



Coeficiente de difusión aparente de oxígeno y el control de la corrosión de armaduras revestidas con primers

E. Pazini Figueiredo^{1*} , C. Andrade² 

* Autor de Contacto: epazini@terra.com.br

DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v8i3.336>

Recepción: 13/07/2018 | Aceptación: 01/08/2018 | Publicación: 31/08/2018

RESUMEN

El presente trabajo evalúa la influencia de cinco diferentes tipos de revestimientos aplicados sobre las armaduras en el coeficiente de difusión aparente de oxígeno ($D_{ap}(O_2)$) y sobre la intensidad de corrosión (I_{corr}) en comparación con un revestimiento de referencia compuesto por un mortero de cemento y arena. El flujo de oxígeno ($J(O_2)$) hasta la armadura fue medido por el método potencioestático en el estado estacionario. La intensidad de corrosión (I_{corr}) fue monitoreada por la técnica de Resistencia de Polarización (R_p). Evaluaciones referentes a porosidad de los revestimientos fueron hechas por medio de lupas, microscopía óptica y SEM. Los revestimientos que representan sistemas de protección por barrera se mostraron, en las condiciones ensayadas, menos permeables al oxígeno. Los valores de coeficiente de difusión aparente ($D_{ap}(O_2)$) variaron de $2,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ hasta $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, ocasionando variaciones en las intensidades de corrosión medidas (I_{corr}), debido al control catódico en el proceso de corrosión.

Palabras-clave: concreto armado; control de la corrosión; difusión de oxígeno; primers.

Citar como: E. Pazini Figueiredo, C. Andrade (2018), " *Coeficiente de difusión aparente de oxígeno y el control de la corrosión de armaduras revestidas con primers* ", Revista ALCONPAT, 8 (3), pp. 288-300, DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v8i3.336>

¹ Professor Titular da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás, Praça Universitária, s/n, Setor Universitário, Goiânia-GO 74.605-220, Brasil.

² Profesora de Pesquisa do Instituto Eduardo Torroja, Sede C/. Serrano Galvache, 4 Madrid. 28033, España.

Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el segundo número del año 2019 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del primer número del año 2019.

Apparent diffusion coefficient of oxygen and corrosion control of reinforcement rebar coated with primers

ABSTRACT

The present work evaluates the influence of different primers applied in the reinforcement steel on the apparent diffusion coefficient of oxygen ($D_{ap}(O_2)$) and on the corrosion intensity (I_{corr}), comparing the results with a reference cementitious mortar. Oxygen flow ($J(O_2)$) until the reinforcement steel was measured by potentiostatic method in steady state. The I_{corr} was monitored by the Polarization Resistance technique (R_p). Evaluations related porosity of the primers were made through magnifying glasses, optical microscopy and SEM. Primers that represent barrier protection systems proved to be less permeable to oxygen. The $D_{ap}(O_2)$ values ranged from $2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ to $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, causing variation in the I_{corr} due to cathodic control of the corrosion process.

Keywords: reinforced concrete; corrosion control; diffusion of oxygen; primers.

Coeficiente de difusão aparente de oxigênio e o controle da corrosão de armaduras revestidas com primers

RESUMO

O presente trabalho avalia a influência de diferentes revestimentos aplicados nas armaduras sobre o coeficiente de difusão aparente de oxigênio ($D_{ap}(O_2)$) e sobre a intensidade de corrosão (I_{corr}), comparando os resultados com um revestimento de referência (argamassa cimentícia). O fluxo de oxigênio ($J(O_2)$) até a armadura foi medido pelo método potenciostático no estado estacionário. A I_{corr} foi monitorada pela técnica de Resistência de Polarização. Avaliações referentes a porosidade dos revestimentos foram feitas por meio de lupas, microscopia ótica e SEM. Os revestimentos que representam sistemas de proteção por barreira mostraram-se menos permeáveis ao oxigênio. Os valores $D_{ap}(O_2)$ variaram de $2,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ até $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, ocasionando variações na I_{corr} , devido ao controle catódico do processo de corrosão.

Palavras-chave: concreto armado; controle da corrosão; difusão de oxigênio; primers

1. INTRODUCCIÓN

Las armaduras de las estructuras de concreto armado, normalmente, se encuentran protegidas de la corrosión por una capa pasiva de óxidos formada debido a la alta alcalinidad del concreto, lo que determina el denominado estado de pasivación de las armaduras. esa capa protege indefinidamente la armadura de la corrosión, en cuanto el concreto preserva su buena calidad, el no presentar fisuras y no tener alteradas sus características físicas o mecánicas debido a la acción de agentes agresivos externos. La capa pasivante es desestabilizada por la disminución del pH del concreto en el entorno de las armaduras hasta valores inferiores a 9, debido a la carbonatación del concreto, o por la penetración de iones cloruro a través de la porosidad del concreto, alcanzando límites críticos, llevando a la despasivación e inicio del proceso corrosivo. Una vez que se rompe la capa pasiva, es desencadenado el proceso corrosivo, la resistividad y la temperatura del concreto y el flujo de oxígeno hasta la superficie de la armadura, son los principales factores controladores de la propagación de la corrosión (Gjorv; Vennesland; El-Busidy, 1986; Andrade et al., 1990; Castelotte et al., 2001; Francinete; Figueiredo, 1997).

