

4  
207



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL PROCESO DE CORROSION  
DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO  
MEDIANTE LA TECNICA DE IMPEDANCIA  
ELECTROQUIMICA.

**TESIS PROFESIONAL**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**  
**P R E S E N T A :**  
**HOMERO CASTAÑEDA LOPEZ**



MEXICO, D. F.

1984



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



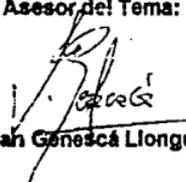
EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

**JURADO ASIGNADO:**

- Presidente:** Prof. Joan Genescá Llongueras.  
**Vocal:** Prof. Mario Romero Romo.  
**Secretario:** Prof. Rosa Elva Rivera Santillán.  
**1er. Suplente:** Prof. Carlos Rodríguez Rivera.  
**2do. Suplente:** Prof. Carlos Rosendo Arganis Juárez.

**Sitio donde se desarrolló el tema:** Laboratorio de Corrosión,  
Departamento de Metalurgia, Facultad de Química Edificio "D",  
Ciudad Universitaria, U.N.A.M.

**Asesor del Tema:**

  
**Dr. Joan Genescá Llongueras.**

**Sustentante:**

  
**Homero Castañeda López.**

**Agradecimientos:**

**A la Universidad de México: que es la única capaz de formar personas tan completas como lo requiere este país;**

**¡Gracias U.N.A.M.!**

**Al Dr. Joan Genescá Llongueras: por dirigir, revisar y ayudar a culminar éste trabajo; gracias por su enseñanza académica y social.**

**...cada hombre, no es tan sólo él mismo, sino el punto único, singular e importante, en el que se entrelazan los fenómenos del mundo, una sola vez y nunca más...**

**Hermann Hesse.**

**Vivir es ascender constantemente. Está el reto que representa llegar a la cumbre, a esa cima tan anhelada donde nuestra curiosidad y ambición se verán colmadas.**

**Helen Hernández.**

**....El hombre que piensa,  
el que hace del pensar lo principal;  
ese podrá acaso llegar muy lejos;  
pero ese precisamente a confundido la tierra con el agua,  
y un día u otro se ahogará....**

**Hermann Hesse.**

## INDICE

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
1. INTRODUCCION.....	1
1.1 El problema de la corrosión en el acero de refuerzo en concreto.....	1
1.2 El sistema de corrosión en las estructuras de concreto reforzado.....	2
1.3 Medición y/o Monitoreo de la corrosión en el acero de refuerzo.....	3
1.4 Control y/o Prevención del fenómeno de corrosión en estas estructuras.....	4
2. OBJETIVOS.....	7
3. MARCO TEORICO.....	8
3.1 Generalidades del sistema electroquímico.....	8
3.1.1 Sistema electroquímico del concreto reforzado.....	10
3.2 Mecanismos de corrosión del acero en concreto.....	16
3.3 Cinética de corrosión del acero en concreto.....	22
3.4 Fundamentos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E.I.S.).....	24
3.5 Aplicaciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E.I.S.).....	40
3.6 Aspectos principales del paquete de simulación.....	41
4. TECNICA EXPERIMENTAL.....	46
4.1 Determinación de condiciones experimentales.....	45
4.2 Experimentación.....	52
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	54
5.1 Prueba 1. Simulación Química del concreto.....	55
5.2 Prueba 2. Estudio del electrodo de referencia Ti/Oxidos cerámicos (E.R.T.), utilizado en probetas de concreto reforzado.....	83
5.3 Prueba 3. Estudio de la varilla integrada en la probeta de concreto bajo diferentes condiciones de humedad relativa.....	71

<b>6. DISCUSION DE RESULTADOS.....</b>	<b>76</b>
6.1 Prueba 1.....	76
6.2 Prueba 2.....	80
6.3 Prueba 3.....	83
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>86</b>
<b>APENDICE.....</b>	<b>88</b>
I. Calibración del equipo (Norma ASTM G106-89).....	88
II. Callibración rápida del equipo.....	90
III. Características particulares del equipo de impedancia (Modo AC/DC).....	91
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>92</b>

## RESUMEN

La corrosión en el acero de refuerzo en concreto se ha convertido en un factor primordial en la reducción de la vida de servicio de los sistemas de transporte y construcción vitales en una entidad. Las técnicas electroquímicas proveen virtualmente el único método de medición cuantitativo de la velocidad de corrosión del acero integrado en el concreto de una manera no-destructiva. Sin embargo, la naturaleza del sistema corrosivo presenta retos significativos para la evolución de mediciones confiables. Este trabajo muestra el comportamiento del acero utilizado como refuerzo en estructuras reales de concreto mediante sistemas experimentales; ya sea en soluciones acuosas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  conteniendo diferentes concentraciones de iones  $\text{Cl}^-$ , o también en probetas cilíndricas sólidas de concreto proporcionadas por el grupo de corrosión C.I.N.V.E.S.T.A.V., Unidad Mérida, considerando electrodos de referencia especiales de  $\text{Ti}/\text{óxidos}$  cerámicos que fueron integrados en estas probetas.

Se ha utilizado la técnica de Impedancia electroquímica ó análisis de respuesta en frecuencia, para el seguimiento del proceso al valor de potencial de corrosión y, a través de los correspondientes diagramas de Nyquist y Bode, seguir el desarrollo del proceso electroquímico de corrosión; además de permitir el modelado del mismo mediante la obtención del o de los circuitos eléctricos equivalentes que reproduzcan los diagramas experimentales obtenidos.

## ABSTRACT

Corrosion of reinforcing steel in concrete has become a major factor in reducing the service life of vital transportation and building systems. Electrochemical techniques provide virtually the only method of quantitatively assessing the rate of corrosion of steel embedded in concrete with a non-destructive testing method. However, the nature of the corroding system poses significant challenges to performing reliable measurements. This work will highlight the corrosion behaviour of reinforcing steel in experimental electrochemical cells; either in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions containing different concentrations of chloride ions, or in cylindrical concrete specimens, provided by the corrosion group C.I.N.V.E.S.T.A.V., Merida Branch, using special Ti/ceramic oxides reference electrodes which were embedded in the concrete structures.

The Electrochemical Impedance Spectroscopy technique (E.I.S.) or Frequency Respose Analysis was used to follow the electrochemical process at the corrosion potential, and through the E.I.S. results in the Nyquist and Bode diagrams, and to investigate the corrosion processes involved. Also modelling was attempted by means of the equivalent electric circuits proposed.

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

Uno de los problemas más importantes para el mantenimiento de la integridad estructural de las obras civiles como puentes, túneles, carreteras, muelles, etc., de un país, es la corrosión de varillas de acero de refuerzo en concreto. En atmósferas urbanas e industriales el problema se debe a la carbonatación y sulfatación del concreto, mientras que en las atmósferas marinas y muy especialmente en las estructuras total o parcialmente sumergidas en agua de mar, el problema principal, además de lo anterior, lo constituye la presencia de los iones cloruro  $Cl^-$ , que por sus características de agentes despasivantes aceleran el proceso de corrosión del acero.

#### 1.1 El problema de la corrosión en el concreto reforzado.

El acero de refuerzo es embebido (o integrado) en el concreto para proveer resistencia a los esfuerzos tensiles. Habitualmente, el concreto no-contaminado en un medio alcalino en contacto con la superficie del acero de refuerzo causa a éste pasivación. La disolución del metal procede a una velocidad excesivamente pequeña. Sin embargo, si la despasivación local ocurre (debido a que los iones cloruro alcanzan la superficie del acero penetrando a través de la cobertura del concreto, o si la carbonatación reduce el pH de los líquidos presentes en el poro del concreto), la corrosión activa puede aparecer. La corrosión puede tener consecuencias notables aún y cuando la velocidad promedio del metal esté en el orden de unos cuantas micras por año. Esto es debido a que los productos de corrosión ocupan normalmente un volumen mayor que el acero inicial, y el concreto circundante puede tener una pequeña expansión antes de ocurrir agrietamientos. Como resultado, la corrosión causada por grietas en la cobertura del concreto puede ocurrir en unos cuantos años de tiempo de servicio. Estas grietas proveen un acceso a la corrosión por medio de agentes ambientales, los cuales aceleran la degradación de la estructura.

Debido al problema que representa en los últimos años la integridad de la infraestructura de la transportación y de la construcción en todo el mundo, se brinda hoy en día una gran importancia a los métodos para la detección y control de este fenómeno.

