



**12-14 de Noviembre del 2012**  
**Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa**

## **CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE UNA PASTA DE CEMENTO CON FIBRA DE CARBONO DETERMINADA POR LOS MÉTODOS DE CUATRO PUNTAS E IMPEDANCIA**

R. Soto-Salazar<sup>1</sup>, C.P. Barrios Durstewitz<sup>1\*</sup>, E.E. Saenz-Angulo<sup>1</sup>, J.C. Saucedo-Lizarraga<sup>1</sup>, R.E. Núñez Jaquez<sup>1</sup>, M. J. Pellegrini Cervantes<sup>2</sup>, F. Almeraya Calderón<sup>2,3</sup>, J.H. Castorena González<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa. Los Mochis, Sinaloa, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Física de Materiales, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. C.P. 31109, México.

<sup>3</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León. FIME – Centro de Innovación e Investigación en Ingeniería Aeronáutica. Av. Universidad s/n. Ciudad Universitaria. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

### **RESUMEN**

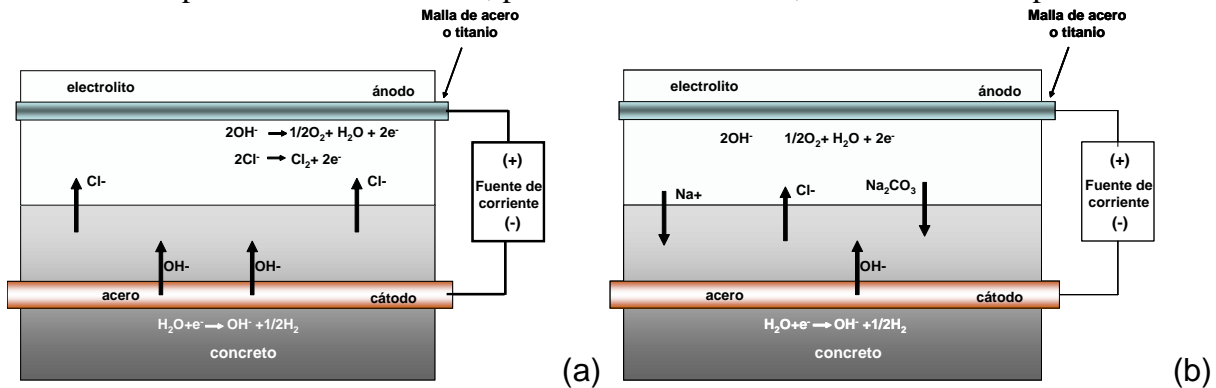
En este trabajo se presentan la metodología para determinar el umbral de percolación en la conductividad eléctrica de una pasta de cemento adicionada con polvo de grafito (con tamaño de partícula máximo de 1mm) y fibra carbono con (longitud de 10mm, por 7.2  $\mu\text{m}$  de diámetro). Para una relación grafito –cemento de 1:1 y diferentes fracciones volumétricas de fibra de carbono (0-1.2 %). La determinación de la conductividad eléctrica de la pasta de cemento se realizó mediante dos técnicas: método de cuatro puntas (4P, corriente directa) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, corriente alterna). Se obtuvieron los valores de conductividad para cada uno de los especímenes con diferente porcentaje de fibra de carbono mostrando un umbral de percolación de para un porcentaje de fibra de 0.27%.

**Palabras Clave:** Conductividad eléctrica, Pasta de cemento, EIS, Método de 4 puntas.

### **INTRODUCCIÓN**

El desarrollo de nuevos tipos de ánodos para la protección y reparación de estructuras de concreto armado es un tema de gran interés tecnológico [1]. La protección natural contra la corrosión del acero de refuerzo en concreto generalmente se pierde debido al ingreso de iones cloruro o a la carbonatación del concreto. La extracción electroquímica de cloruros (EEC) y la re- alcalinización electroquímica (RAE) son técnicas empleadas en la restauración de las propiedades protectoras del concreto al acero. En el primer caso se busca extraer los cloruros de la masa de concreto y de esta forma eliminar el agente agresivo que provoca corrosión localizada sobre la

superficie del acero de refuerzo, y en el segundo caso se incrementa el pH del concreto a valores en los cuales se reestablezca las condiciones alcalinas y genere la pasivación del acero de refuerzo. La aplicación de estas técnicas requiere la instalación de un electrodo auxiliar colocado en la superficie exterior del concreto, el proceso de estas técnicas se puede apreciar en la figura 1. El electrodo auxiliar consiste generalmente en una malla de acero o titanio activada contactada a una de las terminales de una fuente de corriente directa y la otra terminal al acero de refuerzo de la estructura, la densidad de corriente directa que se aplica esta entre 1 a 2 A/m<sup>2</sup>. Durante un periodo de tiempo de unos cuantos días, para el caso de la RAE, a varias semanas para la EEC.