Las reacciones de corrosión pueden ser controladas por diversos factores, conforme ilustran los diagramas de la Figura 1. Esos factores alteran las características de polarización de la armadura.

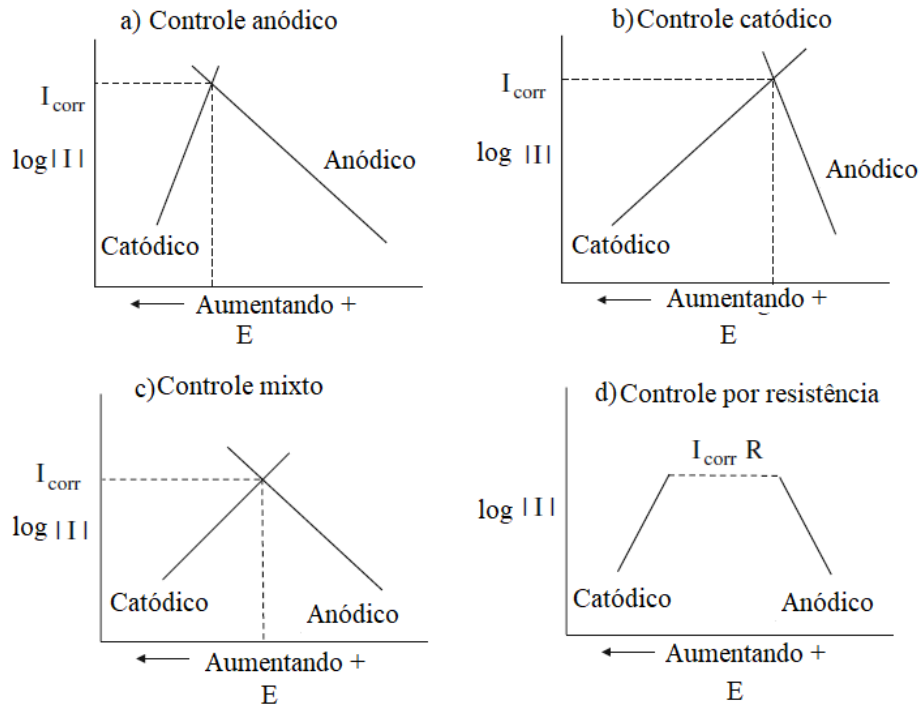


Figura 1. Diagrama de Evans, mostrando la influencia de los procesos de control anódico, catódico, mixto y por resistencia óhmica sobre la intensidad de corrosión (McCafferty, 2009).

Cuando la polarización ocurre principalmente en el ánodo, la reacción de corrosión es controlada anódicamente y la reacción de disolución del metal, es disminuida. Cuando la resistividad del electrolito (concreto) es muy elevada, al punto de impedir el movimiento iónico, la corriente resultante es insuficiente para polarizar el ánodo y el cátodo. En ese caso, las reacciones de corrosión están bajo control de resistencia. En la práctica, las reacciones ocurren en la misma intensidad en el ánodo y en el cátodo y, por lo tanto, se tiene control mixto. El control catódico ocurre cuando la reacción de reducción del oxígeno (Ecuación 1) es restringida por la disminución del acceso del oxígeno hasta la región catódica, limitando el consumo de electrones provenientes de la región anódica y consecuentemente, controlando la cinética de la corrosión.



La presencia de oxígeno en la superficie de la armadura es esencial para que ocurran las reacciones de reducción en las áreas catódicas. El coeficiente de difusión de oxígeno en el concreto es una propiedad del concreto muy importante y determinante en la durabilidad de las estructuras de concreto armado (Page; Lambert, 1987; Helene, 1993; Hansson, 1993). En algunos estudios, el flujo de oxígeno medido Y utilizado para prever la durabilidad de la armadura del concreto, basado en la relación entre la solución anódica, o corrosión, y la cantidad de oxígeno que puede ser reducida en las áreas catódicas (Andrade et al., 1990). Kobayashi y Shutton (1991) y Tuutti (1982) estudiaron la influencia de la relación agua/cemento, el espesor del recubrimiento, la humedad del aire y el grado de saturación de los poros, la presencia de adiciones al cemento y las condiciones de curado del concreto sobre la difusión de oxígeno a través del concreto.

La restricción al acceso de oxígeno hasta la armadura es uno de los requisitos de desempeño que los revestimientos aplicados sobre la armadura, o los morteros de reparación y las pinturas de protección superficial, deben atender para cumplir con eficiencia las funciones de restablecimiento y preservación de la protección y control de la corrosión de las armaduras. La medida del coeficiente de difusión aparente de oxígeno ($D_{ap}(\text{O}_2)$) a través del recubrimiento del

concreto o a través de los revestimientos aplicados sobre la armadura muestran las condiciones de suministro de oxígeno hasta las regiones catódicas que regulan la cinética de la corrosión en las regiones anódicas.

Actualmente para componer un sistema de reparación de estructuras de concreto atacadas por la corrosión, el medio técnico dispone de una significativa cantidad de revestimientos (*primers*) que son aplicados sobre la armadura. Los mecanismos de protección ejercidos por esos revestimientos pueden ser por barrera, repasivación inhibición y protección catódica. En la práctica, generalmente ocurre la acción conjunta de dos o más mecanismos de protección (Figueiredo, 1994).