### **1.2 El Sistema de corrosión en las estructuras de concreto reforzado.**

El material que rodea al acero embebido consiste en una pasta de cemento endurecida y agregados de concreto (arena, grava). La pasta y los agregados son porosos, y los poros están a menudo parcialmente rellenos con una solución de agua. Esta solución es rica en cationes de  $K^+$ ,  $Na^+$ , y  $Ca^+$ , además el pH es típicamente alcalino, cercano a 13 (aproximadamente 12.5). Si los iones  $Cl^-$  llegan como un contaminante a la superficie del acero, ésta tenderá a ser activa cuando la relación molar de  $Cl^-$  a iones oxhidrilo  $OH^-$  en la solución del poro alcance un valor crítico (pudiendo ser de 0.3)[1]. Microscópicamente, el concreto actúa como un electrolito no-homogéneo. Macroscópicamente, el concreto puede ser considerado como un medio con una resistividad equivalente homogénea la cual varía ampliamente con el exceso de humedad contenida. El concreto saturado de agua tiende a mostrar resistividades del orden de unos cuantos Kohm-cm, mientras que un concreto extremadamente seco puede alcanzar valores de resistividad típicos de aislantes eléctricos.

En los regímenes de potencial de circuito abierto normalmente encontrados en el "acero en concreto", la reducción del oxígeno es la reacción catódica más común. El oxígeno necesita alcanzar la superficie del acero por transporte a través de la cubierta de concreto. En ausencia de grietas, este transporte tiene lugar por difusión a través de la matriz heterogénea del concreto.

La reacción anódica tiene lugar en la superficie del acero. Las varillas comunes de refuerzo en concreto están constituidas de acero al carbón hipoeutectoide tipo perlitico, con un contenido de hierro del 98%. La corrosión puede localizarse en unos cuantos  $mm^2$ , o extenderse sobre la longitud de la varilla, la cual podría ser de varios

metros. En una estructura de rejilla con varillas sujetadas entre sí, el acero puede ser un cuerpo conductor de la electricidad, extendiéndose sobre cientos de metros cuadrados. El área física transversal, el contenido de humedad y la condición química del concreto puede variar significativamente a lo largo de la estructura de hormigón armado. Esto puede generar una macrocelda compleja, la cual puede cambiar con el tiempo, dependiendo de los cambios del clima y el tipo de servicio que se proporcione a la estructura de concreto reforzado.

### 1.3 Medición y/o monitoreo de la corrosión en el concreto reforzado.

Debido a que el acero está embebido en el concreto, se deben realizar mediciones externas no-destructivas de la velocidad de corrosión como estimaciones indirectas del valor de metal perdido. Las velocidades de corrosión pequeñas han provocado el uso de mediciones electroquímicas sensitivas en la determinación de este parámetro. Desafortunadamente, la naturaleza del sistema de corrosión presenta un reto razonable a la habilidad de una evaluación exacta de la velocidad de deterioración del acero. La medición e interpretación del sistema radica en los problemas del transporte lento de las especies químicas en el concreto, altas resistencias óhmicas, corrosión localizada, y la tendencia del sistema sobre distancias microscópicas.

En la actualidad existen diversas técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión del acero en concreto, tanto en el laboratorio como en el campo. La más sencilla y utilizada en el campo es la medición del potencial de corrosión. Esta es una medición de un parámetro termodinámico y aunque es muy útil, ya que revela el estado superficial de las varillas, no da información acerca de la cinética o velocidad con la que procede la corrosión.

Las técnicas electroquímicas utilizadas en el laboratorio que suministran información acerca de la cinética de la corrosión son las curvas de polarización, resistencia a la polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica (E.I.S.) y

Espectroscopía de ruido electroquímico (E.N.S.) basadas en la teoría de Stern-Geary de cinética de corrosión. De éstas técnicas las últimas 2 son las más utilizadas hoy en día.

#### 1.4 Control y/o prevención del fenómeno de corrosión en estas estructuras.

La celda de corrosión "simple" nos ayuda a formular estrategias posibles para la prevención de la corrosión electroquímica; pudiendo aplicar cuando menos una de las siguientes modificaciones enunciadas a continuación:

- a) El ánodo, interfase ánodo-electrolito ó reacción anódica.
- b) El cátodo, interfase cátodo-electrolito ó reacción catódica.
- c) El electrolito.
- d) El reactivo catódico, por ejemplo,  $H^+$ ,  $O_2$ .
- e) La conexión eléctrica.

Hay que hacer notar que los componentes de las celdas de corrosión (y las reacciones electroquímicas) no son siempre fáciles de identificar ó aislar.

Se han desarrollado un gran número de métodos para el control de este fenómeno. Por conveniencia, los métodos para protección pueden ser subdivididos en atención a la selección de materiales y consideraciones de diseño, modificación del electrolito, cambio en el potencial de electrodo, y recubrimientos superficiales.

Existen diferentes alternativas para el control de la corrosión de estructuras embebidas en concreto; éstas se basan en:

- i) Diseño y construcción del concreto.

La primera y la más elemental forma de controlar la corrosión consiste en el buen diseño y prácticas de construcción. El concreto en sí es una barrera física que protege al acero por su baja conductividad, por lo que el grosor de la capa de concreto puede reducir las condiciones de agresividad; sin embargo, muchas veces ésto no es factible tanto económica como técnicamente. Además debe evitarse el uso de aditivos,

como acelerantes del curado, que contengan cloruros, tales como el cloruro calcio ( $\text{CaCl}_2$ ).

Otro método es aquel que aísla las fuentes externas de cloruros del concreto, como son algunas membranas impermeables al agua y al ingreso de iones  $\text{Cl}^-$  prefabricadas o aplicadas en forma líquida.

Una alternativa es el uso de polímeros impregnados en los poros del concreto o bien aplicados como capas sobre el concreto, los cuales son casi impermeables, fuertes y durables. Es indispensable que el concreto esté seco durante su aplicación y a la vez prevenir la evaporación del monómero además de una rápida polimerización.

Como práctica de construcción extra, sin tener un costo elevado de realización en comparación con el aumento de grosor del concreto, se utilizan sobrecapas de cemento Portland sobre concreto reforzado nuevo, ofreciendo una sobreprotección a la penetración de los iones  $\text{Cl}^-$ .

#### ii) Protección del acero de refuerzo.

Se utilizan materiales más resistentes a la corrosión o bien el acero convencional se protege recubriéndolo para aislarlo del contacto con el oxígeno, la humedad o los iones  $\text{Cl}^-$ ; o bien modificando su potencial electroquímico.

Los aceros patinables<sup>1</sup> no son adecuados en el medio de concreto y los inoxidable se utilizan en casos especiales, pero ambas opciones resultan poco económicas en la mayoría de la aplicaciones comunes.

Los recubrimientos metálicos utilizados se dividen en nobles y de sacrificio. Estos últimos aprovechan el principio de la corrosión galvánica para proteger al acero. Los recubrimientos nobles como los de cobre o níquel solo protegen al acero siempre y cuando el recubrimiento no esté dañado, ya que el acero es anódico respecto a estos materiales.

---

<sup>1</sup>Los aceros patinables se caracterizan por formar una capa externa dura, de color aceltunado y reluciente en la superficie del metal, por acción de la humedad.

Se han evaluado diferentes recubrimientos no-metálicos, pero de éstos solo los epóxicos aplicados por fusión en caliente son utilizados. Este se aplica a superficies perfectamente limpias, aislándolas de la humedad, el oxígeno y los cloruros. El uso de este método de control se ha ido extendiendo, siendo su principal problema el daño que sufre el recubrimiento durante el manejo y transportación del material recubierto. Se recomienda el recubrimiento de todas las varillas y cuando éste no sea el caso es recomendable que las varillas recubiertas no estén en contacto eléctrico con las no recubiertas.

Productos químicos, llamados inhibidores de la corrosión, también han sido utilizados mezclándolos en el concreto. Los principales son compuestos a base de cromatos, fosfatos, nitritos, etc.. Algunos han dado resultados negativos ya que reducen las propiedades a la compresión del concreto, aún cuando ayuden a prevenir la corrosión del acero.

La protección catódica parece un método viable para la protección del acero integrado en concreto. Sin embargo, a la fecha se ha utilizado en estructuras existentes, y no en nuevas construcciones. De las 2 formas de protección catódica la más utilizada es la de corriente impresa, aunque la de ánodos de sacrificio ha dado buenos resultados en reparaciones realizadas a las estructuras de concreto reforzado.

## CAPITULO 2

### OBJETIVOS

1. Promover la técnica de impedancia electroquímica en nuestro país como una herramienta muy valiosa en el estudio de los sistemas electroquímicos a nivel práctico-experimental.