**Figura 1.** Arreglo de electrodos para la aplicación de la (a) extracción electroquímica de cloruros y (b) realcalinización.

Las propiedades del concreto pueden modificar o incluso mejorar al adicionar materiales como fibras o polvos. Una de estas propiedades que se puede modificar es la conductividad eléctrica [2]. Fibras eléctricamente conductoras (por ejemplo, el carbono y fibras de acero), que son discontinuas son eficaces en mezclas con una matriz de cemento. Partículas eléctricamente conductoras (por ejemplo, polvo de grafito) son menos eficaces, debido a su baja relación de aspecto. Sin embargo, las partículas tienden a ser mucho más económicas que las fibras y el bajo costo es importante para la viabilidad de la tecnología del concreto [3]. El uso de pasta de cemento conductora (PCC) (proporción cemento: grafito: agua de 1:1:1) como ánodo en la aplicación de EEC en especímenes de concreto reforzado presenta una eficiencia similar al ánodo de Ti-RuO<sub>2</sub> [4]. Además, El método de protección catódica (PC) con morteros conductores (MC) se ha utilizado en estructuras de concreto, sustituyendo la malla de titanio o acero.

Ping Xie et al.[5] reportan que la relación entre la conductividad eléctrica y la fracción volumétrica material conductor en materiales base cemento pueden ser descritos por un modelo basado en la teoría de percolación. La percolación se puede entender como el proceso mediante el cual se lleva a cabo la dispersión de un fluido, partículas o fibras a través de un medio aleatorio o desordenado, los cuales pueden ser por ejemplo los espacios porosos en una roca, el suelo o un arreglo de árboles, en consecuencia el efecto observado se relaciona con propiedades de conectividad. De acuerdo a [5,6] El fenómeno de percolación en pastas de cemento adicionadas con fases conductoras se caracteriza por: a) Un cambio en la conductividad de varios ordenes de magnitud cuando la concentración de la fibra de carbono alcanza un valor crítico, a este valor se le llama umbral de percolación. b) La conductividad se incrementan marginalmente con el incremento del contenido de fibra conductora en la región posterior al umbral de percolación

En la obtención de un material base cemento conductor eléctrico se adicionan a la mezcla una fase conductora, idealmente puede ser un material químicamente inerte, como lo es el carbono en su forma de partículas o fibras. Es obvio que mientras mayor sea la cantidad de estas fases conductoras en la mezcla, mayor será la conductividad eléctrica, pero se alcanza un cierto valor en el cual por más que se adicione este material la conductividad eléctrica no se incrementa mucho más, en el punto en que comienza a presentarse esta situación se conoce como umbral de percolación. La importancia de la determinación del umbral de percolación radica en que la adición de una mayor fracción volumétrica de fibra de carbono no incrementa significativamente la conductividad del material compuesto. De acuerdo a la teoría de percolación la conductividad eléctrica de un material compuesto se puede expresar a través de la siguiente expresión, conocida como ley de potencias.

$$\kappa \propto (\varphi - \varphi_p)^t \quad (1)$$

Donde  $\kappa$  es la conductividad eléctrica del material,  $\varphi$  es la fracción volumétrica de la fibra de carbono en la mezcla,  $\varphi_p$  es el valor de fracción volumétrica crítica y  $t$  es una constante que es independiente de la microestructura del material, conocida como exponente crítico.