Conocer la composición y las propiedades de los revestimientos que están directamente relacionadas con la capacidad de protección y control de la corrosión es importante para la evaluación global del desempeño de los revestimientos (*primers*). Esas informaciones también son importantes al momento en que los profesionales necesitan seleccionar los productos más apropiados para una determinada situación. Así esté presente trabajo tiene como objetivo, evaluar la influencia de cinco diferentes tipos de revestimientos especificados para protección de las armaduras, sobre el coeficiente de difusión aparente de oxígeno ($D_{ap}(O_2)$) y sobre la intensidad de corrosión (I_{corr}), en comparación a un revestimiento de referencia (mortero de cemento y arena).

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales usados y probetas

Para la realización del experimento fueron vaciadas probetas prismáticas de mortero de dimensiones 20 mm x 55 mm x 80 mm. El mortero de referencia fue producido en el patrón en peso 1:3 (cemento y arena) y relación agua/cemento igual a 0,50. En el agua de mezclado fue mezclado 3 % de $CaCl_2$, en relación con peso de cemento, para promover la despasivación de las armaduras. El cemento utilizado fue de alta resistencia inicial. La Tabla 1 muestra las composiciones química y mineralógica y las características físicas y mecánicas del cemento Portland usado para producir las probetas.

Tabla 1. Composición química y mineralógica y características físicas y mecánicas del cemento usado en los experimentos.

Composición Química	Resultado (%)
CaO	61,34
SiO ₂	18,32
Al ₂ O ₃	5,43
Fe ₂ O ₃	3,28
SO ₃	3,04
MgO	1,51
K ₂ O	1,04
Na ₂ O	0,15
Cl ⁻	0,02
P.F.	3,13
R.I.	1,92
Composición Mineralógica	Resultado (%)
C ₃ S	60,54
C ₂ S	6,85

C ₄ AF	9,98
C ₃ A	8,84
Características Mecánicas	Resultado (MPa)
Resistencia a compresión (3días)	27,8
Resistencia a compresión (28días)	59,1
Características Físicas	Resultado
Inicio de pega	85 minutos
Fin de pega	150 minutos
Peso específico	3,15 g/cm ³

En cada probeta fueron colocadas dos barras de acero tipo CA 50 de 6 mm de diámetro y 8 cm de largo, a fin de obtener la duplicación de los resultados. La Tabla 2 presenta la composición química del acero usado en el experimento.

Tabla 2. Composición química del acero.

Elemento	Composición (%)
Fe (hierro)	98,94
C (Carbono)	0,17
Mn (Manganes)	0,59
Si (Silicio)	0,25
P (Fósforo)	0,02
S (Azufre)	0,03

Antes de las barras ser embebidas en la probeta, las mismas pasaron por un proceso de limpieza, según las recomendaciones de la ASTM G1 (1999). Con ayuda de una cinta aislante fue delimitada el área de estudio de 5,6 cm², sobre la cual fue aplicado el revestimiento protector de la armadura (*primer*). Entre las dos barras de estudio fue colocada una barra de grafito para actuar como contraelectrodo. La Figura 2 muestra detalles de la probeta utilizada en el experimento. La Tabla 3 presenta las características de los revestimientos ofrecidas por los fabricantes.

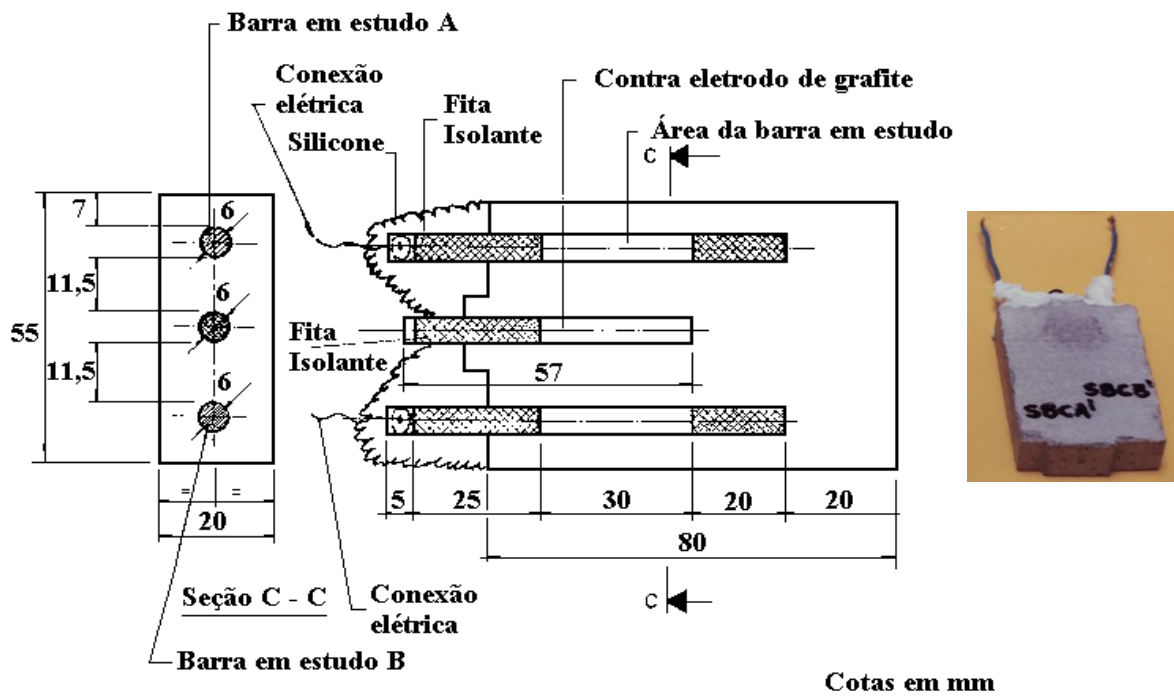


Figura 2. Detalle de la probeta.

