio (documento WO 9429496) y como una malla con una superposición en forma de protección catódica con sacrificio (documento US 5714045). Sin embargo, el uso de sistemas anódicos de sacrificio incluidos está desalentado por la necesidad de sustituir los ánodos al final de su vida. Los sistemas anódicos de sacrificio también se han conectado directamente a la superficie del hormigón (documento US 5650060) y son accesibles para facilitar la sustitución del ánodo. El uso de ánodos de sacrificio en un papel de corriente impresa está desalentado por el consumo más rápido del ánodo en esta función. Sin embargo, los ánodos aplicados a la

superficie son fáciles de sustituir, y este sistema se ha utilizado como un ánodo de corriente impresa a densidades de corriente anódicas inferiores a 25 mA/m^2 (documento 5292411).

5 Los ánodos discretos son ánodos compactos individualmente diferentes que normalmente están incluidos en orificios del hormigón o están instalados en sitios donde se realizan reparaciones del hormigón mediante parcheado. Una descripción de los ánodos discretos se proporciona en el documento US 6217742. Los ánodos discretos incluidos están fuertemente vinculados al hormigón, y los fallos de unión son menos habituales para ánodos discretos que para ánodos no discretos unidos a superficies de hormigón.

10 El documento US6419816B describe un proceso que utiliza un tratamiento electroosmótico para el hormigón armado como un primer tratamiento, que rápidamente va seguido de protección catódica a una tensión comparablemente baja.

15 El documento GB 2389591A describe otro conjunto para su inserción en un hueco entre una sección del hormigón armado y otra estructura sólida; donde el conjunto anódico comprende un ánodo de sacrificio y un conductor electrónico no de sacrificio.

20 Los sistemas anódicos temporales normalmente están conectados a la superficie de hormigón para suministrar tratamientos electroquímicos temporales de alta intensidad a corto plazo, y se retiran al finalizar el periodo de tratamiento, que suele ser menor a 3 meses. Los ánodos temporales están rodeados por un electrolito temporal, tal como un líquido contenido en un tanque o material electrolítico tal como fibra de celulosa saturada, que se retira fácilmente al final del proceso de tratamiento (documento US 5538619). Para respaldar la corriente de salida alta, se necesita una elevada tensión de impulsión junto con un elevado volumen de electrolito. En contraste, los sistemas anódicos a largo plazo, previstos para suministrar una corriente de protección durante varios años, están fuertemente apegados al hormigón, y pueden estar incluidos en cavidades dentro del hormigón para mejorar la unión al ánodo.

Divulgación de la invención

30 Problema técnico

La protección catódica mediante corrientes impresas es el mejor método demostrado de los existentes para detener la corrosión del acero inducida por cloruros en el hormigón. Sin embargo, requiere un elevado nivel de mantenimiento cuando se compara con otros requisitos de inspección o mantenimiento de las estructuras de hormigón armado. Además, los sistemas de protección catódica mediante corrientes impresas se suelen poner en funcionamiento cuando se han reparado todas las zonas del hormigón deslaminadas y fragmentadas, y solamente entonces a densidades de corriente de protección significativamente inferiores a las velocidades de corrosión local del acero, ya que el inicio de las corrientes de protección catódica elevadas tiene efectos perjudiciales, que dan como resultado la generación de ácidos y gases de algunos sistemas anódicos. Aunque una tensión baja eventualmente detiene la corrosión, el daño inducido por la corrosión continúa sucediendo hasta que el proceso de corrosión se detiene.

45 Los tratamientos electroquímicos temporales detienen rápidamente el proceso de corrosión y no tienen requisitos de mantenimiento después de iniciado el tratamiento. Sin embargo, frecuentemente siguen presentes grandes cantidades de iones cloruro, y existen preocupaciones acerca de la durabilidad de este tipo de tratamientos en entornos que contienen cloruro. Adicionalmente, la duración del tratamiento puede durar varios meses, y el acceso a la superficie tratada queda restringido durante ese periodo.

50 La protección con cátodo de sacrificio no siempre se considera suficientemente intensa como para detener la corrosión. Sin embargo, es un proceso fiable de poco mantenimiento que se puede usar de forma preventiva.

55 El problema resuelto por esta invención es el suministro eficaz de tratamientos de protección electroquímica potentes contra la corrosión del acero en el hormigón para detener la corrosión y conseguir una durabilidad a largo plazo de los efectos protectores minimizando los requisitos de mantenimiento y con una perturbación mínima durante la instalación del sistema.

Solución técnica

60 Un análisis de los datos disponibles proporciona evidencia fuerte de que los tratamientos electroquímicos aplicados al hormigón armado detienen la corrosión restaurando la alcalinidad de los sitios corroídos usando cantidades relativamente pequeñas de cargas. Los tratamientos electroquímicos existentes pueden mejorarse, por tanto, dividiendo el tratamiento en dos fases; a saber, un tratamiento breve inicial con intensidad alta para detener rápidamente la corrosión minimizando los daños posteriores, y un tratamiento preventivo posterior a largo plazo con bajos requisitos de mantenimiento para mantener la pasividad y garantizar la durabilidad. Se describe un único ánodo de tratamiento múltiple que sea capaz de suministrar tanto la intensidad inicial elevada, el tratamiento electroquímico a corto plazo para detener la corrosión y, posteriormente, a largo plazo, con una corriente de

tratamiento baja, para evitar el posterior inicio de la corrosión. Para suministrar el tratamiento de intensidad alta inicial, el ánodo de multitratamiento puede suministrar densidades de corriente muy elevadas desde la superficie del ánodo a tensiones CC bajas y seguras. Para conseguir un tratamiento preventivo duradero a largo plazo, el ánodo de multitratamiento se utiliza con una función de prevención catódica, preferentemente conectado al acero como ánodo de sacrificio.

El ánodo de multitratamiento está basado en el uso de un ánodo de sacrificio metálico en una función de corriente impresa actualmente elevada. Una observación que lleva al desarrollo del ánodo de multitratamiento fue un ánodo metálico de sacrificio de aleación de aluminio que puede suministrar densidades de corriente superiores a 10 000 mA/m² (expresado por unidad de área del ánodo) desde la superficie del ánodo a tensiones CC bajas muy seguras que no son lo suficientemente positivas para inducir el desprendimiento de gases incluso cuando el ánodo de sacrificio está incluido en un material poroso en una cavidad formada por hormigón armado. Esto es posible por que las reacciones anódicas se producen fácilmente en los metales del ánodo de sacrificio donde las reacciones anódicas se producen en ánodos con corrientes impresas inertes. De esta forma, varios ánodos discretos compactos con densidades de corriente muy elevadas se pueden incluir en el hormigón para limitar la perturbación ocasionada durante el tratamiento corto con corrientes impresas intensas. Un tratamiento corto con corrientes impresas intensas mueve los sitios de corrosión desde las ubicaciones en el hormigón armado hasta los ánodos de sacrificio instalados, porque se produce hidróxido, lo que hace que el pH aumente y los iones agresivos como el cloruro y el sulfato se mueven desde el hormigón hasta el ánodo de sacrificio. Posteriormente, el ánodo se puede utilizar como un ánodo de sacrificio activado para mantener activa la pasividad de acero.

Los aspectos de la invención se citan en las reivindicaciones independientes adjuntas.

De acuerdo con ello, se describe en el presente documento un método para proteger el acero del hormigón que comprende utilizar un ánodo y un suministro de alimentación CC y un tratamiento temporal con corrientes impresas y un tratamiento preventivo temporal de baja intensidad en el que el tratamiento temporal con corrientes impresas es un tratamiento de alta intensidad que utiliza el suministro de alimentación CC para impulsar corriente desde el ánodo hasta el acero para mejorar el entorno del acero, y el tratamiento preventivo de baja intensidad se aplica para inhibir el inicio de la corrosión del acero inicio después de la aplicación del tratamiento temporal con corrientes impresas, y el mismo ánodo se utiliza en ambos tratamientos y el ánodo comprende un elemento metálico de sacrificio que experimenta la disolución del metal de sacrificio como su reacción anódica principal.

Otra observación que lleva al desarrollo de la tecnología de tratamiento múltiple fue la elevada densidad de carga de los ánodos de aleación de aluminio. Cuatro ánodos de aleación de aluminio de 100 mm de longitud y 15 mm de diámetro tienen carga suficiente para suministra aproximadamente 500 mA durante una semana y 1 mA durante 50 años, en sus funciones como ánodo de corrientes impresas y ánodo de sacrificio. La elevada densidad de carga de algunos ánodos de sacrificio significa que se pueden conseguir vidas prolongadas con ánodos de sacrificio pequeños incluidos en hormigón. Esto alivia los problemas relacionados con los costes de sustitución de los ánodos incluidos en materiales porosos al final de su vida en servicio.

La inclusión de un detalla de conexión para un ánodo de corrientes impresas en un ánodo de sacrificio discreto compacto mitiga el riesgo de corrosión de la conexión cuando el ánodo de sacrificio discreto se utiliza como ánodo para corrientes impresas. La formación del metal del ánodo de sacrificio alrededor de un ánodo de corrientes impresas que puede ser útil en una función de prevención catódica mediante corrientes impresas una vez que se ha consumido el ánodo de sacrificio también se puede utilizar para prolongar la vida útil del tratamiento.

Efectos ventajosos

Las reacciones anódicas que se producen en un metal de sacrificio se producen más fácilmente que las reacciones anódicas que se producen en un ánodo inerte y requiere una tensión de impulsión menor y generan menos ácido y menos gas. Esto permite suministrar de forma más sencilla un tratamiento electroquímico breve de alta intensidad. La aplicación de una intensidad elevada a un cátodo de acero de una celda electroquímica detiene rápidamente la corrosión del acero, minimizando los daños por corrosión adicionales. Los iones agresivos del hormigón se extraen hacia el ánodo mediante el tratamiento con corrientes impresas. La combinación de estos iones agresivos y el metal de sacrificio conforma un ánodo de sacrificio que está activado sin la adición al hormigón de otros productos químicos activadores. La conexión de este ánodo de sacrificio directamente al acero proporciona un método sencillo para aplicar un tratamiento preventivo continuado para inhibir el inicio de la corrosión futura. Las áreas de corrosión se desplazan eficazmente desde el acero al ánodo instalado durante el tratamiento inicial. La inclusión de un sistema anódico dentro del hormigón permite que la superficie del hormigón se utilice mientras se aplica el tratamiento electroquímico con corrientes impresas elevadas.