En base a lo anterior el objetivo de este trabajo es determinar el umbral de percolación en la conductividad eléctrica de una pasta de cemento adicionada con polvo de grafito (con tamaño de partícula máximo de 1mm) y fibra carbono con (longitud de 10mm, por 7.2  $\mu$ m de diámetro). Para una relación grafito – cemento de 1:1 y diferentes fracciones volumétricas de fibra de carbono (0-1.2 %). La estimación de la conductividad eléctrica se lleva a cabo mediante dos métodos: el método de cuatro puntas de corriente directa (4P), el segundo método es por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Elaboración de Muestras de Pasta de Cemento Conductor

La preparación de los especímenes para la determinación de la conductividad eléctrica de las pastas de cemento consistió en lo siguiente. Se hicieron dos tipos de especímenes de pasta de cemento ambos de forma cilíndrica pero con diferentes dimensiones, las cuales se muestran en la tabla I.

**Tabla 1.** Dimensiones de muestras de pasta de cemento conductor y técnica de determinación de la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ).

Muestra	Diámetro (cm)	Longitud (cm)	Técnica medición de $\sigma$
M1	3	15	4 Puntas
M2	2.5	6	EIS

El tipo de cemento utilizado para este fin es cemento Portland compuesto CPC30R. Como dispersante de las fases conductoras se empleo micro-sílice en sustitución del 15 % de cemento, la relación agua - cemento es de 0.5. El material carbonoso empleado como fase conductora en la mezcla consistió en polvo de grafito Loresco SC-3 con tamaño de partícula máximo de 1mm de forma esférica. Además se adiciono fibra de carbono, esta se obtuvo de la compañía Zoltek, las

características de la fibra de carbono se pueden apreciar en la tabla II. La proporción de los materiales carbonosos en la mezcla fueron las siguientes: En el caso del polvo de grafito la relación grafito –cemento es de 1:1 y en diferentes fracciones volumétricas (0-1.2 %) para la fibra de carbono.

**Tabla 2.** Propiedades de la fibra de carbono.

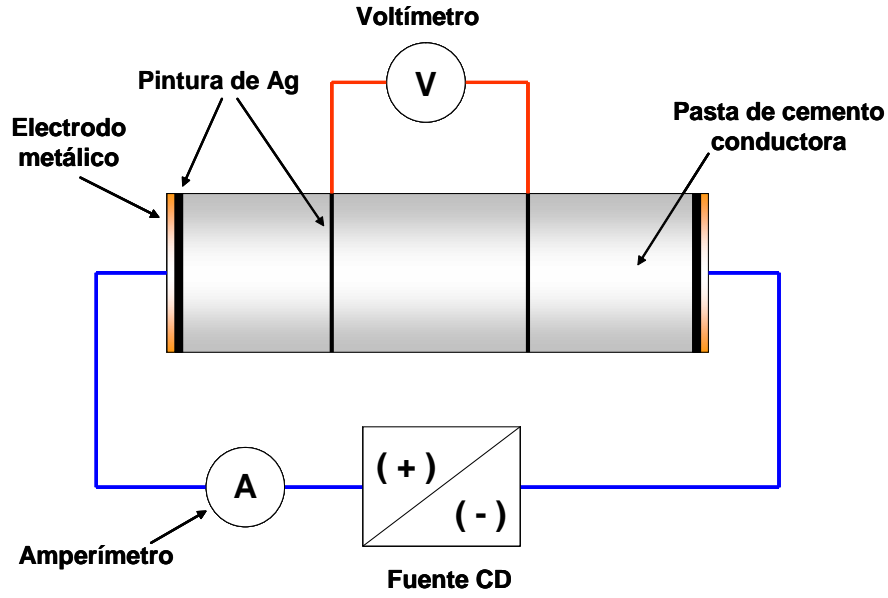
<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Esfuerzo a tensión	4137 MPa
Modulo de Young	242 GPa
Resistividad eléctrica	0.00155 $\Omega$ -cm
Densidad	1.81 g/cm <sup>3</sup>
Diámetro de la fibra	7.2 $\mu$ m
Longitud	10 mm
Contenido de carbono	95 %

Se utilizó agua destilada en la preparación de la mezcla. Después de preparada la mezcla se vació en moldes de PVC, se desmoldaron a las 24 horas y se colocaron en curado por inmersión en agua durante 7 días a temperatura ambiente (20-25 °C). Para cada tipo de mezcla de pasta de cemento se realizaron tres especímenes con la finalidad de tener repetibilidad.