Tabla 3. Características de los revestimientos estudiados ofrecido por los fabricantes.

Rev.	Composición	Componentes	Espesor recién aplicado (μm)	Densidad δ (kg/l)	pH
1	Cemento + polímero termoplástico + cargas especiales	Bicomponente	1000 a 2000 (recién aplicado en 2 manos)	1,90	> 10
2	Cemento + polímero termoestable + inhibidor ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)	Tricomponente	1000 a 2000 (recién aplicado en 2 manos)	2,00	N.E.
3	Epóxi + zinc	Monocomponente	135 μm /mano (recién aplicado en 2 manos)	2,00	N.E.
4	Epóxi	Bicomponente	N.E.	N.E.	N.E.
5	Polímero + carbono	Monocomponente	20 μm /mano (película seca)	1,36 \pm 0,05	9,4 \pm 0,2

N.E. (No especificado)

Posteriormente al vaciado, las probetas fueron almacenadas en la cámara de 100 % de humedad relativa, permaneciendo en esas condiciones por más de 100 días. En la segunda etapa, hasta la realización del ensayo, las probetas quedaron en la condición de parcialmente sumergido, a fin de promover la corrosión de las armaduras. Las medidas de flujo de oxígeno ($J(\text{O}_2)$) fueron realizadas cuando las probetas completaron 1 año.

2.2 Metodologías de ensayo y evaluaciones

El flujo de oxígeno a través de un material es influenciado por su espesor y por la interconectividad de su red porosa. En este sentido, fueron tomadas medidas de los espesores de cada mano y total de los revestimientos recién aplicados (estado fresco), usando un medidor de espesor de películas frescas sobre una placa de vidrio, según lo muestra la Figura 3. El espesor de los revestimientos secos, la estimación del tamaño de los poros y su interconectividad fue evaluada por medio de la lupa, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. La lupa con aumento de 4 veces fue utilizada para identificar defectos superficiales de los revestimientos. Estas evaluaciones también fueron importantes para detectar por comparación posibles alteraciones superficiales existentes posteriormente al término de los ensayos y ruptura de las probetas. Cuando superficialmente eran detectadas imperfecciones, con sospecha de que pudieran tener continuidad y alcanzar la armadura, se hace uso del estereomicroscopio para observar y fotografiar los defectos con más aumentos. En varios momentos, al adentrar a través del defecto ó porosidad superficial de la segunda mano, fue posible identificar la presencia de la primera mano, llegando a la conclusión de que el poro no presentaba continuidad. En ese sentido queda evidente la importancia del número de manos para que el revestimiento cumpla su función de barrera. La microscopía por SEM permitió estimar el tamaño de los poros y el espesor de los revestimientos endurecidos, identificar elementos y composición de forma semicuantitativa y observar la presencia de resina en el interior de la porosidad, de forma de interrumpir la continuidad de los poros. En cuanto al espesor y la porosidad de los revestimientos están asociados al mecanismo de protección por barrera de las armaduras, el elevado valor del pH de los revestimientos es fundamental para activar el mecanismo de protección por repasivación (FIGUEIREDO, 1994). El pH de los revestimientos fue medido con equipo dotado de electrodos combinados de vidrio y calomelanos, con intervalo de pH de 0 a 14. Las medidas de pH fueron obtenidas 15 minutos posteriormente a la mezcla de los componentes de los revestimientos.

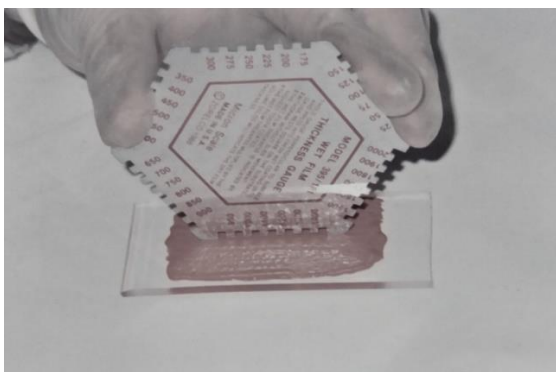


Figura 3. Medición del espesor del revestimiento 1 recién aplicado.

La intensidad de corrosión (I_{CORR}) fue medida a través de la técnica de resistencia de polarización, donde una polarización de ± 10 mV alrededor del potencial de corrosión (E_{CORR}) fue aplicada. Los cambios de intensidad resultantes de la aplicación de la diferencia de potencial fueron determinadas con una velocidad de barrido de 10mV/min. La I_{CORR} fue calculada utilizando la ecuación de STERN y GEARY (1957). La caída de la resistencia óhmica del material que involucra la armadura fue compensada a través de la retroalimentación positiva entre los electrodos de trabajo (armadura) y el electrodo de referencia (electrodo de calomelano saturado) (ANDRADE; GONZALEZ, 1978).