2. Obtener por medio de esta técnica (E.I.S.) diagramas experimentales de Nyquist y Bode con el fin de:

(a) Determinar la influencia de la relación  $\text{OH}^-/\text{Cl}^-$  en el proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto a partir de una simulación química del proceso.

(b) Conocer la respuesta que tendrá el electrodo de referencia (Ti/óxidos cerámicos) que estará integrado en los "redondos" de estructuras de concreto utilizados en el desarrollo de este trabajo.

(c) Probar la eficacia de dicha técnica, en el análisis de un sistema electroquímico complejo, al tratarse de un sistema real expuesto a diferentes ambientes.

3. A partir de los diagramas obtenidos proponer un modelo (circuito eléctrico equivalente) que simule el comportamiento de cada uno de los sistemas electroquímicos mencionados en la parte superior.

4. Aplicación del software "Equivalent Circuit" del Prof. Boukamp, al análisis y tratamiento de los datos experimentales de impedancia.

5. Postulación del mecanismo que se tiene en cada sistema ya expuesto y aportar información relevante que ayude a entender mejor el sistema de exposición en este trabajo que es: El concreto armado o reforzado.

## CAPITULO 3

### MARCO TEORICO

#### 3.1 Generalidades del sistema electroquímico.

Antes de entrar en consideraciones detalladas en el método del estudio del proceso de electrodo (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica) y las soluciones rigurosas de las ecuaciones matemáticas que lo gobiernan, tomaremos la iniciativa de considerar al sistema acero/concreto como una celda electroquímica.

#### Celda Electroquímica.

Estamos constantemente interesados en los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de la interfase<sup>2</sup> entre las fases químicas. Casi siempre, una de las dos fases que contribuyen a una interfase de interés será un electrolito, que es meramente una fase a través de la cual la carga es llevada por el movimiento de los iones. Los electrolitos pueden ser soluciones líquidas, sales fundidas, o éstos pueden ser sólidos iónicamente conductores.

La segunda fase en la frontera puede ser otro electrolito, aunque en la mayoría de los casos es un electrodo. La carga es llevada a través de ésta por movimiento electrónico. Los electrodos pueden ser metálicos o semiconductores, y éstos también pueden clasificarse como sólidos o líquidos.

Es natural pensar acerca de los eventos en una interfase simple, pero encontraremos que uno no puede partir experimentalmente con una frontera aislada. En lugar de eso, uno debe estudiar las propiedades de conjunto de interfaces llamadas celdas electroquímicas. Estos sistemas son definidos generalmente como 2 electrodos separados por lo menos por una fase-electrolito.

---

<sup>2</sup> Interfase, es la traducción literal de la palabra en inglés interface, la cual debe entenderse como la región interfacial entre el conductor electrónico y el conductor iónico.

En general, hay una diferencia de potencial entre los dos electrodos si en la celda está o no pasando corriente. Esta diferencia es realmente una manifestación del conjunto de diferencias de potencial eléctrico entre todas las diferentes fases en la línea de corriente, y sabemos que la transición en el potencial eléctrico cruzando a partir de una fase conductora a otra, usualmente ocurre casi completamente en la misma interfase. La sutileza de la transición implica que existe en la interfase un campo eléctrico muy alto, el cual ejerce grandes efectos en el comportamiento cinético de los transportadores de carga (electrones o iones) en la región interfacial. También, la magnitud de la diferencia de potencial en una interfase afecta la energía relativa de los transportadores en las 2 fases; por lo tanto esto controla la dirección de la transferencia de carga. De este modo la medición y control de los potenciales de celda (la diferencia de potencial a través de los electrodos de una celda) es uno de los aspectos más importantes de la electroquímica experimental.

La reacción química global toma lugar en una celda con 2 medias reacciones independientes, las cuales describen los cambios químicos reales en los 2 electrodos. Cada media reacción responde a la diferencia de potencial interfacial en el electrodo correspondiente. La mayoría del tiempo uno está interesado en sólo una de estas reacciones, y el electrodo en el cual ésta ocurre es llamado electrodo de trabajo. Para enfocarnos en éste, uno estandariza la otra mitad de la celda usando un electrodo artificial de fases que tengan una composición constante (electrodo de referencia).

El electrodo de referencia ideal tendrá un potencial conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución del analito. Además debe ser resistente y fácil de acoplar, así como mantener un potencial constante aún después del paso de pequeñas cantidades de corriente a través de la celda electroquímica.

Los potenciales son medidos y citados por lo regular con respecto a los electrodos de referencia según lo requiera el sistema de estudio, por lo tanto, cualquier cambio en la celda es atribuido al electrodo de trabajo.

Siendo así expuestos los elementos que componen al modelo de una celda electroquímica, nos queda mencionar la analogía de éstos con nuestro sistema de estudio (concreto reforzado con varilla de acero).

### **3.1.1 Sistema electroquímico del concreto armado (o reforzado).**

**Electrolito.** Para que se forme una celda electroquímica (de corrosión) en el concreto es necesario la presencia de un electrolito, el cual es una solución capaz de conducir la corriente eléctrica por medio de un flujo de iones. Cualquier concreto húmedo contiene suficiente electrolito como para conducir una corriente capaz de causar corrosión. Mientras más seco esté un concreto menor será su conductividad.

Las reacciones de hidratación que se llevan a cabo en el cemento durante el curado son de gran interés e importancia, ya que uno de los productos de éstas se encuentra directamente relacionado con la protección que el concreto confiere a las estructuras de acero reforzado. Los silicatos del cemento (CaS) producen con el agua el principal cementante e hidróxido de calcio de acuerdo con la siguiente reacción:



o bien:



donde el CaS es denotado en este trabajo, como el "silicato" del cemento que produce la reacción de interés en la fabricación de concreto.

La cantidad de hidróxido de calcio producido es generalmente suficiente para mantener un pH alrededor de 13 en la solución contenida en los poros del concreto, independientemente del tipo de humedad. Esencialmente el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es precipitado a partir de soluciones saturadas producidas durante el proceso de hidratación [2]; una

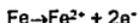
pasta de cemento completamente hidratada podría contener aproximadamente 30% de  $\text{Ca(OH)}_2$ , y el resto como silicato hidratado (C-S-H) constituido por un gel amorfo con varias cantidades de aluminio, hierro y iones sulfato. El hidróxido de calcio sólido es ampliamente responsable de la alcalinidad residual de la matriz y la unión interfacial entre el acero y el seno de la matriz. El hidróxido de calcio nuclea en el acero en forma de "frontera discontinua policristalina de portlandita de espesor variable y tamaño de grano de cuarzo, conteniendo inclusiones de gel C-S-H" [2]; ésta zona podría actuar como una fuente local de iones Hidroxilo y proveer una barrera difusiva.

El desarrollo de  $\text{Ca(OH)}_2$  y gel C-S-H durante la hidratación controla la resistencia mecánica de la matriz y su permeabilidad, es decir, una mayor resistencia asociada con un tamaño de poro pequeño. Los microporos menores de  $2.5 \mu\text{m}$  de diámetro forman parte de la estructura C-S-H, al mismo tiempo que existen otro tipo de poros más grandes. En particular, los macroporos  $> 50 \mu\text{m}$ , también conocidos como: la capilaridad, por lo regular, son los residuos de espacios llenos de agua, los cuales controlan la permeabilidad. La permeabilidad no es solo importante para restringir el acceso de oxígeno atmosférico, sino también para controlar el ingreso de humedad y la difusión de iones cloruro además de los gases ácidos como es el caso de  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$ , los cuales pueden afectar la durabilidad contra la corrosión para tiempos prolongados.

**Electrodo de trabajo.** Las varillas comunes de refuerzo en concreto son de hierro dulce (hipoeutectoide tipo perlitico con un contenido de Fe del 98%). Las impurezas usuales no tienen efecto significativo en la velocidad de corrosión en la atmósfera, agua natural, o tierra, pero tienen un efecto marcado en el caso de ataques ácidos y de cloruros[3]. La presencia de sulfuros, en la forma de inclusiones, incrementa de forma significativa la velocidad de ataque. Pequeñas adiciones de Cu, Cr, y/o Ni [3]; y la reducción de sulfuros (inclusiones) reducen la velocidad de corrosión de varillas significativamente en ambientes de iones cloruro.

A partir de la inmunidad del metal, éste puede pasar a 2 estados diferentes a partir de la formación de la celda electroquímica:

En el primero, decimos que puede pasar de un estado de inmunidad a un estado de corrosión, en donde tendremos la disolución del metal en su forma iónica más estable en el medio expuesto; siendo la reacción electroquímica :



En el otro caso decimos que el metal pasa a un estado de pasivación en donde puede ocurrir la formación de especies, tales como los óxidos hidratados. En el concreto pueden convertirse a otras varias especies como la Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [3], la Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la Wustita ( $\text{FeO}$ ) y la Goetita ( $\text{FeOOH}$ ); llevando a un sistema complejo de compuestos dependientes del pH, el suministro de oxígeno, y la composición de las varillas.