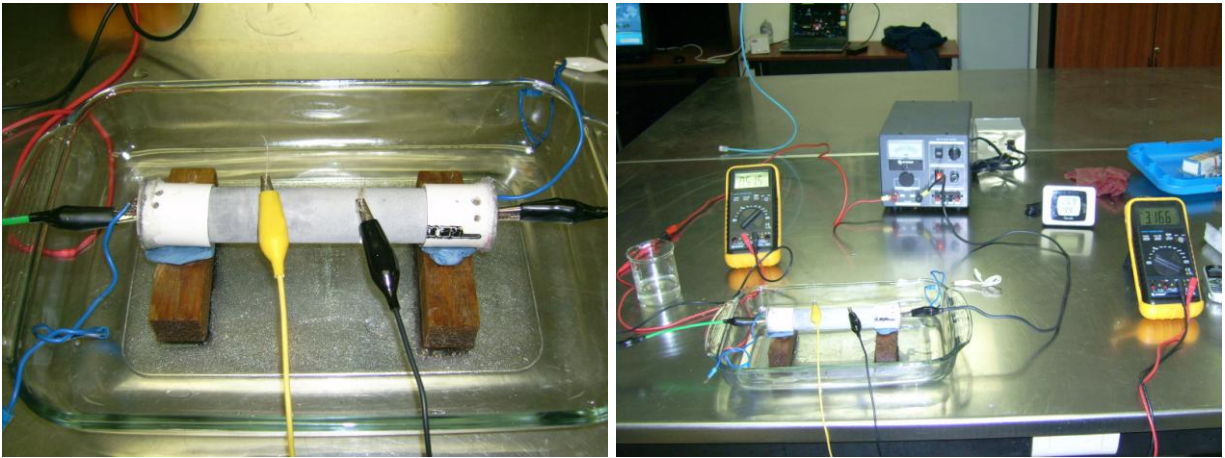
#### **Medición de conductividad eléctrica por el método de cuatro puntas de corriente directa**

La estimación de la conductividad eléctrica de la pasta de cemento conductora por el método de cuatro puntas (4P) se llevo acabo en las muestras M1. Este método consisten en hacer pasar una corriente eléctrica conocida, generada por una fuente corriente directa, a través del circuito eléctrico en color azul, ver figura 2, la intensidad de corriente se mide con el amperímetro. Por otro lado se mide la caída de voltaje en el espécimen generada por el paso de la corriente eléctrica, la separación entre las líneas en las cuales se midió la caída de voltaje fue de 5cm. Como contacto eléctrico con el cilindro se utilizó pintura de plata para la medición de la caída de voltaje y para el contacto eléctrico en los extremos del cilindro se utilizó un electrodo de acero inoxidable en conjunto con una esponja saturada en agua, como se aprecia en la figura 3.

Obtenidos los valores de voltaje y corriente se calcula la resistencia eléctrica del espécimen a través de la ley de Ohm y mediante la ecuación (2) se calcula la conductividad eléctrica en S/cm.



**Figura 2.** Arreglo para la determinación de conductividad eléctrica de la pasta de cemento.



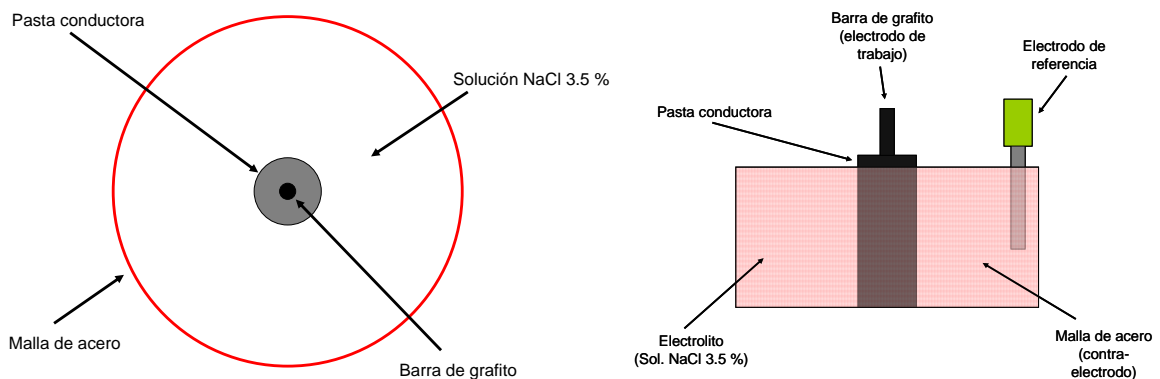
**Figura 3.** Arreglo experimental para la medición de la conductividad de los especímenes de pasta de cemento conductora.