Descripción de los dibujos

La invención se describe ahora por referencia, a modo de ejemplo, a los dibujos en los que:

la Fig. 1 muestra un diagrama esquemático de la utilización de un ánodo en un tratamiento electroquímico mixto de corrientes impresas con sacrificio;

la Fig. 2 muestra la disposición experimental utilizada para determinar una relación entre el potencial y la corriente de un ánodo;

5 la Fig. 3 muestra la relación entre el potencial y la corriente determinada en un ánodo de aleación de aluminio y un ánodo de titanio revestido con un óxido metálico mixto (MMO);

la Fig. 4 muestra la densidad de corriente producida por un ánodo de aleación de aluminio en un ambiente agresivo usando un suministro de alimentación CC en el ejemplo 1;

10 la Fig. 5 muestra la densidad de corriente galvánica suministrada por un ánodo de aleación de aluminio tras un tratamiento de corrientes impresas inicial en el ejemplo 1;

la Fig. 6 muestra la densidad de corriente producida por 25 ánodos de aleación de aluminio en un ambiente suave usando un suministro de alimentación CC en el ejemplo 2; y

la Fig. 7 muestra la densidad de corriente galvánica suministrada por 25 ánodo de aleación de aluminio tras un tratamiento de corrientes impresas inicial en el ejemplo 2.

15 Modo de la invención

Mecanismo de protección electroquímica

20 Los tratamientos electroquímicos aplicados al acero en el hormigón incluyen la protección catódica y la prevención mediante protección catódica intermitente, extracción de cloruros y realcalinización. Los efectos protectores inducidos por estos tratamientos son un desplazamiento de potencial negativo inducido que inhibe la disolución de
 25 acero para formar iones de hierro positivo (corrosión), la eliminación de iones cloruro de la superficie de acero que vuelve el entorno menos agresivo a películas pasivas sobre el acero, y la generación de iones hidroxilo en la superficie del acero que estabiliza la formación de películas pasivas sobre el acero. La comprensión tradicional de los tratamientos electroquímicos del hormigón armado es que diferentes tratamientos se basan en diferentes efectos protectores. En esta comprensión, la base de la protección catódica es conseguir un desplazamiento de potencial negativamente inducido. La realcalinización del hormigón carbonatado requiere la generación de un depósito de hidróxido alrededor del acero. La extracción de cloruros requiere la eliminación de los iones cloruro del hormigón. La
 30 protección catódica intermitente se basa en la alteración del entorno en el acero tanto eliminando el cloruro como mediante la generación de iones hidroxilo para inhibir la corrosión del acero durante un corto periodo de tiempo mientras la corriente de protección está interrumpida.

35 Se ha argumentado que los efectos protectores de un desplazamiento de potencial negativo son poco importantes, y la mayoría de los tratamientos electroquímicos utilizados para detener la corrosión en curso del acero en el hormigón lo consiguen induciendo la pasividad de acero en circuito abierto extrayendo cloruro y generando iones hidroxilo en el acero. Aunque esta observación sigue en controversia en el caso de la protección catódica (véase la discusión y la respuesta en el Journal of Materials in Civil Engineering, 13(5) 396-398, 2001), la recopilación y análisis de la evidencia disponible a continuación sugiere que es probable que un efecto protector tenga un efecto dominante
 40 sobre el éxito de todos los tratamientos de electroquímica aplicados al acero en hormigón expuesto a la atmósfera. Este efecto protector dominante es el aumento del pH en la interfase entre el acero y el hormigón.

45 El hormigón expuesto a la atmósfera es hormigón que periódicamente se deja secar de tal forma que la cinética de la reacción catódica (la reducción del oxígeno) del acero está débilmente polarizada (la reducción del oxígeno se produce fácilmente). En este entorno, el acero suele estar normalmente protegido por una película pasiva, y la rotura de la película pasiva se induce principalmente mediante la contaminación con cloruro o la carbonatación de la cubierta de hormigón. La pasividad del acero se indica por un potencial de circuito abierto positivo (sin corriente aplicada). El potencial de circuito abierto es el resultado de la combinación del potencial de un electrodo de hierro con el potencial de un electrodo de oxígeno. El acero pasivo tiene un potencial de circuito abierto que tiende al potencial del electrodo de oxígeno más positivo. Cuando la película pasiva se rompe, el potencial de circuito abierto se acerca al potencial del electrodo de hierro más negativo. El potencial de circuito abierto no debe confundirse con el potencial de impulsión. Aunque un potencial de circuito abierto positivo indica la presencia de una película pasiva intacta sobre el acero, si se lleva el potencial del acero a valores más positivos usando una fuente externa de corriente, esto aumenta la fuerza que induce al hierro a disolverse para formar iones hierro positivos, y provoca la rotura de la película pasiva y, de esta forma, la corrosión.

55 En el caso de la corrosión inducida por cloruro, la disolución local del hierro en las imperfecciones de la película pasiva va seguida de reacción con agua para producir óxido de hierro e iones hidrógeno. La carga positiva de los iones hidrógeno está contrarrestada por la carga negativa de los iones cloruro, y se produce una generación localizada de ácido clorhídrico. Esta reducción local en el pH desestabiliza la película pasiva y da como resultado una aceleración y diseminación del proceso de corrosión, frecuentemente denominado corrosión por picadura. Los iones cloruro no desestabilizan directamente los óxidos de hierro que constituyen la película pasiva. Se trata de un resultado indirecto de la reducción en el pH local.

65 La corrosión inducida por carbonatación también está causada por una reducción en el pH del hormigón que se produce como resultado de la reacción del dióxido de carbono y agua con la alcalinidad normalmente presente en el

hormigón. La generación de hidróxido en el acero está ampliamente aceptada como el efecto protector que se basa en la aplicación de la realcalinización al hormigón carbonatado. Se trata de un tratamiento menos intensivo que la extracción de cloruro, y su aplicación para detener la corrosión inducida por cloruro ofrece algunas ventajas prácticas. Un tratamiento de realcalinización típico requeriría la aplicación de 600 kC/m^2 (168 Ah/m^2) o 1 A/m^2 durante una semana (expresado por unidad de área de superficie del acero) para realcalinizar una parte sustancial de la cubierta de hormigón carbonatada. Esto se puede comparar con la densidad de carga de aproximadamente 3600 kC/m^2 (1000 Ah/m^2) que se aplica en un tratamiento de extracción de cloruro típico.

La evidencia de que la generación de hidróxido en el acero es también el principal efecto protector de los tratamientos de electroquímicos aplicados al hormigón contaminado con cloruro surge principalmente de las densidades de corriente relativamente bajas aplicadas y densidades de carga que inducen pasividad de circuito abierto en el acero en hormigón contaminado con cloruro.

En un estudio de laboratorio sobre la protección catódica intermitente aplicada al acero en probetas fuertemente contaminadas con cloruro expuestas a un ambiente marino agresivo simulado (Glass, Hassanein y Buenfeld, Corrosion Science, 43 (6) 1111-1131, 2001) fue claramente evidente un desplazamiento del potencial de circuito abierto a valores de potencial más pasivo después de seis meses, cuando el acero recibió densidades de corriente de protección integral de 6 y 40 mA/m^2 (expresadas por unidad de área de superficie del acero). Este desplazamiento del potencial positivo indica que el acero se ha pasivado. Esta conclusión está respaldada por fotografías de las probetas obtenidas después de 12 meses de protección catódica intermitente, mostrando que una corrosión continua en las probetas de control y en las probetas que recibían un tratamiento menos intensivo ocasionaron un agrietamiento inducido por corrosión, mientras que las probetas que mostraban potenciales de circuito abierto típicos del acero pasivo permanecían intactas. Un análisis adicional de los datos indica que, en el caso de la probeta que recibió una densidad de corriente de protección integral de solo 6 mA/m^2 , se indujo la pasividad del acero con una carga inferior a 100 kC/m^2 (menos de 28 Ah/m^2).

Una fuerte evidencia de la densidad de carga relativamente pequeña necesaria en la práctica para detener la corrosión inducida por cloruros surge del análisis de un amplio conjunto de datos obtenidos con estudios de protección catódica realizados tanto en el campo como en el laboratorio. Las densidades de corriente de diseño para protección catódica son típicamente de hasta 20 mA/m^2 y los sistemas de protección catódica normalmente se ponen en marcha a densidades de corriente más bajas. Sin embargo, es habitual conseguir desplazamientos de potencial dimensionales con estas densidades de corriente relativamente pequeñas después de menos de 50 días de protección catódica. Los desplazamientos de potencial dimensionales pequeñas densidades de corriente aplicadas solamente son posible en aceros pasivados o casi pasivados (Glass, Roberts y Davison, Proc. 7th Int. Conf. Concrete in Hot and Aggressive Environments, octubre de 2003, Volumen 2, p.477-492, 2003) y se ha obtenido evidencia clara de esta pasividad inducida en condiciones de laboratorio (Glass, Roberts y Davison, Corrosion 2004, NACE, artículo n.º 04332, 2004). La carga equivalente a una corriente de protección de 10 mA/m^2 aplicada durante 50 días es menor de 50 kC/m^2 . Esto sería una densidad de carga más típica necesaria para inducir la pasividad de acero en una estructura de hormigón reparado, y es extremadamente pequeña en comparación con la carga aplicada en un tratamiento de extracción de cloruros típico (3600 kC/m^2).

La importancia de la generación de iones hidroxilo en el acero también está respaldada por la observación de que esta inducción de pasividad del acero de circuito abierto se consigue usando densidades de corriente de protección catódica que son sustancialmente inferiores a las tasas de corrosión localizadas del acero. Tasas de corrosión medias de $0,02 \text{ mm}$ de sección de acero perdida anualmente, y tasas de corrosión localizadas superiores a $0,1 \text{ mm}$ anual no son raras en hormigón contaminado con cloruros. Estas igualan a las densidades de corriente de corrosión de aproximadamente 20 y 100 mA/m^2 . Sin embargo, las densidades de diseño de protección catódica son casi siempre iguales o inferiores a 20 mA/m^2 y las densidades de corriente aplicadas son invariablemente inferiores a las densidades de corriente de diseño (norma BS EN 12696: 2000).