Para determinar el flujo de oxígeno hasta la superficie de la armadura en el interior de la probeta, fue medida la intensidad de corriente catódica (I_{cat}) a un potencial constante de -750 mV en

relación con el electrodo de calomelanos saturado (ECS). En este nivel de potencial la única reacción catódica posible es la reducción de oxígeno (GJORV et al, 1986; ANDRADE et al, 1990). La intensidad catódica (I_{cat}) fue medida cuando la curva corriente catódica versus tiempo alcanzó el denominado estado estacionario. Después de 24 horas de ensayos fué posible verificar que todas las armaduras revestidas encontraron sus estados estacionarios, conforme se ilustra en la Figura 4.

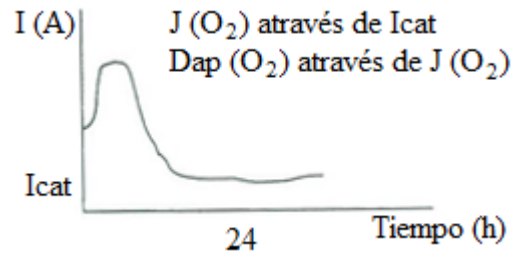


Figura 4. Típica curva Intensidad de Corriente Catódica versus Tiempo obtenida en los ensayos realizados.

Con el valor de I_{cat} en el estado estacionario se aplicó la ley de Faraday para obtener el flujo de oxígeno ($J(O_2)$) hasta la armadura.

$$J(O_2) = \frac{I_{cat}}{n \cdot F} \quad (\text{Ecuación 2}) \quad (\text{GJORV et al, 1986})$$

onde,

$J(O_2)$ → flujo de oxígeno en mol/segundo;

I_{cat} → intensidad de corriente catódica en el estado estacionario en amperio (A);

n → número de electrones consumidos (4);

F → constante de Faraday (96500 coulomb/mol).

A partir del flujo de oxígeno ($J(O_2)$), es utilizada la primera ley de Fick, se calculó el coeficiente de difusión aparente de oxígeno, $D_{ap}(O_2)$.

$$D_{ap}(O_2) = \frac{J(O_2) \cdot e}{S \cdot C_o} \quad (\text{Ecuación 3}) \quad (\text{PAGE; LAMBERT, 1987})$$

onde,

$D_{ap}(O_2)$ → coeficiente de difusión aparente del oxígeno en cm^2/s ;

$J(O_2)$ → flujo de oxígeno en mol/s;

e → espesor del recubrimiento en cm (0,7 cm);

S → área en estudio en cm^2 (5,6 cm^2);

C_o → concentración de oxígeno en una solución saturada de $Ca(OH)_2$ en mol/cm^3 ($1,06 \times 10^{-6} mol/cm^3$, según PAGE, LAMBERT, 1987)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 5 muestra ejemplos de imágenes obtenidas por microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). Durante las obtenciones y evaluaciones de las imágenes fué posible estimar los espesores y el tamaño de los poros de los revestimientos secos aplicados sobre las armaduras, así

como evaluar la interconectividad de los poros. Los resultados se encuentran en la Tabla 4. En la Tabla 4 también se encuentran los espesores de los revestimientos recién aplicados en cada mano, el espesor total fresco y los valores de pH de los revestimientos.

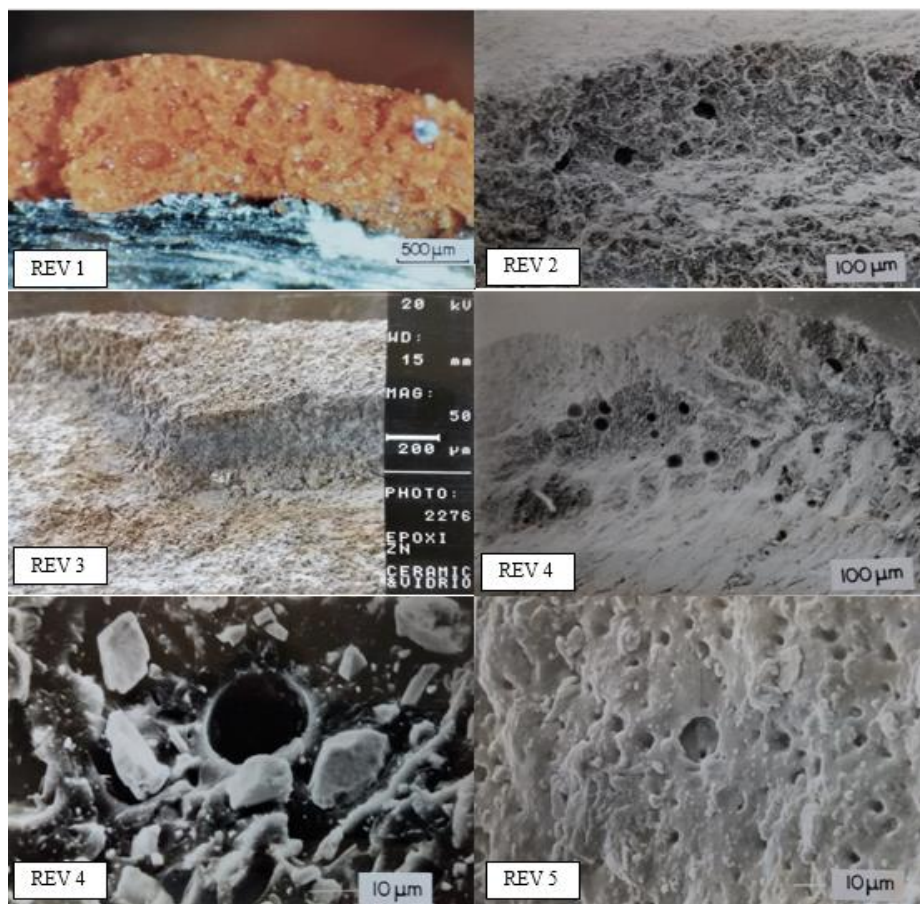


Figura 5. Microfotografías obtenidas por microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).