$$\kappa_{4P} = \frac{L}{RA} \quad (2)$$

Donde  $\kappa_{4P}$  es la conductividad eléctrica de la pasta de cemento (S/cm), R es la resistencia eléctrica del espécimen cilíndrico de pasta de cemento (Ohm), L es la longitud (cm) entre las líneas de pintura de Ag donde se mide la diferencia de voltaje, y A es el área de sección transversal del espécimen cilíndrico de pasta de cemento (cm<sup>2</sup>). La estimación de la  $k$  de la pasta de cemento se realizó para cada una de las diferentes mezclas de pasta de cemento al variar la fracción volumétrica de fibra de carbono.

### Medición de conductividad eléctrica por espectroscopia de impedancia electroquímica

La determinación de la conductividad eléctrica por el método de espectroscopia de impedancia electroquímica se llevo acabo en las muestras de pasta de cemento conductor designadas como M2. La celda empleada consistió en un arreglo de tres electrodos: donde el electrodo de trabajo fue un cilindro de pasta de cemento conductor, para establecer el contacto se utilizó una barra de grafito (0.6 cm de diámetro y 6 cm de longitud) inmersa en la pasta de cemento conductor; como contra-electrodo se uso una malla de acero inoxidable; y el electrodo de referencia usado fue el de calomel. La geometría de la celda se puede ver en la figura 4. Los parámetros de la EIS empleados fueron: un barrido de frecuencia de 100 kHz a 100mHz, y una amplitud de voltaje de 20mV. El equipo utilizado en la obtención de los datos de EIS fue Field Machine 100kHz marca ACM.



**Figura 4.** Geometría de la celda utilizada para la determinación de la conductividad eléctrica de la pasta de cemento conductor por EIS.

La obtención de la resistencia eléctrica de la celda se determino del valor de  $Z_{Re}$  en el valor mínimo de  $-Z_{Im}$ . La conductividad se calculo en base a la ecuación (3), la cual se obtuvo considerando que la  $Z_{Re}$  únicamente depende de la geometría de la celda.

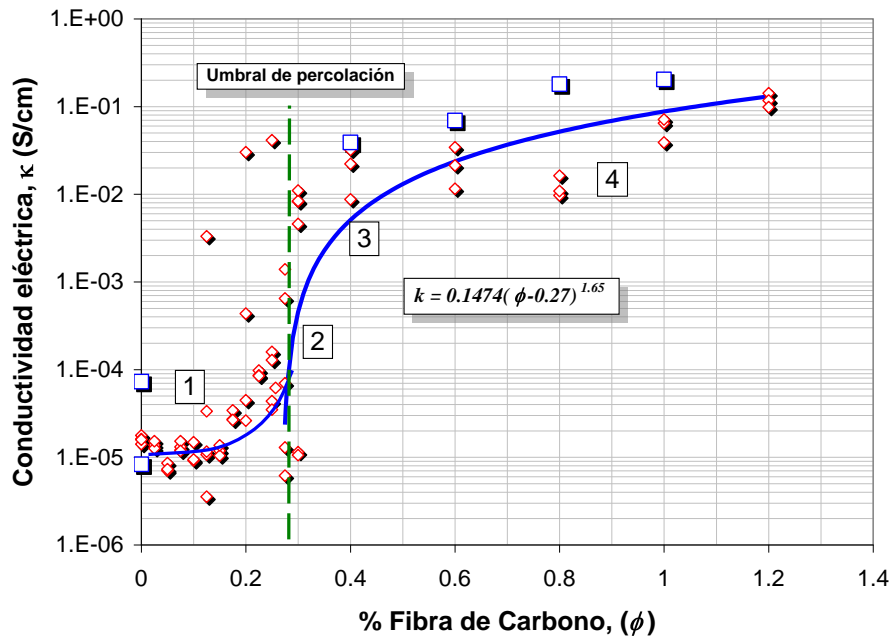
$$k_{EIS} = \frac{\ln\left(\frac{r_{oEIS}}{r_{iEIS}}\right)}{2\pi LZ_{Re} - \frac{1}{k_{NaCl}} \ln\left(\frac{r_{oNaCl}}{r_{iNaCl}}\right)} \quad (3)$$