Otros dos factores conforman adicionalmente esta sorprendente observación. En primer lugar, la corriente de protección aplicada no es eficaz para reducir directamente la tasa de corrosión en hormigón expuesto a la atmósfera. La razón técnica para esto es que la cinética de la reacción catódica está débilmente polarizada (se produce fácilmente) en este entorno. En segundo lugar, la corriente fluye preferentemente a los cátodos más positivos en lugar de a los ánodos en corrosión de las celdas de corrosión naturales que se forman en el hormigón. Se ha demostrado que, incluso en una disposición en la que las variaciones en la geometría y en la resistividad del entorno favorecen la distribución de corriente hacia el acero en corrosión, una pequeña corriente aplicada fluye preferentemente hacia el acero pasivado (Glass y Hassanein, Journal of Corrosion Science and Engineering, Volumen 4, artículo 7, 2003).

En estas condiciones, es muy improbable que la intensidad aplicada dé como resultado la extracción de cualquier cloruro del sitio anódico en corrosión. Para conseguir una inversión en la dirección de la corriente local en un sitio de corrosión, se debe aplicar intensidad suficiente para impulsar el potencial hasta un valor que sea más negativo que el potencial de circuito abierto de un sitio aislado en corrosión no conectado con ningún acero pasivado. A las densidades de corriente de producción aplicadas modestas normalmente utilizadas en la protección catódica del hormigón armado, una corriente anódica neta siempre estará dejando los sitios con elevada actividad de corrosión.

Sin embargo, la realcalinización de estos sitios sigue siendo posible porque un gradiente de concentración de pH entre el hormigón circundante y los sitios en corrosión proporcionará una fuerza adicional para desplazar los iones hidroxilo hasta los sitios en corrosión. Esto se combina con el campo eléctrico impuesto por el sistema de protección catódica que debilita el campo eléctrico intenso que mantiene los elevados gradientes de concentración de ion hidroxilo para permitir que aumente el pH. A medida que el pH aumenta, el proceso de establecer sitios activos en corrosión en el acero se invierte hasta que se alcanza un punto en el que los óxidos insolubles de hierro son el producto de corrosión más estable, y la película pasivada de acero se vuelve a formar. El proceso de realcalinizar los sitios en corrosión para conseguir una pasivación del acero por circuito abierto se puede denominar realcalinización en picadura.

El análisis anterior sugiere que el intervalo de densidades de carga aplicadas al acero que refuerza el hormigón para inducir la pasividad de circuito abierto puede ser aproximadamente un orden de magnitud inferior al anteriormente considerado como necesario para los tratamientos electroquímicos temporales independientes en el documento US 6322691. Entornos menos agresivos requieren menos carga. Densidades de carga tan bajas como 30 kC/m² pueden ser suficientes para estructuras de hormigón reparadas, se ha demostrado que una carga de 100 kC/m² induce pasividad del acero en hormigón fuertemente contaminado con cloruro en condiciones de exposición a ambiente marino simulado en el laboratorio, y parece que 600 kC/m² son suficientes para realcalinizar no solamente los sitios en corrosión (realcalinización en picadura), sino una parte sustancial de la cubierta de hormigón carbonatada en la realcalinización del hormigón carbonatado.

Mejorar el proceso de tratamiento electroquímico

Se deben tener en cuenta numerosos factores cuando se consideran los métodos para mejorar las tecnologías de tratamiento electroquímico para hormigón armado. Entre ellas se incluyen:

- la velocidad a la que se detiene el proceso de corrosión,
- la densidad de carga necesaria para detener la corrosión,
- la durabilidad del tratamiento, y
- los requisitos de mantenimiento del proceso.

Se ha reseñado anteriormente que se pueden utilizar densidades de carga relativamente bajas para restaurar la pasividad de acero. Un proceso de tratamiento electroquímico temporal para detener la corrosión puede ser, por tanto, sustancialmente menos intensivo que los tratamientos electroquímicos temporales muy intensos aplicados a veces, en particular, el periodo de un tratamiento electroquímico temporal se puede reducir. Así, se puede aplicar un tratamiento electroquímico temporal durante menos de tres meses y preferentemente menos de tres semanas. Sin embargo, la durabilidad de un tratamiento a corto plazo se cuestionará a pesar de la reducción inmediata en la tasa de corrosión. Dicho tratamiento inicial corto sería más aceptable si se aplicara un tratamiento de prevención de la corrosión a largo plazo suplementario.

Un proceso de tratamiento mejorado sería, por tanto, un tratamiento electroquímico híbrido en el que se aplicara una densidad de carga inicial que sea suficiente para detener la corrosión e inducir pasividad del acero de circuito abierto y fuera seguida por un tratamiento preventivo catódico de bajo mantenimiento para evitar cualquier inicio de la corrosión posterior. Sería ventajoso utilizar el mismo sistema anódico tanto en el tratamiento con corrientes impresas intensas para detener la corrosión y en el posterior tratamiento de mantenimiento de baja intensidad para mantener la pasividad del acero.

Dos ejemplos de este tipo de tratamientos electroquímicos de doble etapa incluyen:

- impulsar brevemente una intensidad elevada desde un ánodo de sacrificio para pasivar el acero y posteriormente conectar el ánodo de sacrificio directamente al acero para proporcionar un tratamiento de prevención mediante corriente catódica de sacrificio, y
- aplicar una tensión a un ánodo inerte de corrientes impresas revestido con un elemento metálico de sacrificio donde el elemento metálico de sacrificio inicialmente facilita una elevada tasa de reacción asociada con una densidad de corriente elevada de protección para pasivar el acero, y cuando finaliza el sacrificio del metal, donde el ánodo de corriente impresa sigue proporcionando un tratamiento de prevención catódica de bajas corrientes impresas.

La intensidad promedio aplicada durante el tratamiento electroquímico con corrientes impresas inicial será típicamente un orden de magnitud superior a la intensidad promedio aplicada posteriormente durante el tratamiento preventivo de baja intensidad. El tratamiento preventivo de baja intensidad normalmente implicará el suministro de una densidad de corriente promedio inferior a 5 mA/m² y superior a 0,2 mA/m² a la superficie del acero.

Tecnología de tratamiento

Se describe un método para proteger el acero del hormigón que comprende utilizar un ánodo y un suministro de

alimentación CC y un tratamiento temporal con corrientes impresas y un tratamiento preventivo temporal de baja intensidad en el que el tratamiento temporal con corrientes impresas es un tratamiento de alta intensidad que utiliza el suministro de alimentación CC para impulsar corriente desde el ánodo hasta el acero para mejorar el entorno del acero, y el tratamiento preventivo de baja intensidad se aplica para inhibir el inicio de la corrosión del acero inicio
 5 después de la aplicación del tratamiento temporal con corrientes impresas, y el mismo ánodo se utiliza en ambos tratamientos y el ánodo comprende un elemento metálico de sacrificio que experimenta la disolución del metal de sacrificio como su reacción anódica principal.

Se divulga un ánodo para proteger el acero del hormigón que comprende un elemento metálico de sacrificio con un
 10 detalle de conexión para un ánodo de corrientes impresas, en el que el ánodo es un ánodo compacto discreto y el elemento metálico de sacrificio es menos noble que el acero y el detalle de conexión para un ánodo de corrientes impresas comprende un conductor con al menos un punto de conexión donde el conductor permanece pasivo a potenciales más positivos que +500 mV por encima del potencial de referencia del sulfato de cobre saturado con
 15 cobre y el conductor está prácticamente rodeado por el elemento metálico de sacrificio sobre una parte de su longitud para formar una conexión eléctrica que conduce electrones entre el conductor y el metal de sacrificio y el punto de conexión está en una parte del conductor que se extiende alejándose del elemento metálico de sacrificio donde el conductor puede estar convenientemente conectado a otro conductor.

Se divulga en el presente documento el uso del ánodo anteriormente descrito en el método descrito para proteger el
 20 acero del hormigón.

Se divulga la producción de un ánodo de sacrificio activado incluido en una estructura de hormigón contaminado con
 25 cloruros que comprende proporcionar una ruta para que los electrones se muevan entre un conductor y un elemento metálico de sacrificio que es menos noble que el acero y que forma una cavidad en la estructura de hormigón e incluir el elemento metálico de sacrificio en un material poroso que contiene un electrolito en la cavidad dejando una parte del conductor expuesta para proporcionar un punto de conexión y proporcionar una ruta para que los electrones fluyan entre un polo positivo de una fuente de tensión CC y el conductor e impulsar una intensidad alta desde el metal de sacrificio para extraer los iones cloruro presentes en el hormigón hasta la superficie del metal de sacrificio para activar el metal de sacrificio y desconectar la fuente de tensión CC del conductor.

Se divulga un método para proteger el acero del hormigón que comprende un tratamiento electroquímico temporal
 30 de corrientes impresas de alta intensidad para mejorar el entorno del acero seguido por un tratamiento preventivo de baja intensidad para inhibir el inicio de la corrosión del acero en el que se utiliza un átomo en el tratamiento con corrientes impresas temporal y se utiliza el mismo ánodo en el tratamiento preventivo de intensidad baja y el ánodo comprende un elemento de metal de sacrificio que experimenta una disolución del metal de sacrificio como su
 35 reacción anódica principal y el ánodo está conectado al polo positivo de una fuente de tensión CC en el tratamiento con corrientes impresas temporal y el ánodo está conectado al acero para proporcionar una ruta de conducción de electrones desde el elemento metálico de sacrificio hasta el acero en el tratamiento preventivo de baja intensidad.