La especie  $\text{FeOOH}$  es más adherente a sustratos metálicos que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y, por lo tanto, podría disminuir la velocidad de corrosión de la interfase entre los óxidos y la matriz metálica[3].

De los diferentes tipos de óxidos que el hierro puede formar, 3 de ellos son termodinámicamente estables, los cuales son:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeO}$ .

**Interfase electrodo-electrolito.** A partir de que la carga no puede cruzar la interfase de un electrodo idealmente polarizado<sup>3</sup>, cuando el potencial a través de éste se cambia, el comportamiento de la interfase electrodo-solución es análogo a aquel de un capacitor.

Un capacitor es un elemento de un circuito eléctrico compuesto de dos placas metálicas separadas por un material dieléctrico.

Cuando se aplica un potencial a través de un capacitor, la carga se acumulará en las placas metálicas hasta que  $q$  satisface la ecuación:

---

<sup>3</sup>Un electrodo en donde la transferencia de carga no cruza la interfase metal-solución sin considerar el potencial impuesto por una fuente externa de voltaje, es llamado un electrodo idealmente polarizado, I.P.E.



En esta figura, la carga en el metal  $q^M$  representa un exceso o deficiencia de electrones y reside en una frontera muy delgada en la superficie metálica; la carga en la solución  $q^S$  es debida a un exceso ya sea de cationes o aniones en la vecindad de la superficie del electrodo. Sin embargo, en todo momento,  $q^M = -q^S$ .

Todo el conjunto de especies cargadas y dipolos existentes en la interfase metal-solución es llamada doble capa eléctrica.

Decimos que la interfase acero-concreto es la parte donde se originan los cambios definitivos en la deterioración de las estructuras. La doble capa es creada por el cambio de voltaje a través de la interfase debido a la formación natural de una celda electroquímica. En el lado del metal (varilla) en la interfase, puede haber (o estar) un exceso (o deficiencia) de electrones. Este exceso (o deficiencia) es balanceado en el lado de la solución (concreto) por iones cargados opuestamente. Algunos son específicamente adsorbidos, y son hidratados. Estos se extienden dentro de la solución en la capa difusiva. Es por eso que al existir variaciones de voltaje debido a la formación de la celda electroquímica, el comportamiento de la estructura interfacial puede ser representada por un capacitor.

Diferencia de potencial (Electrodo de referencia). Esencialmente el potencial de corrosión del acero de refuerzo es medido con respecto a un electrodo de referencia (externo o interno). Obteniendo un gran número de lecturas de potencial sobre o dentro de la superficie de la estructura es posible inferir la condición del acero en un mapeo bien definido de ésta misma.

Los electrodos de referencia de  $Cu/CuSO_4$  (externos) son normalmente usados para obtener los datos de potencial en los sistemas reales. A veces se sugiere que el electrodo de calomel debería ser usado para proveer una fuente de referencia más estable cuando se trabaja en este sistema experimentalmente. Ya que los dos electrodos mencionados son de uso normal en estas estructuras, en éste trabajo se trató de introducir uno nuevo para realizar su estudio, el cual es conocido como:

Ti/óxidos cerámicos (E.R.T.). Una característica particular de éste, reside en estar integrado en el concreto para poder efectuar la medición de potencial de corrosión; es decir que el electrodo de referencia es interno.

Las características generales de los electrodos de referencia utilizados en el estudio de estas estructuras son:

**Cobre/Sulfato de Cobre (Cu/CuSO<sub>4</sub>).** Está formado por una barra cilíndrica de Cu sumergida en una solución de CuSO<sub>4</sub> saturada. El contacto electrolítico con la solución o superficie se realiza mediante un puente salino constituido por un tapón semipermeable (madera de balsa). Siendo la reacción de electrodo como:

$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ ; con la solución saturada de CuSO<sub>4</sub>, se tiene que  $E=+0.318V$  vs. E.N.H., pero para uso práctico se considera un valor de 0.3V. Este tipo de electrodo presenta entre sus ventajas la sencillez de su preparación y su gran estabilidad. Pero cuando se utiliza en agua de mar puede contaminarse con cloruros, por lo cual es aconsejable más bien en el suelo, en aguas dulces y en salmueras.

**Calomelanos (Hg/H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,Cl<sup>-</sup>).** Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble (calomelanos), Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, en equilibrio con una disolución de cloruro de potasio, KCl, que puede ser 0.1N, 1N, ó saturada. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino. La reacción del electrodo de calomelanos es:  $Hg_2Cl_2 + 2e^{-} \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^{-}$ ; así pues si el electrodo actúa como ánodo (-) la reacción se desplaza hacia la izquierda, ← oxidación, si el electrodo actúa como cátodo (+), la reacción se desplaza hacia la derecha, → reducción.

Con la solución saturada de KCl, se tiene  $E=0.244V$ . vs. E.N.H. Este tipo de electrodo se utiliza a nivel laboratorio en la mayoría de los casos.

**Electrodo Ti/Oxidos Cerámicos.** (E.R.T., Electrodo de Referencia de Titanio). A través de datos proporcionados por el fabricante (Industria ELGARD) y de experiencias en the University of South Florida y the Department of Transportation de los E.E.U.U., se da a continuación la información recopilada del electrodo E.R.T:

Especificaciones del material:

Catalizador:	Oxidos de metales preciosos mezclados.
Composición:	Titanio gr. 1
Grado:	TIR-2000 vida larga.

Propiedades del sustrato:

Resistividad:	56x10E-6 Ω-cm
Composición química :	Titanio 1
Diámetro:	0.125 pulgadas.
Longitud:	Variable 4-8 pies.
Peso:	0.375 onzas por pie.
Resistencia:	0.022 Ω/pie.
Potencial vs. E.S.C.:	-50mV. aproximadamente.

### 3.2 Mecanismos de corrosión en el acero de refuerzo en concreto.

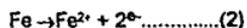
Los detalles de los mecanismos de corrosión del acero de refuerzo en concreto son complicados y no totalmente entendidos. El acero en concreto es protegido contra la corrosión por una capa de óxido, formándose en la superficie del metal debido al ambiente altamente alcalino producido por la hidratación del cemento[4]. Para iniciar la corrosión, esta capa pasivada debe ser destruida. La despasivación es usualmente causada por la presencia de iones cloruro en la interfase acero-concreto.

En presencia de iones cloruro, oxígeno, y agua en el concreto, las reacciones anódica y catódica se pueden representar como sigue[4]:

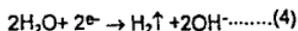
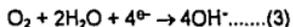
Reacción anódica:



La reacción neta de la ecuación (1) es representada como:



Reacciones catódicas:



De una manera representativa se presenta en la siguiente figura el mecanismo de corrosión del acero integrado en el concreto (Fig.º 3.2.1)

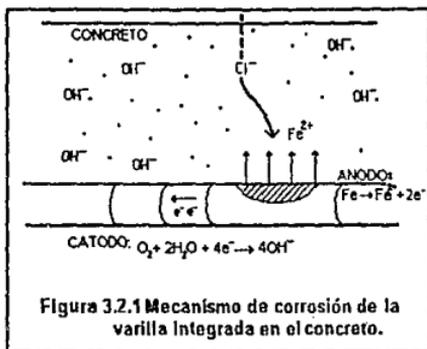


Figura 3.2.1 Mecanismo de corrosión de la varilla integrada en el concreto.

La posible reacción catódica depende de la disponibilidad de oxígeno y del pH cerca de la superficie del acero. En general, la reducción del oxígeno es la reacción catódica principal, porque el concreto tiene un pH alto y el oxígeno es termodinámicamente un aceptor de electrones mas poderoso que el  $\text{H}^+$  del agua[4].

El oxígeno en los poros del concreto reacciona con la llegada de electrones a partir del ánodo y causa la reducción de oxígeno en presencia de agua. Considerando a las reacciones en el cátodo y en el ánodo; los factores primarios que controlan la corrosión del acero en concreto son la disponibilidad de oxígeno, los poros o disponibilidad de agua, y grado de despasivación del acero por los iones  $\text{Cl}^-$ .

**Carbonatación del hormigón (o concreto)[5].** En la práctica pueden darse condiciones tales que provoquen el paso de las armaduras del estado pasivo al activo.

Dejando aparte la presencia de cloruros u otros iones despasivantes en el hormigón, la carbonatación de éste es la causa más frecuente de la temida pérdida de la pasividad.