Donde  $k_{EIS}$  es la conductividad eléctrica de la pasta de cemento obtenida por  $Z_{re}$  (S/cm),  $k_{NaCl}$  es la conductividad eléctrica de la solución de NaCl al 3.5% en peso (0.053 S/cm, a 25 °C),  $L$  (6 cm) es la altura del cilindro de pasta de cemento y la malla de acero (cm),  $r_{iEIS}$  (0.6 cm) es el radio de la barra de grafito,  $r_{oEIS}$  y  $r_{iNaCl}$  (1.25 cm) es el radio del cilindro de pasta de cemento,  $r_{oNaCl}$  (6.5 cm) es el radio de la malla de acero inoxidable.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 5 se pueden observar los valores de conductividad eléctrica obtenidos para los diferentes cantidades de fracción volumétrica de fibra de carbono en la mezcla. En la grafica se aprecia que para bajos contenidos de fibra de carbono la conductividad eléctrica se encuentra en valores alrededor de  $1 \times 10^{-5}$  S/cm, conforme se incrementa la fracción volumétrica de fibra de

carbono la conductividad sigue la misma tendencia de forma gradual, al alcanzar un valor de 0.25 % de fracción volumétrica la conductividad presenta un valor de alrededor de  $1 \times 10^{-4}$  S/cm. Para valores de fracción volumétrica del 0.27 % la conductividad se incrementa en 4 órdenes de magnitud hasta alcanzar valores alrededor de  $3 \times 10^{-2}$  S/cm. Después de 0.27% de fibra de carbono el incremento en la cantidad de fibra no genera un incremento tan grande en la conductividad, para un valor de 1.2 % se tiene una conductividad promedio de 0.13 S/cm. Este valor de conductividad es comparable con un material semi-conductor como por ejemplo el germanio dopado grado transistor, el cual tiene una conductividad alrededor de  $0.9 - 1$  S/cm [7]



**Figura 5.** Conductividad eléctrica de la PCC como una función del porcentaje de fibra de carbono agregado a la mezcla. Los rombos rojos representan los valores de conductividad obtenidos por 4P y los cuadros azules los obtenidos por EIS, la línea continua azul es el ajuste de los datos de 4P de la ecuación 4.

En base a estos resultados la relación entre conductividad y por ciento de fracción volumétrica de fibra de carbono se observan cuatro regiones, estas se representan en la figura 4 mediante números encerrados en cuadros.

La región 1 o región de aislamiento los valores presentes de conductividad son bajos y es debido a que las fibras están tan separadas y distribuidas de manera uniforme en la matriz no conductora de pasta de cemento y no existe un camino de conducción eléctrica entre los extremos del elemento cilíndrico.

En la región 2 ó de transición, al incrementarse la cantidad de fibra de carbono, comienzan a formarse aglomerados de fibra y se establecen los primeros caminos de conducción eléctrica de extremo a extremo del espécimen provocando un incremento de varios órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica.

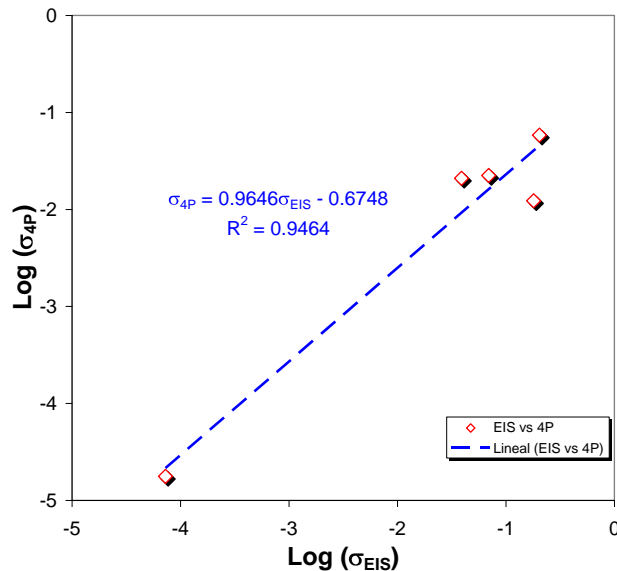
En la región 3 o de conducción, las fibras han alcanzado su máxima dispersión en la mezcla y se han establecido los contactos entre las fibras de forma que los caminos de conducción son los mas cortos de extremo a extremo del elemento, esta región se puede considerar como el

contenido optimo de fibra carbono en la mezcla, ya que en la región 4 o de exceso de fibras, la cantidad de fibras es tal que la longitud de los caminos de conducción no disminuyen al incrementarse la fracción volumétrica de fibra de carbono lo que trae como consecuencia que la conductividad se incrementa ligeramente y la adición de más fibra no produce un incremento significativo en la conductividad.