Un ejemplo de un tratamiento electromecánico híbrido preferido se ilustra en la Fig. 1. Un elemento metálico de
 40 sacrificio [1] está incluido en un material poroso [2] que contiene un electrolito en una cavidad [3] formado en el hormigón [4]. El elemento metálico de sacrificio está conectado al polo positivo de una fuente de alimentación CC [5] usando un conductor eléctrico [6] y una conexión eléctrica [7]. Un detalle de conexión para un ánodo de corrientes impresas se utiliza para conectar el elemento metálico de sacrificio [1] al conductor eléctrico [6]. Esto implica preferentemente conformar el elemento metálico de sacrificio alrededor de una parte de un conductor [8] que
 45 permanece pasivo durante el tratamiento con corrientes impresas. El conductor [8] proporciona un punto de conexión [9] conveniente alejado del metal de sacrificio para facilitar la conexión con otro conductor eléctrico. El polo negativo de la fuente de alimentación [5] está conectado al acero [10] usando un conductor eléctrico [11] y una conexión [12]. Aunque la fuente de alimentación está conectada al ánodo y al acero, no se realiza la conexión eléctrica [13].
 50

Inicialmente, una corriente impresa de corta duración pasa del conjunto de ánodo [1, 8] hasta el acero [10] durante
 un corto periodo de tiempo usando la fuente de alimentación CC [5]. En el proceso, el oxígeno y el agua [14] se
 55 convierten en iones hidroxilo [15] en el acero. Esto neutraliza los sitios de corrosión ácida y estimula la reparación de la película pasiva protectora del acero. Además, los iones agresivos tales como los iones cloruro [16] se extraen desde el hormigón hasta el material poroso [2] que rodea el ánodo. El entorno local alrededor del acero incluido y alrededor del ánodo incluido se modifican mediante este corto tratamiento con corrientes impresas. El cambio significa que el entorno local del acero soporta la pasivación del acero mientras que el entorno del ánodo mantiene la actividad del ánodo de sacrificio. Los sitios en corrosión se desplazan eficazmente desde las ubicaciones en el
 60 refuerzo de acero hasta el ánodo de sacrificio instalado. Al finalizar el tratamiento con corrientes impresas, se puede aplicar a continuación un tratamiento de prevención catódico de baja intensidad a largo plazo usando el mismo ánodo.

Es preferible desconectar la fuente de alimentación [5] en las conexiones eléctricas [7] y [12] y conectar el metal del
 65 ánodo de sacrificio remanente directamente al acero a través de conexión eléctrica [13]. El ánodo de sacrificio activado discreto formado mediante el tratamiento con corrientes impresas temporal se utiliza a continuación en una

función de prevención catódica de baja intensidad a largo plazo para mantener la pasividad de acero. Esto es preferible porque la salida de corriente de los ánodos de sacrificio es más fiable que una fuente de alimentación de CC y, en cierta medida, se puede autoajustar, donde los entornos más agresivos conducen a salidas de corriente del ánodo de sacrificio más intensas. Adicionalmente, el seguimiento no es muy importante, ya que el sistema de ánodo de sacrificio funciona y se puede adaptar para satisfacer los requisitos del usuario final de la estructura protegida. Un método de seguimiento del rendimiento sencillo utiliza técnicas de cartografía de potenciales no destructivas para determinar dónde están situadas las áreas únicas de actividad anódica en los sitios donde están incluidos los ánodos de sacrificio.

Las conexiones [7, 9, 12, 13] y los conductores [6, 8, 11] son todos conexiones o conductores de conducción de electrones porque proporcionan una ruta para que los electrones se muevan. Se pueden denominar conexiones electrónicas o conductores electrónicos. Los conductores serán normalmente hilos o cables eléctricos. Estos conductores y conexiones difieren de los conductores iónicos o conexiones iónicas. El electrolito del hormigón [4] proporciona un ejemplo de una conexión iónica entre el elemento metálico de sacrificio [1] y el acero [10]. Para conseguir la protección o prevención mediante sacrificio catódico, se requiere tanto una conexión electrónica como una conexión iónica entre el elemento metálico de sacrificio y el acero.

Las fuentes de alimentación CC [5] para el tratamiento intenso corto incluye una toma de corriente alimentada con una fuente de alimentación CC o una batería. Supone una ventaja que la conexión entre el ánodo y el polo positivo de la fuente de alimentación se mantenga tan corto como sea posible para minimizar el riesgo de corrosión de esta conexión.

El ánodo preferido comprende un elemento metálico de sacrificio compacto discreto con un detalle de conexión para un ánodo de corrientes impresas. Los ánodos compactos discretos pueden estar incluidos en cavidades formadas en hormigón armado. Esto mejora la unión entre el ánodo y la estructura de hormigón. Los ejemplos de dichas cavidades incluyen agujeros de hasta 50 mm de diámetro y 200 mm de longitud que se pueden formar mediante perforación o taladrado, así como rozas más largas de hasta 30 mm de anchura y 50 mm de profundidad que se puede cortar en la superficie de hormigón. Cuando las cavidades son agujeros realizados mediante taladrado, es preferible mantener el diámetro por debajo de 30 mm. Un número de ánodos se distribuirá normalmente a lo largo de la estructura de hormigón para proteger el acero incluido.

El detalle de conexión para un ánodo de corrientes impresas se utiliza para conectar el ánodo al polo positivo de la fuente de alimentación CC. Todos los metales conectados al polo positivo de una fuente de alimentación CC tienen el riesgo de convertirse en ánodos si se ponen en contacto con un electrolito en el entorno circundante y, por tanto, necesitan protegerse de la disolución anódica si esta función no está prevista. Los ánodos de sacrificio compactos discretos para hormigón armado se suministran con detalles de conexión que consisten en un alambre de acero no aislado o acero galvanizado que se basa en el funcionamiento de sacrificio del ánodo para proteger el hilo de conexión. Estas conexiones sufrirían disolución anódica inducida y se corroerían junto con el metal de sacrificio cuando el ánodo se conecta como un ánodo de corriente impresa.

Se puede conseguir un detalle de conexión de corriente impresa en un ánodo de sacrificio discreto compacto conformando el elemento metálico de sacrificio alrededor de una parte de un conductor que incluye una segunda parte que proporciona un punto de conexión y permanece pasivo a medida que el ánodo pasa a potenciales positivos debido a la fuente de alimentación. Un conductor pasivo es aquel en el que no se produce una disolución significativa del metal y, por tanto, no hay un deterioro visible inducido por corrosión a medida que su potencial pasa a valores positivos. El conductor y el elemento metálico de sacrificio pasarán a potenciales positivos durante el tratamiento con corrientes impresas inicial que son generalmente más nobles (positivos) que el electrodo de referencia de sulfato de cobre saturado de cobre y puede ser más noble que +500 mV o incluso +2000 mV encima del cobre electrodo de referencia de sulfato de cobre saturado de cobre. El cobre y el acero no permanecen naturalmente pasivos a estos potenciales positivos cuando están en contacto con un electrolito.

El ejemplo de la Fig. 1 muestra un elemento metálico de sacrificio [1] que está formado alrededor de una parte de un conductor [8] con una segunda parte extendiéndose más allá del metal de sacrificio proporcionando un punto de conexión [9]. Para conseguir un conductor pasivo, se puede usar un conductor inerte que sea naturalmente pasivo en contacto con un electrolito a los potenciales anódicos que surjan del tratamiento con corrientes impresas. Como alternativa, el conductor se puede aislar del electrolito en el entorno mediante la presencia del elemento metálico de sacrificio circundante y la presencia de una capa de aislamiento en la parte del conductor que se extiende más allá del elemento metálico de sacrificio para formar el punto de conexión. El detalle de conexión preferido implica moldear el elemento metálico de sacrificio alrededor de una parte de un alambre de titanio inerte que proporciona un punto de conexión sobre una parte expuesta del alambre de titanio lejos del elemento metálico de sacrificio para conectar convenientemente el alambre de titanio a otro conductor electrónico. Este puede ser otro alambre de titanio o un cable eléctrico aislado que facilita la conexión del ánodo al polo positivo de la fuente de alimentación CC.

Un conductor inerte puede derivar su resistencia a la corrosión de uno o más materiales, cuyos ejemplos incluyen carbono, titanio, aceros inoxidable incluyendo acero inoxidable aleado con níquel-cromo-molibdeno, platino, tantalio, zirconio, niobio, níquel, aleaciones de níquel incluyendo hastalloy, monel e inconel. Los conductores se

pueden fabricar con estos materiales, o protegerse con revestimientos inertes de estos materiales. El titanio es un material preferido está fácilmente disponible y resiste la disolución anódica para una amplia gama de potenciales.

El uso de un ánodo inerte de corrientes impresas como el conductor alrededor del cual se forma el elemento metálico de sacrificio permite al ánodo usarse como ánodo inerte de corrientes impresas en una función de prevención catódica con corrientes impresas cuando se consume el elemento metálico de sacrificio alrededor del ánodo inerte. Esto amplía la vida útil del sistema anódico. Los ejemplos de ánodos inertes de corrientes impresas incluyen titanio revestido de óxido metálico, titanio platinizado y niobio platinizado. El conductor anódico inerte, en teoría, está rodeado por un óxido de metal poroso o sal que proceda de la disolución del metal de sacrificio. Esto proporciona una capa que sostiene un gradiente de pH entre el ánodo inerte y el hormigón circundante que limita el ataque ácido del hormigón circundante. También proporciona una ruta por la que puede escapar el posible gas generado en el ánodo. Estas características permitirán que un núcleo de ánodo inerte se impulse a densidades de corriente superiores a los límites normales impuestos para el uso de dichos átomos cuando están en contacto directo con mortero de cemento u hormigón.

Un conductor como el acero se puede pasivar usando un material aislante para separar el conductor del electrolito en el entorno circundante. Esto evita el deterioro inducido por corrosión de la parte del conductor que no está protegida por el metal de sacrificio cuando el ánodo se utiliza en su función de corrientes impresas. En este caso, es preferible extender el aislante bien hasta el metal anódico o sobre la superficie del metal anódico donde el conductor penetra en el ánodo metálico. Esto es para mantener la separación entre el conductor y el electrolito del entorno circundante a medida que el ánodo de sacrificio se disuelve alrededor del conductor. Es preferible aislar todas las conexiones de cable entre el ánodo y el polo positivo de la fuente de alimentación CC del electrolito en el entorno circundante.

El metal de sacrificio es preferentemente menos noble que el acero. Los ejemplos incluyen cinc, aluminio o magnesio, o aleaciones de los mismos. Se prefiere una aleación de aluminio cinc indio. El aluminio tiene una elevada densidad de carga y, por tanto, una relación favorable entre vida útil y volumen. Los elementos aleantes estimulan una actividad anódica que resulta adicionalmente estimulada por la presencia de contaminación por cloruro en el medio circundante.