El proceso de carbonatación consiste en la reacción de los constituyentes ácidos del medio externo con la fase líquida intersticial saturada de hidróxido de calcio del hormigón y con los compuestos hidratados del cemento en equilibrio con dicha fase líquida. En la atmósfera los responsables de este fenómeno son el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{CO}_2$ , principalmente éste último, por lo que el proceso recibe el nombre de carbonatación.

Venuat y Alexander[6] proponen para la carbonatación de los cementos Portland las siguientes reacciones:



dando lugar los aluminatos de los reactivos a:



y los sulfoaluminatos, a las mismas sustancias más sulfato cálcico.

La práctica informa que en un ambiente interior seco no se producen, por lo regular, daños por corrosión, aunque el recubrimiento de hormigón esté carbonatado. Los casos característicos de corrosión de las armaduras, con formación de una cantidad tal de productos expansivos que provocan el agrietamiento del hormigón, suelen estar asociados a la carbonatación de homigones húmedos.

En general, puede afirmarse que las armaduras integradas en concreto carbonatado no se corroerán si las condiciones del medio ambiente son tales que no se ataca el acero sin protección, corroyéndose en cambio de forma generalizada bajo condiciones capaces de resultar agresivas para el acero desnudo.

El proceso de carbonatación es generalmente lento, a causa del pequeño contenido de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, del orden de un 0.03% en volúmen, de forma que en homigones densos, bien ejecutados, sólo se hace patente después de años o

decenios. Sobre su cinética influye un gran número de factores, que pueden variar entre márgenes amplísimos y que aquí se mencionan los más importantes:

Puede distinguirse entre los factores dependientes del propio hormigón, como su dosificación en cemento, grado de hidratación, aditivos y relaciones agua/cemento y cemento/arena; y factores que dependen de las variables del medio, esencialmente de la humedad.

Como la etapa más lenta del proceso de carbonatación suele ser la difusión del CO<sub>2</sub> a través del hormigón carbonatado, hasta los componentes carbonatables aún no transformados, tanto los factores intrínsecos como extrínsecos favorecen o se oponen a la carbonatación según aumenten o disminuyan la porosidad o, en sentido más estricto, la penetrabilidad del hormigón a los agentes atmosféricos.

**Sulfatación.** Los sulfatos son conocidos como una causa de deterioración del concreto y corrosión del acero de refuerzo[7].

Los sulfatos presentes en tierra, agua subterránea, y agua de mar son conocidos como agentes que pueden ser una causa de ataque en concreto. Estos reaccionan con el aluminato de calcio y la cal en el cemento Portland de los concretos.

Cuando tal concreto está en contacto con soluciones de sulfato, se forma sulfato de calcio. Por lo que cuando sulfato de magnesio es incorporado dentro de hidróxido de calcio (saturado), el valor del pH decrece apreciablemente y causa corrosión generalizada. De acuerdo con Mentha[8], el sulfato de magnesio reacciona con hidróxido de calcio formando Mg(OH)<sub>2</sub> (brucita) insoluble, con la reducción consecuente en la concentración de iones oxhidrilo. Esto tiene lugar de acuerdo a la siguiente reacción:



La formación de precipitados densos de brucita causa la penetración de los iones magnesio dentro del concreto que son confinados en una zona delgada en el exterior cerca de la superficie.

Las soluciones de sulfato en presencia de cal, reaccionan con los aluminatos para formar sulfo-aluminatos, estos compuestos adoptan un mayor volumen causando expansión y rotura (o separación) del concreto. El proceso continúa si un flujo de agua conteniendo sulfatos se incorpora. A través de los microespacios en el concreto llamados "coladores" se evapora el agua, dejando atrás sales de sulfato; y de esta forma se incrementa la concentración de sales hasta dar origen a la formación de cristales.

La velocidad de ataque por agua en presencia de sulfatos es dependiente de la facilidad con la cual el agua pueda penetrar al concreto y en la composición química de el concreto. Por lo tanto el concreto compactado con baja permeabilidad será mucho más resistente a la infiltración por agua en presencia de sulfatos, que el concreto pobre en cemento.

La velocidad de desintegración es también influenciada por el contenido de  $C_3A$  (aluminato tri-calcico) en el cemento. Los cementos que contienen menos del 6% de  $C_3A$  exhiben gran resistencia, pero cuando el contenido de  $C_3A$  se excede del 12% el concreto está expuesto a sufrir ataque por sulfatos sin importar la densidad del concreto.

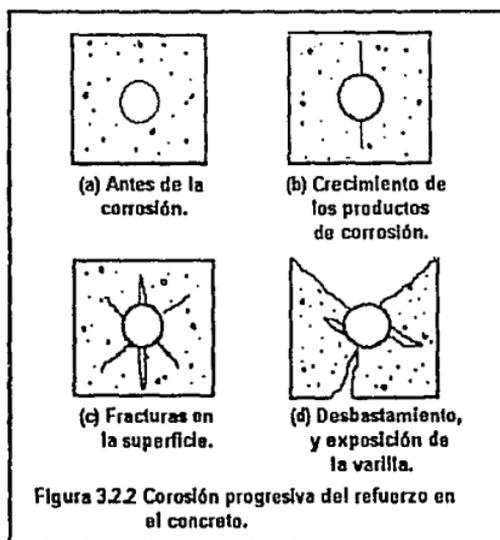
Corrosión en ambientes marinos. Los factores que afectan la durabilidad de las estructuras de concreto en ambientes marinos han sido estudiados en muchos laboratorios del mundo. Típicamente, el agua de mar contiene cerca de un 3.5% en peso de sales solubles. La composición del agua de mar puede ser expresada como 2.7 g/l NaCl, 0.32 g/l  $MgCl_2$ , 0.22 g/l  $MgSO_4$  y 0.13 g/l  $CaSO_4$  [9].

El mecanismo típico de ataque de iones ya sean sulfatos ó cloruros ha sido descrito con anterioridad en esta sección.

Corrosión en climas calientes [10]. En climas calientes el concreto estará sujeto a una contracción inicial durante el proceso de "curado" seguido por una expansión; finaliza este proceso cuando el efecto de expansión térmica sea más

grande que el de contracción asociada con pérdida de humedad. Bajo éstas condiciones de esfuerzo, aparecerán grietas iniciales permitiendo la penetración de  $\text{CO}_2$  (el cual baja el pH) y al estar presentes cloruros y oxígeno entonces acelerarán el proceso de corrosión. Una vez que la actividad de la varilla empieza, la integridad de la estructura es debilitada.

La deterioración esperada de la varilla debido al proceso de corrosión es mostrada en la figura 3.2.2. La corrosión de las varillas induce una expansión volumétrica en la interfase concreto-metal, a partir de que el volumen molar de los productos de corrosión es mayor que el volumen molar del metal original. La acumulación de productos de corrosión voluminosos producen así altas presiones internas. Si estas presiones producen fuerzas excedentes a la del concreto mismo, el agrietamiento ocurre, permitiendo acceso directo del medio agresivo al metal y reduciendo la resistencia de la estructura. La continua corrosión produce exfoliación y deterioración de la resistencia ó fuerza de la unión entre el acero de refuerzo y el concreto.



### 3.3 Cinética de corrosión del acero de refuerzo en concreto.

Durante un cambio de una condición de no-corrosión a una de corrosión, 2 reacciones electroquímicas (presentadas en la sección 3.2, en los mecanismos de corrosión de estos sistemas) coexisten en el ánodo y en el cátodo ocurriendo hasta que la velocidad de reducción es igual a la velocidad de oxidación.

Stem y Geary[11] notaron que en cualquier proceso, las reacciones de oxidación y reducción proceden a diferentes velocidades. Estas son controladas por la polarización de las reacciones parciales, la resistividad del electrolito, y las capas (o películas) en la superficie del metal.

La cinética anódica del proceso de corrosión de este sistema está controlada por la química del agua que contiene el poro, tal como el pH y diversas concentraciones iónicas. La cinética catódica de la reacción de reducción de oxígeno es controlada por la trayectoria de la difusión de oxígeno dentro de la matriz de concreto. Si la velocidad de corrosión del acero es limitada por la velocidad de difusión del oxígeno dentro del concreto, la velocidad de corrosión del acero en concreto es igual a la densidad de corriente limitante para la difusión de oxígeno.

Cuando la velocidad total de la reacción de oxidación iguala la velocidad total de la reacción de reducción, tendremos el potencial en estado estable de la corrosión del acero[4]. Este potencial característico es conocido como el potencial mixto, o potencial de corrosión y es generalmente denotado por  $E_{cor}$ . Por lo que las reacciones anódica y catódica se polarizan lejos de los potenciales reversibles del ánodo y cátodo, a partir de un potencial de corrosión.