Tabla 4. Resultados de las evaluaciones con medidor de espesor en el estado fresco, lupa, microscopía óptica, SEM e pH.

Rev.	Espesor recién aplicado (μm)				Espesor seco (μm)	Dimensión de poros (μm)	Conectividad de los poros	pH
	1 ^a mano	2 ^a mano	3 ^a mano	Total				
Refer	-	-	-	-	7000 (*)	1000 (***)	Existencia de conectividad	13,15
1	550	550	-	1100	1000	≤ 250	Frecuentemente interrumpida por la presencia de resina y por la sobreposición de las manos	12,53
2	700	650	-	1350	800	≤ 100	Frecuentemente interrumpida por la sobreposición	11,47

3	175	175	-	350	330	≤ 50	de las manos A pesar de la baja porosidad, y la poca presencia de resina e elevada de zinc permiten mucha conectividad entre los poros	8,48
4	350	-	-	350	500 (**)	≤ 40	Sin conectividad	10,91
5	100	100	100	300	250	≤ 20	Elevada presencia de poros pequeños con posibilidad de conexiones	8,31

* El mortero de referencia también se encontraba sobre los revestimientos

** Mayor que el espesor recién aplicado porque el área micro fotografiada se ubicaba entre dos nervaduras, donde existe acumulación de resina epóxi.

*** Poros de aire

Los valores de intensidad de corriente catódica (I_{cat}), intensidad de corrosión (I_{corr}), flujo de oxígeno ($J(O_2)$) y coeficiente de difusión aparente del oxígeno ($D_{ap}(O_2)$) obtenidos en la evaluación experimental, son presentados en la Tabla 5 y Figura 6.

Tabla 5. Resultados de I_{corr} , I_{cat} , $J(O_2)$ e $D_{ap}(O_2)$.

Rev.	I_{corr} (μA)	I_{cat} (μA)	$J(O_2)$ (mol/s)	$D_{ap}(O_2)$ (cm^2/s)
Refer.	8,000	6,800	$1,76 \times 10^{-11}$	$2,07 \times 10^{-6}$
1	0,004	0,030	$8,00 \times 10^{-13}$	$9,00 \times 10^{-9}$
2	1,200	1,500	$3,90 \times 10^{-12}$	$4,60 \times 10^{-7}$
3	35,000	27,990	$7,25 \times 10^{-11}$	$8,55 \times 10^{-6}$
4	0,008	0,013	$3,00 \times 10^{-13}$	$4,00 \times 10^{-9}$
5	0,250	3,010	$7,80 \times 10^{-12}$	$9,20 \times 10^{-7}$

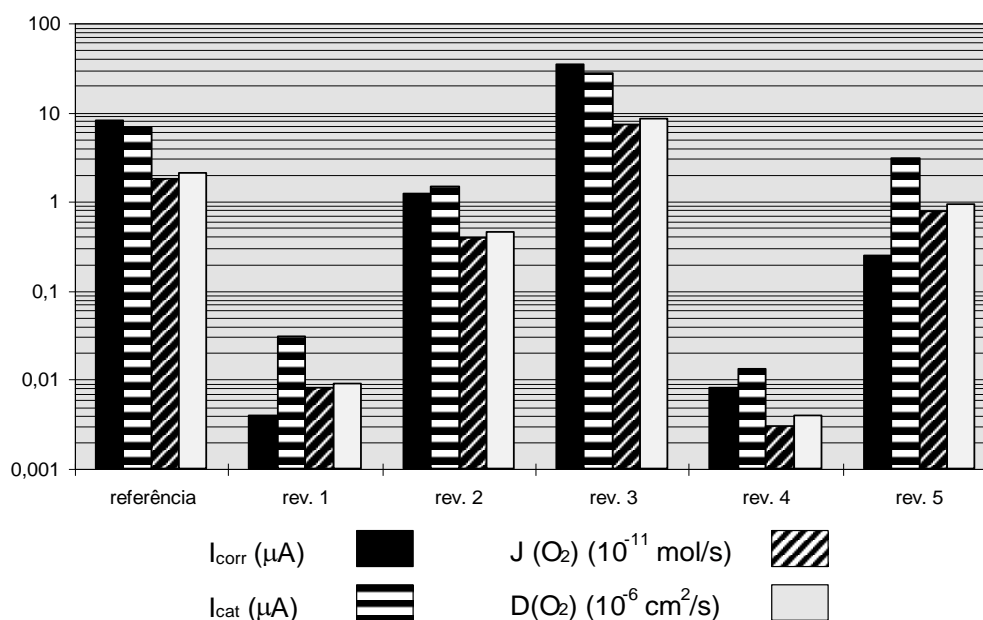


Figura 6. Comparación entre los valores de I_{corr} , I_{cat} , $J(O_2)$ y $D_{ap}(O_2)$