La reacción anódica principal que se produce en un ánodo metálico de sacrificio es la disolución del metal de sacrificio. Esta reacción de oxidación se produce mucho más fácilmente que la oxidación del agua para producir ácido y gas, que es la reacción anódica principal que se produce en un ánodo inerte de corrientes impresas. De esta forma se pueden suministrar densidades de corriente anódica intensas a bajas tensiones de impulsión desde elementos metálicos de sacrificio. La disolución del metal de sacrificio produce una sal metálica. La producción de gas se puede evitar, y el único ácido que se produce es el resultado de la reacción de hidrólisis secundaria de la sal metálica. Esta reacción secundaria estará limitada. El valor mínimo del pH se determina por el equilibrio entre la sal metálica, el ácido presente (que determina el pH) y el óxido metálico. Los problemas asociados con la producción de ácido y de gas que se suelen producir en los ánodos inertes de corrientes impresas, se puede evitarse mediante el uso de un elemento metálico de sacrificio en el ánodo. De esta forma, se pueden conseguir densidades de corriente superiores a 200 mA/m^2 y preferentemente superiores a 1000 mA/m^2 expresado por unidad de superficie de ánodo sin que se produzca un deterioro significativo del hormigón circundante.

La ubicación preferida de los materiales del ánodo de sacrificio ha sido, en el pasado, las superficies de hormigón donde son accesibles y se pueden sustituir con facilidad. Sin embargo, la pérdida de adhesión al sustrato de hormigón y el secado rápido de la superficie de hormigón en ausencia de humedad limita el rendimiento de los ánodos instalados en la superficie. Estos problemas se pueden superar incluyendo los ánodos metálicos de sacrificio en un material poroso dentro de cavidades del hormigón. El material poroso mantiene el ánodo en su sitio, mientras que su porosidad también mantiene el electrolito y proporciona espacio para los productos de disolución anódica. Para acomodar los productos de disolución anódica, es preferible que el material poroso tenga propiedades de 'tipo masilla', incluyendo una resistencia a la compresión inferior a 1 N/mm^2 y preferentemente inferior a $0,5 \text{ N/mm}^2$ y contiene espacio vacío compresible.

Una característica del uso de un metal de sacrificio en una función de corriente impresa es la facilidad con la que se puede evitar cualquier corto (contacto entre el ánodo y el acero que proporciona una ruta para que los electrones fluyan directamente desde el ánodo hasta el acero) accidental entre el ánodo y el acero. Esto se debe, generalmente a que el metal de sacrificio preferentemente se corroe en la ubicación del corto entre dos metales diferentes para generar un óxido metálico que rompe el cortocircuito directo.

Una ventaja de usar un ánodo metálico de sacrificio incluido es la elevada densidad de corriente impresa que se puede suministrar desde el ánodo. Se evaluó la magnitud de la corriente determinando el comportamiento de polarización anódica (salida de corriente anódica en función del potencial anódico) de un ánodo de aleación de aluminio incluido en un agujero en el hormigón, y comparando este comportamiento de polarización con lo determinado para un ánodo inerte de titanio revestido con óxido mixto (MMO) en el mismo entorno.

Se moldeó una aleación de aluminio alrededor de un alambre de titanio revestido con MMO para producir un ánodo de sacrificio con una superficie de aluminio expuesta de 2180 mm^2 conectado a una longitud de alambre de titanio

expuesto. La aleación de aluminio fue la especificación de la US MIL-A-24779(SH). Un cable con núcleo de cobre de 1,0 mm con vaina se conectó al alambre de titanio expuesto. La conexión de cobre-titanio se mantuvo en un entorno seco por encima del hormigón.

- 5 Se produjo un ánodo inerte usando una corta longitud de cinta de titanio revestida con MMO conectada a un cable con núcleo de cobre de 1,0 mm² con vaina. La conexión se aisló y la superficie de titanio revestida de MMO expuesta medía 1390 mm².

10 El comportamiento de polarización (relación entre el potencial y la corriente) de los ánodos de aluminio y de titanio revestido con MMO se determinaron usando la configuración experimental que se muestra en la Fig. 2. Un bloque de hormigón [20] que mide 300 mm de longitud por 140 mm de ancho y 120 mm de profundidad se coló usando un agregado integrado de 20 mm (0 a 20 mm) seco, cemento Portland normal (OPC) y agua en las proporciones de 8:2:0,95 en peso, respectivamente. Se disolvió cloruro de sodio en agua antes de mezclar el hormigón para contaminar el bloque de hormigón con un 3 % de cloruro (expresado como porcentaje del peso de iones cloruro en el cemento).

15 Mientras el concreto seguía estando fluido, se practicaron dos agujeros [21] de 22 mm de diámetro y 90 mm de profundidad separados por 200 mm en el bloque de hormigón presionando un tubo de plástico rígido en el hormigón. Una barra de acero [22] con un diámetro de 10,5 mm y longitud de 140 mm se introdujo en el hormigón a medio camino entre los dos agujeros. Se extendió 40 mm por encima de la superficie del hormigón. Los extremos de dos tubos capilares [23] Luggin flexibles con un diámetro interno de 2 mm se introdujeron en el hormigón a medio camino entre los agujeros y la barra de acero. Se introdujeron otras dos barras de acero [24] separadas 100 mm entre sí y equidistantes de los agujeros [21] para usarse como contraelectrodos en el ensayo. Cables de núcleo de cobre con vaina se conectaron a los extremos expuestos de las barras de acero.

20 Una vez que el hormigón se hubo endurecido, se extrajeron los tubos de plástico rígido, el ánodo de aluminio y el ánodo de titanio revestido con MMO se situaron centralmente en agujeros separados [21] y el espacio remanente en los agujeros se relleno con un enlucido de acabado de tipo yeso dejando una indentación en la superficie por encima del ánodo. El enlucido se dejó endurecer para formar un material poroso rígido. Los tubos capilares Luggin [23] se llenaron con un gel conductor fabricado calentando con agitación una mezcla de agar en polvo, cloruro de potasio y agua en las proporciones de 2:2:100 en peso, respectivamente. Los tubos capilares Luggin rellenos de gel se extendieron hasta pequeños recipientes [25] que contenían una solución saturada de sulfato de cobre. Se introdujo en cada recipiente un trozo de cobre brillante lijado [26] para formar dos electrodos de referencia de cobre/sulfato de cobre. Se conectó un cable de núcleo de cobre al cobre del electrodo de referencia y la conexión se aisló.

25 Se usaron un potencióstato y un generador de funciones [27] para controlar y variar el potencial del ánodo con respecto al potencial del electrodo de referencia haciendo pasar corriente desde los contraelectrodos al ánodo en ensayo. Se llevó a cabo una prueba diferente para cada ánodo. Un ánodo y su electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre saturado más cercano se conectaron a los polos del electrodo de trabajo (WE) y al electrodo de referencia (RE) respectivamente del potencióstato/generador de función [27]. Una resistencia [28] de 5 Ohm y un interruptor de tipo relé [29] se conectaron entre los contraelectrodos y el contraelectrodo terminal (CE) del potencióstato/generador de funciones. Se utilizaron en todas las conexiones cables de núcleo de cobre con vaina [30]. El ensayo se realizó en el interior, a una temperatura entre 7 y 15°C. Las indentaciones en el enlucido por encima de los ánodos se humedecieron periódicamente.

30 Las mediciones incluyeron la corriente anódica, el potencial de corriente activada del ánodo medido con respecto al electrodo de referencia mientras la corriente fluye y el potencial instantáneo de desconexión del ánodo, que se midió entre 0,02 y 0,07 segundos después de interrumpir momentáneamente la corriente desde el ánodo durante un periodo no superior a 0,15 segundos usando el interruptor de relé [29]. El potencial instantáneo de desconexión de un ánodo es un potencial corregido en el que la caída de tensión dependiente de la geometría entre el ánodo y el electrodo de referencia inducido por la corriente se resta del potencial de corriente activada en el ánodo. Estas mediciones se registraron con un registrador de datos de alta impedancia que también controlaba el interruptor de relé. El potencial del ánodo se controló inicialmente a un valor cercano a su potencial natural en ausencia de cualquier corriente. El potencial controlado aumentó a continuación a una velocidad de 0,1 mV/s hasta aproximadamente +2000 mV con respecto al electrodo de referencia para obtener el comportamiento de polarización.

35 La Fig. 3 muestra las densidades de corriente de salida del el ánodo de aluminio y el ánodo de titanio revestido de MMO en función de sus potenciales de corriente activada y potenciales de desconexión instantánea medidos con respecto al electrodo de referencia 10 días después de colar el hormigón. La densidad de corriente en el eje y se expresa como corriente por unidad de área de la superficie del ánodo, y se representa gráficamente frente al potencial en mV con respecto al electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre saturado en el eje x. Cuando el potencial de corriente activada del aluminio aumenta hasta +2000 mV, la densidad de corriente de aluminio aumenta hasta 16000 mA/ m² y el potencial de desconexión instantáneo del aluminio aumenta a +1000 mV. Por el contrario, la corriente de desconexión instantánea del nodo de titanio revestido de MMO solamente fue significativa cuando su potencial aumentó por encima de +1000 mV. A un potencial de corriente activada de +2000 mV, la densidad de

corriente del ánodo de titanio revestido de MMO alcanzó los 3000 mA/m² y su potencial de desconexión instantánea fue +1400 mV. Por tanto, el aluminio pudo generar densidades de corriente mucho más altas a menores potenciales de ánodo. De hecho, la densidad de corriente suministrada por el ánodo de aluminio fue superior a 10000 mA/m² cuando su potencial de desconexión instantánea alcanzó el potencial del electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre saturado.

La comparación entre las características de polarización anódica de un ánodo de aluminio con los de un ánodo de titanio revestido de MMO en este ejemplo muestra las ventajas significativas a obtener mediante el uso de metales de sacrificio en un papel de corrientes impresas. El uso de un metal de sacrificio incluido en un material poroso en un agujero en el hormigón armado permite conseguir densidades de corrientes impresas anódicas que son sustancialmente mayores a cualquiera de los obtenidos usando la tecnología existente de ánodos de corrientes impresas para la misma tensión de impulsión.