Ahora bien, al realizar el ajuste de los datos experimentales a la ecuación 1 se obtiene la siguiente ecuación

$$\kappa = 0.1474 \phi - 0.27 \phi^{1.65} \quad (4)$$

Donde se distingue un valor para el umbral de percolación de 0.27 % de fracción volumétrica de fibra de carbono, el valor del exponente  $t = 1.65$ , este valor no depende de los detalles de la geometría de la red de interconexiones de la fibra de carbono, sino que es el mismo valor para todas las redes de la misma dimensionalidad, que para este caso corresponde a una dimensionalidad de 3. En la figura 6, se muestra la relación entre los valores de conductividad eléctrica obtenidos por el método de EIS y por el de cuatro puntas, como se aprecia en la grafica los valores se ajustaron a una línea recta en la cual la pendiente (0.9646) se aproxima a el valor de 1 confirmando un buen grado de aproximación entre los dos diferentes métodos para la determinación de la conductividad. La relevancia de comparar EIS y 4P resulta de que, en el primer caso es necesario contar con equipo especializado y personal altamente capacitado para la obtención e interpretación de los valores de impedancia, en cambio por el de 4P el equipo necesario resulta mas ser mas fácil de adquirir y de menor costo. Lo anterior pone de manifiesto que utilizando el método de 4P se puede medir con bastante precisión la conductividad eléctrica de una pasta de cemento conductora, siempre y cuando se evite en los posible el efecto de conductividad debida a los iones de la solución de poro de la pasta de cemento que tiende a generar la polarización de los electrodos.



**Figura 6.** Grafica comparativa entre la conductividad obtenida por EIS y los valores determinados por el método de 4P.



## CONCLUSIONES

El umbral de percolación para una mezcla de pasta de cemento adicionada con polvo de grafito y fibra de carbono se presenta para un porcentaje de fibra de carbono 0.27%.

La conductividad eléctrica máxima obtenida de la pasta de cemento con fibra de carbono y polvo de grafito fue de 0.13 S/cm para un porcentaje de fibra de carbono de 1.2. Para un porcentaje de 0.6 de fibra de carbono la conductividad alcanzada fue de 0.03 S/cm.

La relación entre conductividad eléctrica de la pasta de cemento conductora con respecto al porcentaje en fracción volumétrica de fibra de carbono se ajusta a la ley de potencias de la teoría de percolación de acuerdo a la física de sólidos amorfos.

La relación entre los valores de conductividad obtenidos por los métodos de EIS y 4P presentan una relación cercana a la unidad. Mostrando la viabilidad de emplear el método de 4P para la determinación de los valores de conductividad en muestras de pasta de cemento conductor.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad Autónoma de Sinaloa por el apoyo financiero mediante el proyecto PROFAPI 2011/024. También se agradece al Ing. Rafael Rendón de Zoltek Mexico S.A. de C.V. por las facilidades otorgadas para la obtención de la fibra de carbono utilizada en este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1]. L. Bertolinia, F. Bolzonio, T. Pastore, y P. Pedeferrina. Cem. and Concr. Res., 34, 681, (2004).
- [2]. D.D.L. Chung, Advances in Cement Research, 16,167, (2004).
- [3]. S. Wen, D. Chung, Carbon, 45,505,(2007).
- [4]. Pérez, M.A. Climent, P. Garcés, Corrosion Science, 52, 1576, (2010).
- [5]. Ping Xie, Ping Gu, J.J. Beaudion, J. Materials Sci., 31,4093, (1996).
- [6]. R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids, Wiley, New York, 135-204, (1983).
- [7]. D. A. Whiting, M. A. Nagi, Electrical Resistivity of Concrete, PCA R&D Serial No. 2457, Portland Cement Association, 12,(2003).