Observando la Figura 6 se nota que, en las armaduras menos activas, protegidas con los revestimientos 1, 2, 4 y 5, a I_{cat} se mostró mayor que la I_{corr} . Esto significa que en las armaduras revestidas con *primers* de mayor efecto barrera, las reacciones de solución anódica son controladas, en cuanto que, en las regiones catódicas de esas armaduras, debido a la introducción de un potencial de -750 mV (ECS) y la presencia de un poco de oxígeno disuelto en las proximidades de las armaduras, las reacciones de reducción del oxígeno terminan ocurriendo. Las armaduras protegidas con el mortero de referencia y el revestimiento 3, después de un año de exposición a los cloruros, presentaron valores de I_{corr} indicativos de que estaba en proceso de corrosión. En este caso, los elevados valores de I_{cat} registrados pueden indicar que estaba ocurriendo, también, la reducción de los óxidos de hierro presentes en la superficie de esas armaduras. La Figura 6 aún muestra que existen grandes diferencias entre los revestimientos estudiados en lo que se refiere a sus características de permeabilidad al oxígeno. Los revestimientos 1, 2 y 4, representan sistemas de protección por barrera y se mostraron menos permeables al oxígeno que los demás en las condiciones ensayadas. Las evaluaciones referentes a porosidad y conectividad de los poros mostradas en la Tabla 4 corroboran y contribuyen en el entendimiento de los menores valores obtenidos de $D_{ap}(O_2)$, principalmente en cuanto al revestimiento 4 de base epóxi.

Los valores encontrados para el flujo y coeficiente de difusión, relativos al revestimiento de referencia (mortero de cemento y arena), fueron en el mismo orden de altos que los encontrados por otros autores, según puede ser observado en la Tabla 6.

Tabla 6. Valores de $D_{ap}(O_2)$ para mortero obtenidos por diversos autores.

Autor	$D_{ap}(O_2)$ (cm ² /s)
Gjorv et al (1986)	$1,3 \times 10^{-6}$ a $3,4 \times 10^{-6}$ *
Andrade et al (1990)	$2,44 \times 10^{-6}$ **
Kobayashi et al (1991)	084×10^{-6}
Hansson (1993)	$2,36 \times 10^{-6}$ **
Figueiredo (1994)	$2,07 \times 10^{-6}$

- * varía en función del recubrimiento
- ** calculado a partir de los datos de los dos autores

El área utilizada para el cálculo del $D_{ap}(O_2)$, presentado en la Tabla 5, fue de 5,6 cm², es decir, el área total en estudio. Es importante destacar, no obstante, que eso puede no ser correcto, una vez que el efecto barrera, ejercido por algunos revestimientos, reduce el área que efectivamente está en contacto con el electrolito, disminuyendo, así el área donde sería posible ocurrir la reducción del oxígeno sobre la armadura. Cuando existen situaciones idénticas (mismo tipo de metal, misma polarización impuesta (-750 mV, ECS), mismo medio circundante (mortero de referencia) y mismas condiciones ambientales) para todas las probetas, se espera que el coeficiente de difusión de oxígeno calculado sea siempre el mismo. Las diferencias encontradas, por lo tanto, son probablemente debidas a las diferencias de áreas donde ocurre la reducción del oxígeno, que a su vez, dependen de mayor o menor efecto barrera ejercido por cada revestimiento. Basándose en lo expuesto, se puede deducir una ecuación que puede ser aplicada para calcular las áreas efectivas de reducción del oxígeno comparativas con la referencia.

$$D_{refer} = D_{primer x}(O_2) \quad \text{(Ecuación 4)}$$

$$\frac{D_{refer}(O_2)}{A_{refer} * C_0} = \frac{J_{primer x}(O_2)}{A_{primer x} * C_0} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

$$\frac{J_{refer}(O_2)}{A_{refer}} = \frac{J_{primer x}(O_2)}{A_{primer x}} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

onde:

$D_{refer}(O_2)$ → coeficiente de difusión de oxígeno del revestimiento de referencia

A_{refer} → área de referencia de estudio (5,6 cm²);

$D_{rev x}(O_2)$ → coeficiente de difusión de oxígeno del revestimiento estudiado;

$A_{rev x}$ → área efectiva de reducción del oxígeno referente al revestimiento estudiado, en cm².

J_{refer} → flujo de oxígeno del revestimiento de referencia, en mol/s;

$J_{rev x}$ → flujo de oxígeno do revestimiento estudiado, en mol/s.

La Tabla 7 presenta los valores de área efectiva (A_{rev}) para cada revestimiento estudiado, utilizando los valores de $J(O_2)$ presentados en la Tabla 6 y aplicando la Ecuación 6.

Tabla 7. Valores de área efectiva calculados.

Rev.	Refer.	Rev. 1	Rev. 2	Rev. 3	Rev. 4	Rev. 5
$A_{rev} \text{ (cm}^2\text{)}$	5,6	0,03	1,24	23,13	0,01	2,49

Los valores presentados en la Tabla 7 indican que, con excepción del revestimiento 3, todos los demás ejercieron al momento de la medición del I_{cat} , el efecto de barrera superior al del mortero

de referencia. El alto valor obtenido para el área efectiva del revestimiento 3 probablemente se debe al registro de la reducción de oxígeno sobre la superficie de las partículas de zinc presentes En ese revestimiento. Debido a la corrosión del zinc, tanto el I_{CORR} como el I_{cat} muestran valores superiores a la referencia, pues las reacciones de oxidación anódica y reducción catódica se dan en la superficie de la armadura y de las partículas de zinc. En este caso el revestimiento 3, estaría ejerciendo un mecanismo de protección catódica y no por barrera.