Un problema relativo al uso de un metal de sacrificio incluido en un material poroso aplicado al hormigón armado es la vida útil del ánodo. La vida útil de un ánodo híbrido está relacionada con su tamaño y con su corriente de salida. El tamaño típico para una vida prolongada se calcula usando las siguientes hipótesis:

- Una corriente de 500 mA/m² aplicada al acero durante 1 semana cambiará el entorno local en el acero para inducir la pasivación.
- Una corriente de protección promedio de 1 mA/m² mantendrá la pasividad del acero y evita el inicio de la corrosión en los siguientes 50 años.
- La instalación de 4 ánodos por metro cuadrado conseguirá una distribución de corriente razonable.
- Se utiliza un ánodo discreto de aleación de aluminio con una densidad de 2700 kg/m³, una densidad de carga de 2980 Ah/kg y una eficacia del 93 %.

Una corriente de 500 mA durante 7 días, seguido de 1 mA durante 50 años es equivalente a una carga de 522 Ah, o 130 Ah por ánodo. Las propiedades del metal de sacrificio indican una carga útil de 7458 Ah por litro de metal anódico y se puede conseguir un ánodo de 130 Ah con un volumen de ánodo de 0,0174 litros. Esto se puede conseguir mediante un ánodo que tenga 15 mm de diámetro y una longitud de 100 mm. La instalación de cuatro ánodos de este tamaño en cada metro cuadrado de superficie de acero en una estructura de hormigón es una tarea relativamente sencilla.

Como se ha indicado anteriormente, 500 mA/m² aplicados al acero durante una semana serán más que suficientes para inducir cambios en el entorno que conduzcan en la mayoría de los casos a la pasividad del acero. Una densidad de corriente para prevención catódica de 1 mA/m² está en el centro del intervalo esperado de densidades de corriente de protección catódica divulgado en la norma BS EN 12696:2000. Este cálculo muestra que es práctico utilizar ánodos de sacrificio incluidos en un tratamiento electroquímico híbrido y para conseguir una vida en servicio duradera.

La invención se describirá ahora en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Un ánodo de 15 mm de diámetro y 100 mm de longitud que comprendía una barra de aleación de aluminio conocido como norma de las US Navy MIL-A-24779 (SH), colado alrededor de un alambre de titanio para facilitar la conexión eléctrica al aluminio, se incluyó en agujero de una pasta de cal de 25 mm de diámetro por 130 mm de profundidad en un bloque de hormigón. En la Fig. 1 se muestra la disposición básica. El bloque de hormigón que medía 380 por 270 por 220 mm se preparó usando un agregado de 20 mm de calidad integral y cemento Portland normal en la relación 8:1. La relación agua a cemento fue de 0,6 y se añadió un 4 % de ion cloruro en peso de cemento a la mezcla disolviendo el cloruro de sodio en el agua de la mezcla. Se incluyó una lámina de acero con un área superficial de 0,125 m² en el bloque de hormigón. La pasta de cal se produjo apagando y madurando la cal viva y se obtuvo de un fabricante de pasta de cal y de morteros de cal. El agujero en el bloque de hormigón que contenía la pasta de cal y el ánodo se dejó abierto al aire. El bloque de hormigón se almacenó en un ambiente interior seco y la temperatura varió entre 10 y 20°C.

Se conectaron el ánodo y el acero mediante una fuente de alimentación de 12 V de CC durante un periodo de 13 días durante los cuales se administró una carga de 65 kC desde el ánodo al acero. En la Fig. 4 se proporciona la densidad de la corriente procedente del ánodo durante los primeros 11 días. Durante la mayor parte de este tiempo, la corriente procedente del ánodo fue mayor de 5000 mA/m².

Al finalizar el periodo de tratamiento con corrientes impresas, la fuente de CC se retiró y el ánodo se conectó al acero. Se midió la corriente galvánica procedente del ánodo utilizando un resistor de 1-ohm como sensor de corriente en la conexión entre el ánodo y el acero. En la Fig. 5 se proporciona la densidad de la corriente procedente del ánodo actuando simplemente en modo galvánico durante los siguientes 40 días. Durante la mayor parte de este periodo la densidad de la corriente procedente del ánodo varió entre 500 y 600 mA/m².

Puede señalarse que la presencia de 4 % de cloruro en el hormigón representa un ambiente muy agresivo que conduce a una salida de intensidad muy elevada del ánodo de sacrificio cuando funciona tanto en modo de corriente impresa y como en modo galvánico.

5 Ejemplo 2

Veinticinco ánodos de aleación de aluminio de 15 mm de diámetro y 100 mm de longitud descritos en el ejemplo 1 se incluyeron en una columna de hormigón que contenía un refuerzo de acero con un área superficial del acero de 3,2 m². La columna se protegió de la lluvia y la humedad y estaba muy seca, pero estaba a la vista del mar y se expuso a la contaminación por cloruro a través del aire. Los ánodos se instalaron perforando agujeros de 25 mm a 180 mm en el hormigón, rellenando parcialmente los agujeros con una mezcla de pasta de cal y 10 % de poliestireno y presionando finalmente los ánodos en la masilla hasta que se incluyeron completamente en la masilla. Los ánodos se distribuyeron uniformemente sobre la columna y se localizaron entre las barras de acero de refuerzo.

Los ánodos se conectaron al terminal positivo de la fuente de alimentación de 12 V de CC y el acero se conectó al polo negativo durante un periodo de 8 días, durante los cuales se administró una carga de 67 kC/m² a la superficie del acero. En la Fig. 6 se proporciona la densidad de la corriente procedente de los ánodos durante este periodo. La corriente suministrada por los ánodos varió entre 4500 y 1500 mA/m². Tras este tratamiento inicial, los agujeros que contenían los ánodos se precintaron con un material de reparación de mortero de cemento estándar.

Al finalizar el periodo de tratamiento con corrientes impresas, la fuente de CC se retiró y los ánodos se conectaron al acero. Se midió la corriente galvánica procedente de los ánodos utilizando un resistor de 1-ohm como sensor de corriente en la conexión entre los ánodos y el acero. En la Fig. 7 se proporciona la densidad de la corriente procedente de los ánodos actuando simplemente en modo galvánico durante los siguientes 30 días. La densidad de la corriente galvánica procedente de los ánodos era entre 80 y 150 mA/m² o que equivale a una corriente de protección en la superficie del acero de entre 3 y 5 mA/m².

Las condiciones muy secas representan un ambiente relativamente no agresivo y la densidad de la corriente impresa del ánodo y la densidad de la corriente del ánodo galvánico fueron bajas en comparación con los datos obtenidos en el ejemplo 2. Sin embargo, la corriente galvánica administrada al acero como tratamiento preventivo es relativamente alta para la prevención catódica, especialmente en este ambiente. La vida restante del metal de sacrificio en los ánodos que suministran 3 mA/m² al acero, suponiendo una eficacia del ánodo del 70 %, se calculó en 28 años y será más larga si el promedio de la densidad de corriente de prevención catódica aplicada se estabiliza en un valor más bajo.

35 Aplicabilidad industrial

El uso industrial de la tecnología divulgada se refiere a los métodos y productos para detener y evitar la corrosión del acero en las estructuras de hormigón reforzado. Las ventajas de la tecnología divulgada incluyen una inhibición rápida de la corrosión del acero, corto periodo de tratamiento en el sitio, mantenimiento a largo plazo no regular, fácil instalación y autocorrección del cortocircuito accidental del ánodo al acero. Las normas aplicables a esta tecnología incluyen BS EN 12696 : 2000 (Protección catódica del acero en el hormigón) y prCEN/TS 14038-1 (Tratamientos de realcalinización electroquímica y extracción del cloruro para hormigón armado).

REIVINDICACIONES

1. Uso de un ánodo y una fuente de alimentación CC para proteger el acero en construcciones de hormigón, cuyo uso comprende extraer una corriente desde el ánodo hasta el acero usando la fuente de alimentación CC para suministrar un tratamiento con corrientes impresas temporal adaptado para mejorar el entorno en el acero para detener la corrosión del acero y el posterior suministro desde el mismo ánodo hacia el acero a un tratamiento preventivo de baja intensidad adaptado para inhibir la corrosión del acero en el que el tratamiento con corrientes impresas temporal es un tratamiento de alta intensidad con respecto al tratamiento preventivo de baja intensidad y el ánodo comprende un elemento metálico de sacrificio que experimenta la disolución del metal de sacrificio como la principal reacción anódica.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que se suministra una carga no superior a 600 kC/m^2 al acero en el tratamiento con corrientes impresas temporal.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2 en el que se suministra una carga no superior a 100 kC/m^2 al acero en el tratamiento con corrientes impresas temporal.
4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el tratamiento con corrientes impresas temporal tiene menos de 3 meses de duración.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 en el que el tratamiento con corrientes impresas temporal tiene menos de 3 semanas de duración.
6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el tratamiento con corrientes impresas temporal se suministra con una densidad de corriente anódica superior a 200 mA por metro cuadrado de ánodo.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el tratamiento con corrientes impresas temporal se suministra con una densidad de corriente anódica superior a 1000 mA por metro cuadrado.
8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que la intensidad promedio durante el tratamiento con corrientes impresas temporal es al menos un orden de magnitud mayor que la intensidad promedio durante el tratamiento preventivo de baja intensidad.
9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el tratamiento preventivo de baja intensidad comprende suministrar una intensidad promedio inferior a 5 mA por metro cuadrado de acero al acero.
10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que el tratamiento preventivo de baja intensidad se consigue proporcionando una ruta para la conducción de electrones desde el elemento metálico de sacrificio hasta el acero.
11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que el tratamiento preventivo de baja intensidad comprende prevención catódica con corrientes impresas.
12. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en el que el tratamiento preventivo de baja intensidad tiene un mantenimiento bajo con respecto a la protección catódica con corrientes impresas.
13. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que el tratamiento preventivo de baja intensidad es un tratamiento a largo plazo.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 en el que el ánodo está incluido en un material poroso unido al hormigón para uso prolongado.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el ánodo es un ánodo discreto compacto incluido en un material poroso en una cavidad formada en el hormigón.
16. Un ánodo adaptado para el uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 que comprende un elemento metálico de sacrificio y un detalle de conexión para un ánodo de corrientes impresas en el que el ánodo es un ánodo compacto discreto adaptado para su inclusión en una cavidad formada en el hormigón y el elemento metálico de sacrificio es menos noble que el acero y el detalle de conexión para un ánodo de corrientes impresas es una conexión con el elemento metálico de sacrificio que conduce electrones y está protegido de la disolución anódica y comprende un conductor que sigue pasivo a potenciales más positivos que +500 mV por encima del potencial del potencial de referencia del cobre/sulfato de cobre saturado donde el conductor se aleja del elemento metálico de sacrificio para proporcionar un punto de conexión adaptada para conectar el conductor a otro conductor.
17. Un ánodo de acuerdo con la reivindicación 16 en el que el ánodo compacto discreto se adapta para encajar en una cavidad perforada o taladrada en el hormigón de 50 mm de diámetro y 200 mm de longitud.