La norma británica<sup>4</sup> establece criterios de corrosión en función de los potenciales mixtos, para el comportamiento de una estructura metálica en un medio de

---

<sup>4</sup> BS7361:Part1:1991

concreto, la cual se resume en la siguiente tabla de mapeo equipotencial del acero de refuerzo en concreto:

Potencial de superficie referida al Electrodo Cu/CuSO <sub>4</sub> (E.S.C.) (mV)	Probabilidad de la corrosión en el acero de refuerzo en concreto (%)
Menos negativo a -200	5
-200 a -350	50
Más negativo a -350	95

En 1987, la siguiente norma fué publicada en el ASTM C876-87 [12]; la cual trata de la corrosión del acero de refuerzo asociado con los potenciales de corrosión del mismo:

1. Si los potenciales sobre un área son más positivos que -0.20V. vs. el electrodo Cu/CuSO<sub>4</sub> (E.S.C.), hay una probabilidad de más del 90% que la corrosión en el acero de refuerzo no esté ocurriendo en esta área en el tiempo de medición.

2. Si los potenciales sobre un área están en un rango de -0.20 a -0.35V. vs. E.S.C., la actividad de corrosión del acero de refuerzo en esta área es incierta.

3. Si los potenciales sobre un área son más negativos que -0.35V. vs. E.S.C., hay una probabilidad del más de 90% que la corrosión esté ocurriendo en esta área en el tiempo de medición.

4. En pruebas de laboratorio donde los potenciales fueron más negativos a -0.5V., aproximadamente la mitad de las muestras se fracturaron dentro de la actividad de corrosión.

El análisis estadístico permitió encontrar que la actividad de macrocorrosión empezó en un potencial de corrosión de aproximadamente -0.24V. vs. E.S.C.

Los intervalos de potencial señalados en éste documento de la ASTM, fueron basados en pruebas de laboratorio, de muestras de concreto reforzado bajo condiciones cíclicas de húmedo y seco. Sin embargo, los potenciales de corrosión del acero de refuerzo en concreto han sido observados a ser altamente variables con los cambios de humedad y contenido de oxígeno en el concreto. Arup[13] observó, que en "la ausencia de oxígeno, el potencial de corrosión de acero de refuerzo fué indicativo de una corrosión activa (alto potencial negativo) aunque las velocidades de corrosión actuales fueron muy pequeñas". El oxígeno es reconocido como un factor esencial en la corrosión y es el responsable primario para la velocidad y progreso de este fenómeno.

Hansson[14] explicó que la conservación de la capa de óxido pasivada en la superficie del acero requiere de un pH elevado y acceso de oxígeno. Incrementado el bloqueo de la difusión de oxígeno al acero de refuerzo en condiciones de humedad y concentración de  $Cl^-$ , la capa pasiva existente en la superficie del metal llega a ser inestable y a veces es eliminada. Como resultado de lo anterior, el potencial de corrosión cambia en la dirección negativa aún y cuando la velocidad de corrosión sea lenta bajo pequeñas concentraciones de oxígeno. De otro modo, si el concreto es "desecado", el potencial de corrosión será más positivo por la facilidad de acceso de oxígeno a pesar de la concentración del ión  $Cl^-$  en la interfase solución-metal. Sin embargo, la velocidad de corrosión es limitada debido a que la disponibilidad de agua que es requerida para el transporte de los iones cargados dentro del concreto es reducida.

### **3.4 Fundamentos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.**

**Introducción.** La espectroscopia de impedancia electroquímica (E.I.S.) es reconocida hoy en día como una técnica poderosa para la investigación de sistemas electroquímicos y corrosivos. La atribución de E.I.S. yace en el hecho de que es esencialmente una técnica en estado estable que es capaz de registrar fenómenos

cuyo tiempo "de relajación" varía sobre muchos órdenes de magnitud. El carácter de estado estable permite el uso de métodos de señal promedio dentro de un experimento sencillo para lograr el nivel de precisión necesario en su estudio, y con un amplio intervalo de barrido de frecuencias ( $10^0 - 10^{-4}$  Hz) que ahora es disponible con analizadores de función de transferencia, es factible lograr que un gran número de procesos interfaciales puedan ser investigados. Estos rasgos generalmente sobrepasan las características de operación equivalentes de otras técnicas experimentales del dominio de tiempo, por lo que E.I.S. se ha desarrollado rápidamente como uno de los métodos principales de investigación de reacciones interfaciales.

Un proceso electroquímico por lo regular puede ser modelado por elementos de circuito lineales tales como resistores, capacitores e inductores. Por ejemplo, una reacción de corrosión puede ser modelada (a menudo) por uno o más resistores. La teoría básica de circuitos AC en términos de circuitos análogos puede ser usada para modelar los procesos electroquímicos de corrosión. Tales modelos pueden facilitar el entendimiento y llevar a una mejor predicción de velocidades de corrosión y el comportamiento total de este fenómeno en el sistema de estudio. La capacidad para modelar un proceso de corrosión es entonces uno de los atributos prácticos de la técnica de impedancia electroquímica.

**Impedancia.** La corriente directa (DC) puede ser vista como corriente (AC) generada en el límite de la frecuencia cero. Bajo condiciones de corriente directa por ejemplo a frecuencia cero, la Ley de Ohm puede ser escrita como:

$$E = I \times R \dots\dots\dots(3.4.0)$$

donde; I=intensidad de corriente (Amp), R=resistencia ( $\Omega$ ), E=Potencial (V.)

En este caso, el factor proporcional que relaciona corriente con voltaje está compuesto de uno o más resistores. Cuando la frecuencia no es cero, que ocurriría a partir de una

imposición de frecuencia dependiente del voltaje o corriente, la ley de Ohm se convierte a:

$$E = I \times Z \dots\dots\dots(3.4.1)$$

Bajo estas condiciones, el factor proporcional Z está compuesto de todos los elementos (o impedancias) que pueden impedir u oponerse a la corriente. La magnitud de esta resistencia u oposición a la corriente creada por alguno de estos elementos, por ejemplo capacitores e inductores, es dependiente de la frecuencia. Sin embargo, la magnitud de la oposición creada por el resistor es independiente de la frecuencia.

La técnica puede ser descrita más fácilmente en términos de una respuesta a una señal de entrada dependiente de la frecuencia. Cuando una onda de voltaje tipo seno o coseno es aplicada a través de un circuito compuesto de un solo resistor, la corriente resultante es también una onda seno o coseno de la misma frecuencia, sin cambio en el ángulo de fase, pero con una amplitud que difiere en una cantidad determinada por el factor de proporcionalidad, así el factor de voltaje de entrada y el de salida de corriente se relaciona por la ecuación 3.4.0.

De otro modo si el circuito consiste de capacitores e inductores, la corriente resultante no solo difiere en amplitud sino que varía también en tiempo. Esto tiene un ángulo de fase cambiante. El fenómeno de fase cambiante (sin diferir en amplitud) es mostrado en la siguiente Figura 3.4:

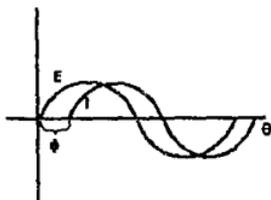


Figura 3.4 Señales de corriente y voltaje senoidal AC.

El uso de senos y cosenos es matemáticamente incómodo. El análisis vectorial provee un método conveniente de la descripción de circuitos análogos en términos matemáticos. La relación entre tal análisis vectorial y números imaginarios o complejos proveen la base para el análisis de impedancia electroquímica. Un voltaje o corriente senoidal puede ser dibujado como un vector que rota como se muestra en la figura 3.4.1. En esta figura, el vector de corriente rota a una frecuencia angular constante  $f$  (hertz) ó  $\omega$  (radianes/s= $2\pi f$ ). Además, el componente "x" define a la corriente en fase.

Por lo tanto, este llega a ser el componente "real" del vector rotante. El componente "y" es cambiado, (ó defasado) fuera de fase por 90°. Por convención, éste es llamado el componente "imaginario" del vector rotatorio.

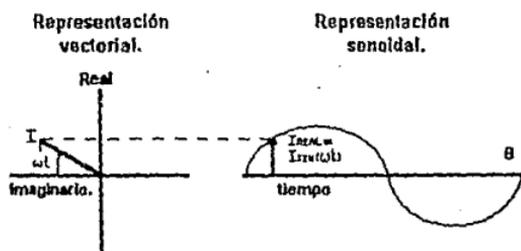


Figura 3.4.1 Relación entre la corriente senoidal AC y la representación vectorial de rotación.