Los valores de $J(O_2)$ y $D_{ap}(O_2)$, presentados en la Figura 6, así como los valores de A_{REV} , mostrados en la Tabla 7, indican que el revestimiento 4 (revestimiento polimérico de base epóxi) representó la mayor barrera a la difusión del oxígeno.

A medida que el tiempo de ensayo transcurre, el revestimiento puede deteriorarse. De esa forma, el cálculo de área efectiva de contacto entre el electrolito y la armadura (A_{REV}) puede ser usado como parámetro para acompañar la evolución del deterioro del revestimiento con el tiempo, en caso de que el área obtenida aumente a cada ensayo.

4. CONSIDERACIONES FINALES

Los revestimientos pueden proteger la armadura por pasivación, inhibición, protección catódica y barrera, formando una barrera al acceso de los agentes agresivos responsables por la iniciación y propagación de la corrosión. No obstante, difícilmente un revestimiento protege a la armadura, a lo largo del tiempo, a través de un único mecanismo. En este trabajo se constató la mayoría de los revestimientos estaban formando efecto barrero superior al mortero referencia.

Los resultados obtenidos, con la técnica utilizada en este trabajo, muestran que existen grandes diferencias entre los revestimientos en lo que respecta a sus características de permeabilidad al oxígeno, siendo que, los que representan sistemas de protección por barrera se muestran en las condiciones ensayadas, menos permeables al oxígeno.

El valor del coeficiente de difusión de oxígeno obtenido en este trabajo para el revestimiento de referencia (mortero de cemento y arena), están de acuerdo con los resultados de otros investigadores, lo que demuestra la viabilidad de la metodología usada para medir la difusión del oxígeno.

La técnica electroquímica utilizada en este trabajo aún permite acompañar el desempeño del revestimiento con el tiempo, observando si se ha deteriorado el revestimiento o no a través del monitoreo del área efectiva de reducción de oxígeno (A_{REV}) sobre la armadura.

5. REFERENCIAS

- ASTM International. (1999). *ASTM G1-90(1999)e1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. Retrieved from <https://doi.org/10.1520/G0001-90R99E01>
- Andrade, C.; Alonso, C.; Garcia, M. (1990), *Oxygen Availability in the Corrosion of Reinforcements*. *Advances in Cement Research*, v. 3, n. 11, pp. 127-132. <https://doi.org/10.1680/adcr.1990.3.11.127>
- Andrade, C.; Gonzalez, J. A. (1978), *Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements*. *Werkstoffe und Korrosion*. V. 29, p. 515-519. <https://doi.org/10.1002/maco.19780290804>
- Castellote, M.; Alonso, C.; Andrade, C.; Chadbourn, G. A.; Page, C. L. (2001), *Oxygen and chloride diffusion in cement pastes as a validation of chloride diffusion coefficients obtained by steady-state migration tests*. Elsevier, *Cement and Concrete Research*. Volumen 31, Issue 4, April 2001, Pages 621-625. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00469-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00469-0)

- Figueiredo, E. J. P. (1994) *Evaluación do Desempeño de Revestimientos para Protección da Armadura Contra a Corrosión A través de Técnicas Eletroquímicas: Contribuição ao Estudo de Reparação de Estruturas de Concreto Armado*. Son Paulo, EPUSP, \Tese de Doutorado\, 423p.
- Francinete, P. J; Figueiredo, E. J. P. (1999), *Estudo da Difusão de Oxígeno no Concreto*. Son Paulo. EPUSP, BT/PCC/238, ISSN 0103-9830, 22p.
- Gjørv, O.; Vennesland, O.; El-Basaidy, A. H. S. (1986), *Diffusion of Dissolved Oxygen through Concrete*. Materials Performance, v. 25, pp. 39-44.
- Hansson, C. M. (1993), *Oxygen Diffusion Through Portland Cement Mortars*, Corrosion Science, vol. 35, n. 5-8, pp. 1551 – 1556. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90383-R](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90383-R)
- Helene, P. R. L. (1993), *Contribuição ao Estudo da Corrosión em Armaduras de Concreto Armado*. Son Paulo, CPGECC/EPUSP, \Tese de Livre Docencia\.
- Kobayashi, K.; Shutton, K. (1991), *Oxygen Diffusivity of Various Materials*. Cement and Concrete Research, vol. 21, n° 2-3, pp. 273 – 284. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90009-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90009-7)
- McCafferty, E. (2010), *Kinetics of Corrosion*. In: Introduction to Corrosion Science. Springer, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>
- Page, C.; Lambert, P. (1987), *Kinetics of Oxygen Diffusion in Hardened Cement Pastes*. Journal of Materials Science, v. 22, pp. 942-946.
- Stern, M.; Geary, A. L. (1957), *Electrochemical Polarization. A theoretical Analysis of the Sharp of Polarization Curves*. Journal Electrochemical Society, Vol. 104, n° 1, pp 56-63.
- Tuutti, K. (1982), *Corrosion of steel in concrete*. Sweden: CBI, 468 p.