18. Un ánodo de acuerdo con la reivindicación 16 en el que el ánodo compacto discreto se adapta para encajar en una roza cortada en una superficie de hormigón de 30 mm de anchura y 50 mm de profundidad.
- 5 19. Un ánodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 en el que el elemento metálico de sacrificio se forma alrededor del conductor sobre una parte de su longitud.
- 10 20. Un ánodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19 en el que el conductor permanece pasivo a potenciales más positivos que +2000 mV por encima del potencial de referencia del cobre/sulfato de cobre.
- 15 21. Un ánodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20 en el que el conductor es un conductor inerte que permanece pasivo cuando se expone a un electrolito.
22. Un ánodo de acuerdo con la reivindicación 21, en el que el conductor inerte es titanio.
- 20 23. Un ánodo de acuerdo con la reivindicación 21 en el que el conductor inerte es un ánodo inerte de corrientes impresas.
24. Un ánodo de acuerdo con la reivindicación 23, en el que el ánodo inerte de corrientes impresas se selecciona de la lista que comprende; titanio revestido de óxido metálico, titanio platinizado, niobio platinizado.
- 25 25. Un ánodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20 en el que el conductor permanece pasivo porque está aislado del electrolito del entorno por una capa de material aislante.
- 30 26. Un ánodo de acuerdo con la reivindicación 25 en el que el material aislante se extiende por encima de una parte de la superficie de metal de sacrificio donde el conductor está conectado al elemento metálico de sacrificio.
27. Un ánodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 26 en el que el elemento metálico de sacrificio comprende aluminio o cinc o magnesio o una de sus aleaciones.
- 35 28. Una combinación del ánodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 27 y un material de inclusión poroso adaptado para incluir el ánodo en una cavidad formada en el hormigón.
29. Una combinación de acuerdo la reivindicación 28 en la que el material de inclusión poroso tiene una resistencia a la compresión inferior a 1 N/mm².