La descripción matemática de los 2 componentes es:

$$\text{Corriente real} = |I_x| = |I| \cos(\omega t) \dots\dots\dots 3.4.2$$

$$\text{Corriente imaginaria} = |I_y| = |I| \sin(\omega t) \dots\dots\dots 3.4.3$$

$$|I|^2 = |I_x|^2 + |I_y|^2 \dots\dots\dots 3.4.4$$

El voltaje puede ser dibujado como un vector con su propia amplitud  $E$  y la misma velocidad de rotación  $\omega$ . Como se muestra en la figura 3.4.2 cuando la corriente está en fase con el voltaje aplicado, los 2 vectores coinciden y rotan juntos. Esta respuesta es característica de un circuito que contiene solo un resistor. Cuando la

corriente y el voltaje están fuera de fase, los 2 vectores rotan en la misma frecuencia, pero ellos son compensados por un ángulo, llamado ángulo de fase,  $\theta$ . Esta respuesta es característica de un circuito que contiene capacitores e inductores además de resistores.

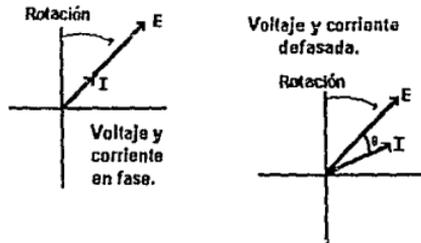


Figura 3.4.2 Vectores de corriente y voltaje en fase y fuera de fase.

En el análisis de impedancia electroquímica, se observa uno de los vectores a partir del sistema de referencia del otro. Por lo tanto, el punto de referencia gira y la dependencia del tiempo de las señales ( $\omega t$ ) no es vista. En sí, los vectores de corriente y voltaje se encuentran en el mismo sistema de referencia.

El vector de voltaje es dividido por el vector de corriente para producir el resultado final en términos de la impedancia como se muestran en la figura 3.4.3. La impedancia es el factor proporcional entre el voltaje y la corriente.

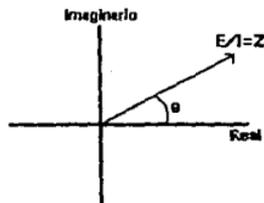


Figura 3.4.3 Vector de Impedancia.

La convención matemática para separar los componentes real (x) e imaginario (y) es multiplicar la magnitud de la contribución imaginaria por j y reportar los valores real e imaginario como un número complejo.

Las ecuaciones para la impedancia electroquímica serán:

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginaria}} = E' + jE'' \dots\dots 3.4.5$$

$$I = I_{\text{real}} + I_{\text{imaginaria}} = I' + jI'' \dots\dots 3.4.6$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \dots\dots 3.4.7$$

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \dots\dots 3.4.8$$

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \dots\dots 3.4.9$$

El objetivo de la técnica de impedancia electroquímica es medir la impedancia Z ( $Z'$  y  $Z''$ ) como una función de la frecuencia para derivar la velocidad de corrosión o un mecanismo de información a partir de los valores obtenidos. El uso de circuitos análogos simples para modelar la respuesta es uno de los métodos para llevar a cabo esta meta. La amplitud de la señal de excitación debe ser lo suficientemente pequeña de manera que la respuesta se relacione linealmente con la entrada; es decir, la respuesta es independiente de la magnitud de la excitación. Si un voltaje de excitación es usado, una amplitud de 10mV (0.08 VRMS<sup>5</sup>) pico a pico será por lo regular suficiente, aunque existen sistemas en los cuales la excitación puede ser más pequeña, por ejemplo, 2mV pico a pico. Si tal linealidad existe, entonces la respuesta medida por lo regular puede asumirse a ser modelable por un orden lineal de resistores, capacitores e inductores. Los 3 elementos básicos del circuito pueden ser escritos como se muestra a continuación:

---

<sup>5</sup> VRMS= Voltaje Instantáneo /  $\sqrt{2}$

Elemento:	Ecuación:
Resistor	$Z=R$
Capacitor	$Z= 1/(j\omega C) = 1/2\pi fC$
Inductor	$Z= j\omega L = 2\pi fL$

Estas ecuaciones muestran que un resistor tiene una contribución solamente real, independiente de la frecuencia, por lo que el capacitor y el inductor tienen contribuciones puramente imaginarias.

#### Respuesta de un circuito a una señal senoidal.

La respuesta de un circuito eléctrico a una señal senoidal, en régimen estacionario, es otra función senoidal de la misma frecuencia, pero con un desfase  $\phi$ , con respecto a la señal de entrada. Si la señal de entrada es:

$$v = V_m \sin(\omega t)$$

La respuesta será (si se tratara de un sistema lineal):

$$i = i_m \sin(\omega t + \phi)$$

Un circuito senoidal en régimen estacionario puede contener resistencias, inductancias y capacitancias, donde el voltaje aplicado y la corriente resultante se representan en el dominio del tiempo. A esto se le conoce como respuesta temporal de un circuito. En cambio, si el voltaje y la corriente se representan mediante fasores y los elementos del circuito han sido reemplazados por una impedancia equivalente, se dice que el circuito está representado en el dominio de frecuencia. La respuesta de un circuito siguiendo esta representación no depende del tiempo.

Se representa a continuación el análisis de un circuito senoidal, con el propósito de ilustrar los conceptos anteriores mediante la aplicación del concepto de impedancia,

tomándose como ejemplo un circuito eléctrico conocido en electroquímica con el nombre de Randles (Figura 3.4.4):

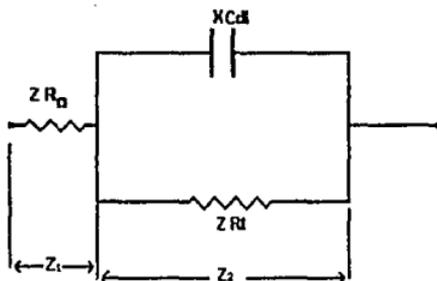


Figura 3.4.4 Circuito equivalente de Randles.

$Z_1$  y  $Z_2$  son 2 impedancias en serie, por lo tanto:

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad \text{donde } Z_1 = R_{\Omega}$$

Resolviendo la segunda sección de circuito como una suma de impedancias en paralelo:

$$\frac{1}{Z_2} = \frac{1}{X_{Cd}} + \frac{1}{R_t} \quad \text{donde: } X_{Cd} = \frac{1}{j\omega \cdot C}$$

$$\text{Entonces: } \frac{1}{Z_2} = j\omega C + \frac{1}{R_t} = \frac{1 + j\omega C R_t}{R_t}$$

La suma en serie de las dos secciones es:

$$Z = Z_1 + Z_2 = R_{\Omega} + \frac{R_t}{1 + j\omega R_t C}$$

Y esto es igual a la impedancia equivalente del circuito:

$$Z = \frac{R_{\Omega} + R_t + j\omega R_{\Omega} R_t C}{1 + j\omega R_t C}$$

Para caracterizar totalmente un sistema lineal en el dominio de la frecuencia, se deben especificar tanto la relación de amplitudes complejas (impedancia equivalente), como ángulo de fase.

### Función de transferencia senoidal.

Conociendo la relación que existe entre una perturbación y la respuesta en un sistema dinámico, se puede deducir una nueva relación entrada-salida para el mismo sistema pero en el dominio de Laplace, denominada función de transferencia (Fig.3.4.5). Esta función se simboliza como  $G(s)$ . En un sistema lineal es el cociente entre la transformada de Laplace de la variable de salida y la transformada de Laplace de la variable de entrada, considerando nulas las condiciones iniciales (la respuesta estacionaria de un sistema lineal no depende de las condiciones iniciales).

$$G(s) = \frac{\mathcal{L}[y(t)]}{\mathcal{L}[x(t)]} = \frac{Y(s)}{X(s)}$$

3.4.5 Función de transferencia en un sistema lineal.

Tomando al circuito eléctrico de Randles como sistema (Figura 3.4.4), cuya ecuación general es:

$$\frac{v(t)}{Rt} + C \frac{dv(t)}{dt} = \left( \frac{R\Omega + Rt}{Rt} \right) i(t) + C R\Omega \frac{di(t)}{dt}$$

Podemos encontrar su función de transferencia realizando la transformación de Laplace:

$$\frac{dv(t)}{dt} = s v(s) \quad \text{y} \quad \frac{di(t)}{dt} = s i(s)$$

la ecuación se convierte en:

$$\frac{v(s)}{Rt} + C s v(s) = \left( \frac{R\Omega + Rt}{Rt} \right) i(s) + C R\Omega s i(s)$$

Entonces, la función de transferencia será:

$$G(s) = \frac{v(s)}{i(s)} = \frac{\frac{R\Omega + Rt}{Rt} C R\Omega s}{\frac{1}{Rt} + C s} = \frac{R\Omega + Rt + R\Omega Rt C s}{1 + Rt C s}$$

Donde la variable imaginaria  $s=j\omega$ ; siendo  $j = \sqrt{-1}$ .