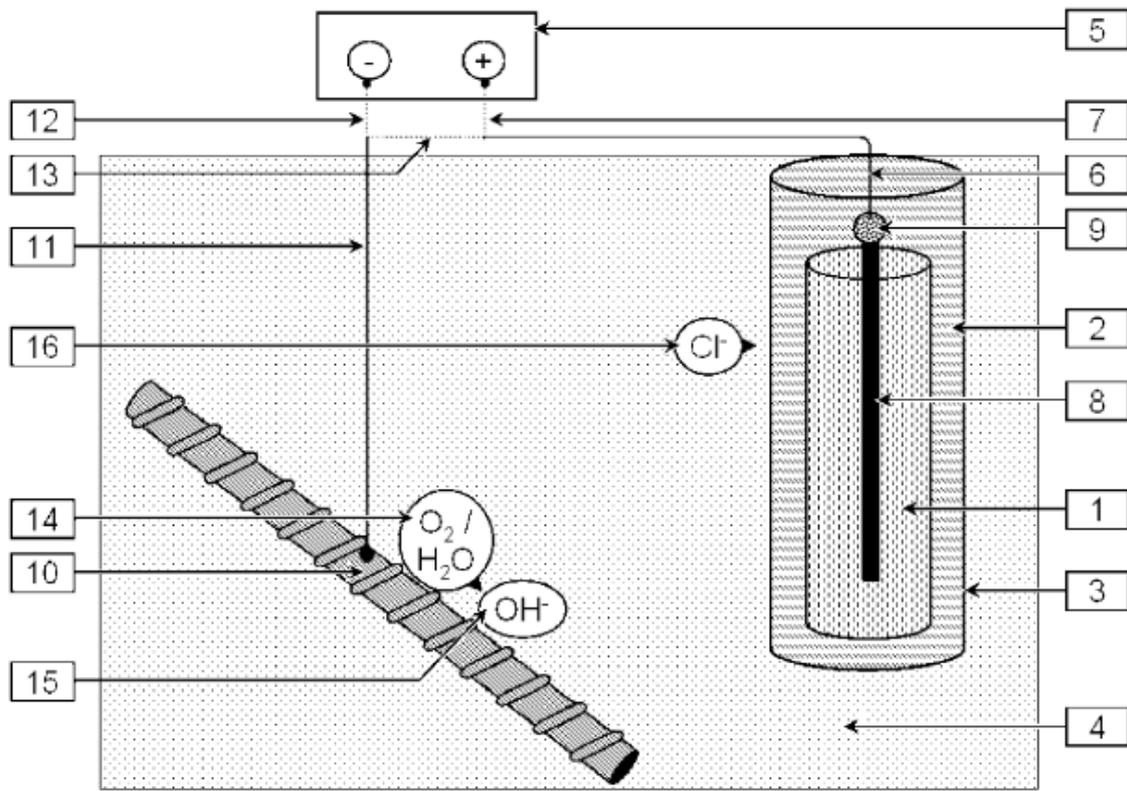


Fig. 1

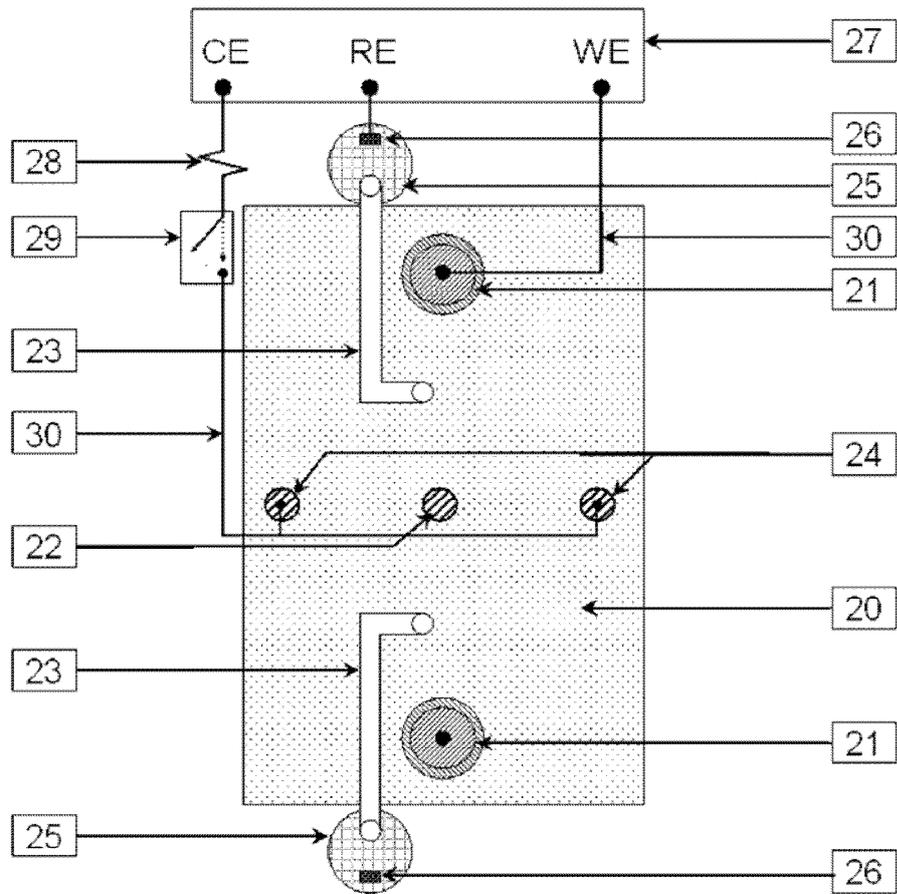


Fig. 2

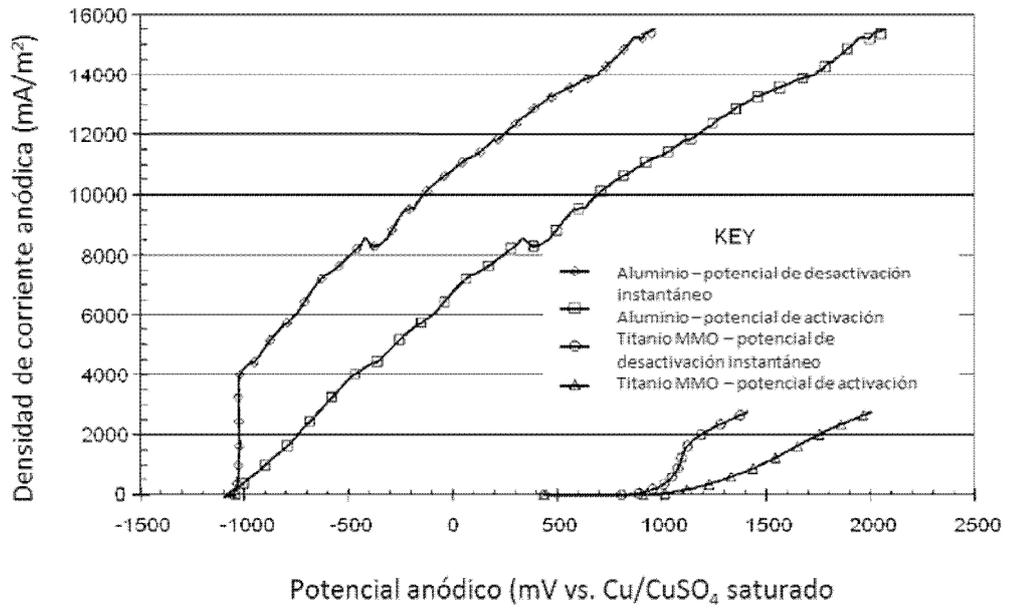


Fig. 3

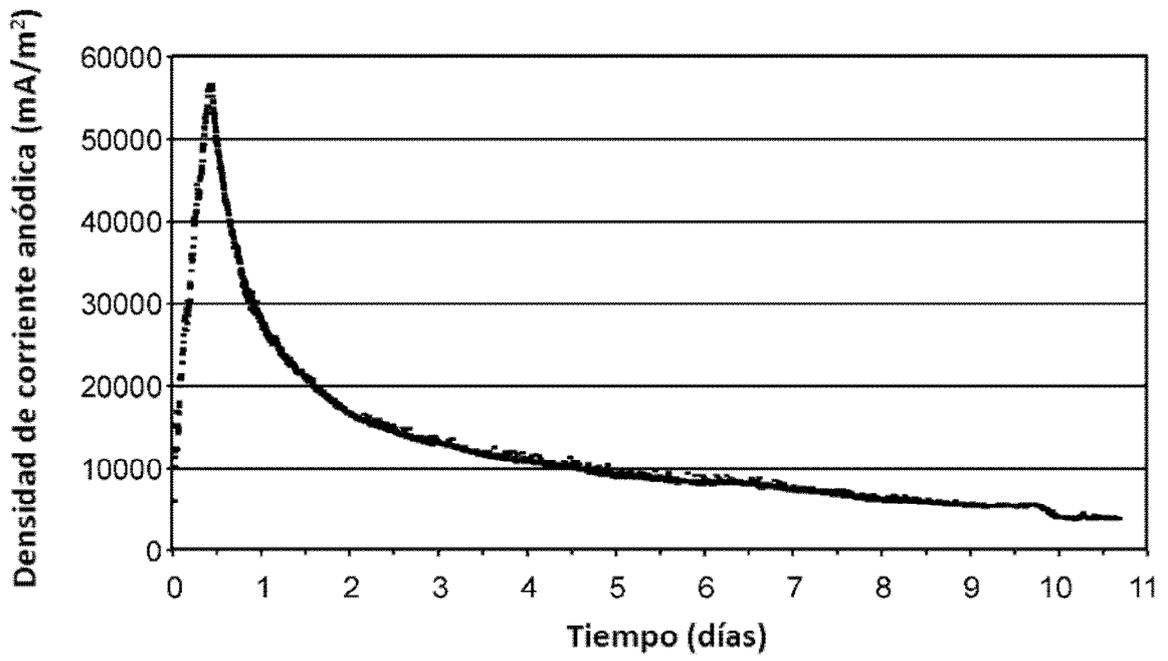


Fig. 4

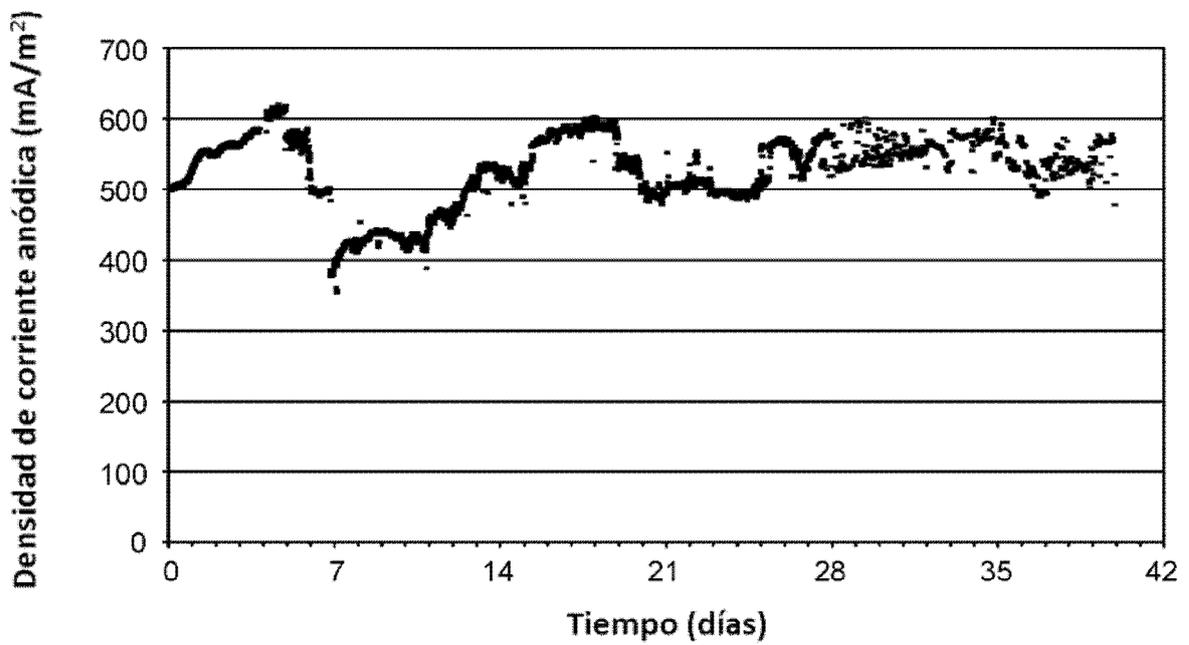


Fig. 5

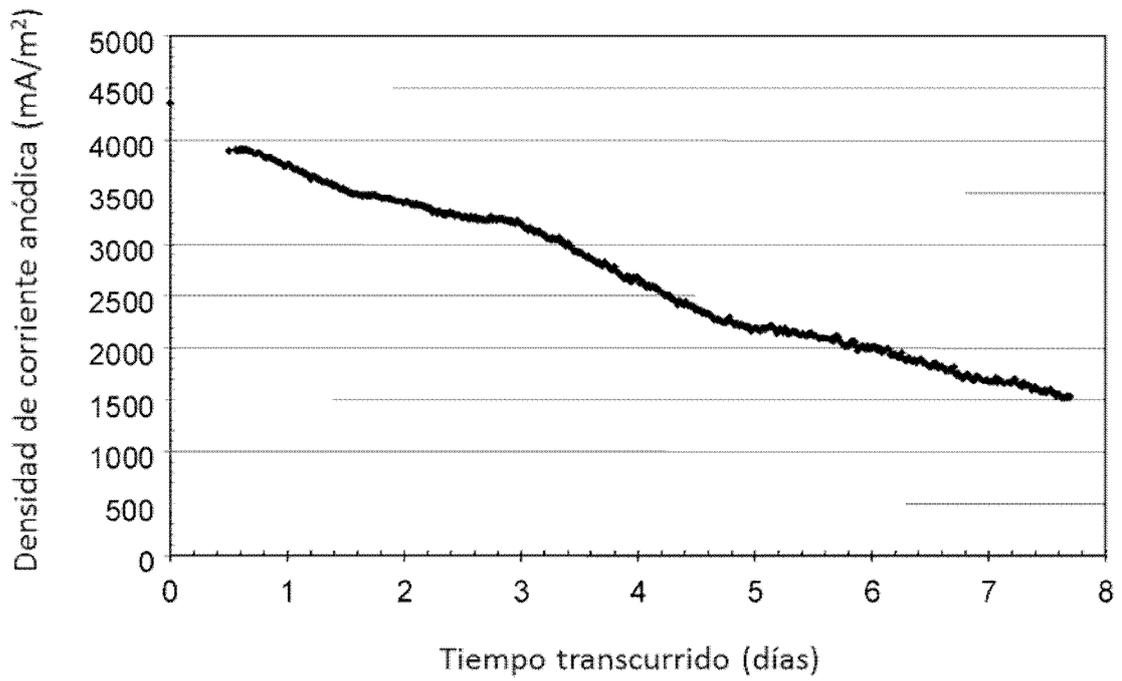


Fig. 6

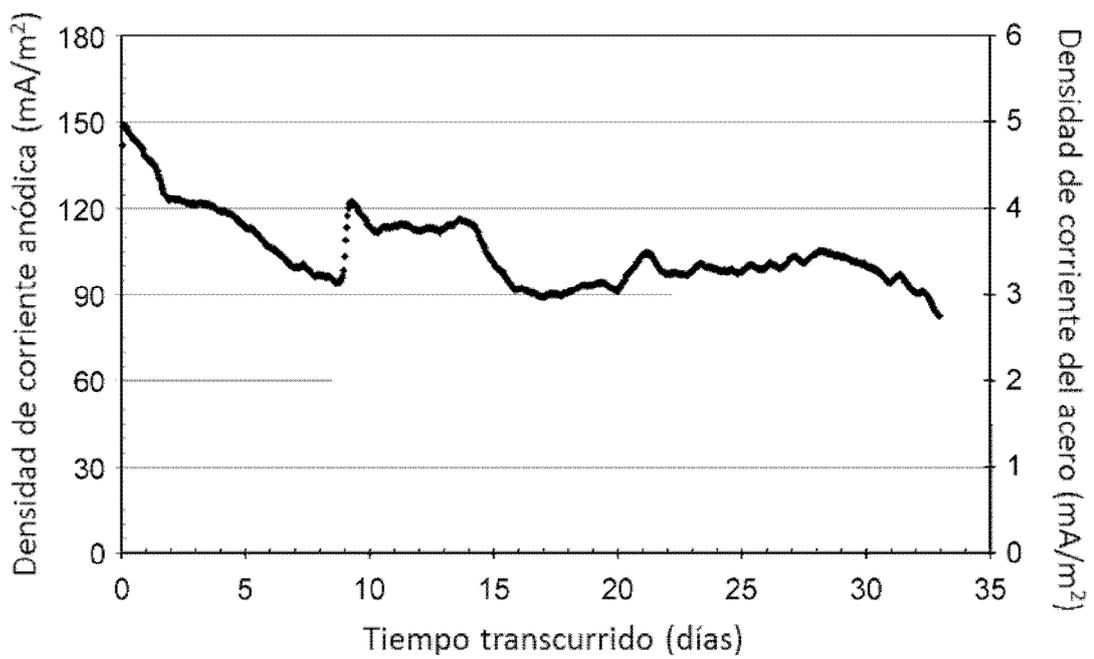


Fig. 7