Por lo tanto  $G(s)$  coincide con la impedancia compleja  $z(j\omega)$ , conocida también como función de transferencia senoidal:

$$Z = \frac{R_0 + R_1 + j\omega R_0 R_1 C}{1 + j\omega R_1 C}$$

La función de transferencia senoidal de cualquier sistema, puede ser obtenida reemplazando  $j\omega$  en lugar de  $s$  en la función de transferencia del mismo.

El procedimiento que emplea directamente el concepto de impedancia equivalente, nos permite obtener en forma más sencilla la función de transferencia senoidal de un circuito eléctrico. De esta manera, no es necesario el planteamiento de sus ecuaciones diferenciales ni la transformación de Laplace correspondiente. Utilizando la función de impedancia compleja podemos representar fácilmente la respuesta de un sistema físico sencillo.

**Respuesta de frecuencia (Diagramas de impedancia).**

Se entiende por respuesta de frecuencia de un circuito eléctrico, al espectro formado por la variación de la impedancia en un barrido de frecuencias.

Si multiplicamos la función de transferencia senoidal del circuito de Randles por el conjugado de su denominador  $(1-j\omega R_1 C)$ , y separamos los términos real e imaginario, obtenemos:

$$Z = R_0 + \frac{R_1}{1 + \omega^2 C^2 R_1^2} - j \frac{\omega C R_1^2}{1 + \omega^2 C^2 R_1^2}$$

Parte real (Z')      Parte imaginaria (Z'')

Ambas expresiones son función de  $\omega$ . Se comprende que para cada valor de la frecuencia aplicada se obtengan un par de valores  $Z'$  y  $Z''$ , que definen el vector de impedancia. El lugar geométrico de la sucesión de puntos recorrida por el extremo de los vectores resultantes, al dar valores crecientes a  $\omega$  (desde cero a infinito), se conoce como diagrama de Nyquist, que constituye uno de los diagramas de impedancia o de respuesta de frecuencia (figura 3.4.8).

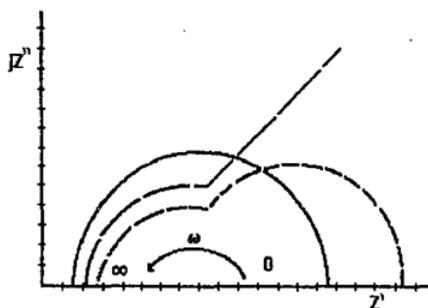


Figura 3.4.6 Aspecto de los diagramas de Nyquist más comunes en electroquímica.

Cuando se energiza un circuito eléctrico mediante una corriente alterna en un barrido de frecuencias, se obtiene la variación de la impedancia correspondiente a ese intervalo de frecuencias (respuesta de frecuencia). Las representaciones más usuales de la respuesta de frecuencia de un sistema físico lineal son:

1. Diagrama de Nyquist: En general, son curvas semicirculares o fusiones de varios semicírculos. En algunas ocasiones es necesaria la variación de  $\omega$  desde cero a valores extremadamente grandes para observar el semicírculo o una tendencia de éste (figura 3.4.6)

2. Diagrama de Bode. Es la variación de  $|Z|$  con respecto a la frecuencia, graficada en un plano log vs. log. La presencia de resistencias en el circuito provocan mesetas horizontales, mientras que los capacitores arrojan trazos de pendientes negativas y los inductores de pendientes positivas. En general, estos diagramas tienen forma de "s" invertida cuando el circuito no tiene inductancias (Figura 3.4.7).

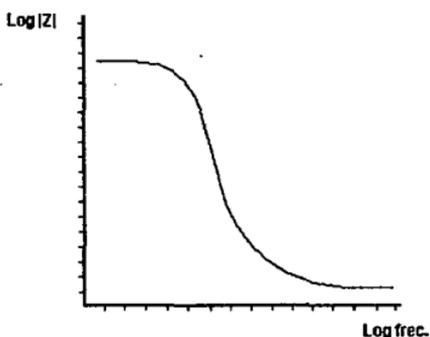


Figura 3.4.7 Forma de un diagrama de Bode para un circuito RC.

3. Diagrama de fase. Esta representación es menos habitual que las dos anteriores; se trata de la variación de ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada. Los capacitores producen mínimos y las inductancias máximos en las curvas obtenidas. En la figura 3.4.8 se muestran los diagramas para circuitos RC con un capacitor.

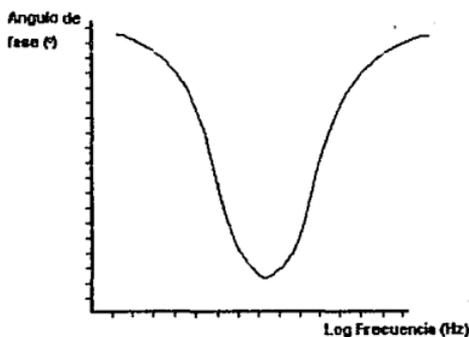


Figura 3.4.8 Diagrama de fase para un circuito eléctrico RC.

#### Concepto de circuito equivalente.

La técnica E.I.S. se basa en el análisis de la respuesta de frecuencia de una interfase, por medio de sus diagramas de impedancia. Para la interpretación de

resultados experimentales se ha recurrido a asignar circuitos eléctricos equivalentes, los cuales son una combinación de elementos de circuito que se comportan de una manera similar a la del electrodo que se corroe. El circuito equivalente propuesto por Randles[15], (figura 3.4.9) ha sido encontrado de gran aplicación a muchos sistemas electroquímicos.

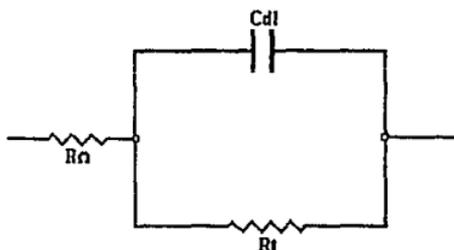


Figura 3.4.9 Circuito equivalente tipo Randles.

La resistencia  $R_{\Omega}$  representa a la solución y la capa de productos de corrosión; la combinación en paralelo del resistor,  $R_t$ , y capacitor  $C_{dl}$ , representa la interfase de corrosión.  $C_{dl}$  es la doble capa "capacitiva" electroquímica, y  $R_t$  es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última magnitud determina la velocidad de la reacción de corrosión como una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie. En un sistema controlado por activación, ésta es la cantidad medida por la técnica  $R_p$ . Por ejemplo  $R_t$  es el equivalente de  $R_p$ . Esto puede ser usado en la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión;

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \left( \frac{1}{R_t} \right) \text{ donde:}$$

$\beta_a$  = Pendiente anódica de Tafel.

$\beta_c$  = Pendiente catódica de Tafel.

El comportamiento del circuito equivalente, en términos de una gráfica de Nyquist es mostrado en la Figura 3.4.9.1(a). El eje horizontal (abscisas) representa la parte real de la celda de impedancia, por ejemplo el componente resistivo; y el eje vertical (ordenadas) el componente imaginario, por ejemplo la reactancia capacitiva. A frecuencias altas, típicamente mayores a 10KHz, el capacitor Cdl conduce fácilmente y, efectivamente fuera de Rt; solo el efecto de la resistencia de la solución y la capa permanece,  $R_{\Omega}$ . Este punto marca la intersección del lado izquierdo del semicírculo y es el punto obtenido usando un puente conductor. Al ir disminuyendo la frecuencia, Cdl conduce gradualmente menos, y la respuesta sigue un semicírculo. A bajas frecuencias, por ejemplo la frecuencia cero o D.C. es aproximada, el capacitor deja de conducir y la impedancia en la celda llega a ser la suma de  $R_{\Omega}$  y  $R_t$ . Esto correspondería a la intersección del lado derecho del diagrama de Nyquist. También se pueden leer estos valores directamente del diagrama de Bode (Figura 3.4.9.1(b)) de la meseta que se forma a altas frecuencias se lee el valor de  $R_{\Omega}$  (en ohms), a bajas frecuencias se forma una meseta igual que corresponde a  $R_{\Omega}+R_t$  (en ohms). La capacitancia se obtiene por la extrapolación de la sección no-horizontal de la curva hasta  $\omega=1$ , en donde se lee el valor recíproco de C(en Farads).

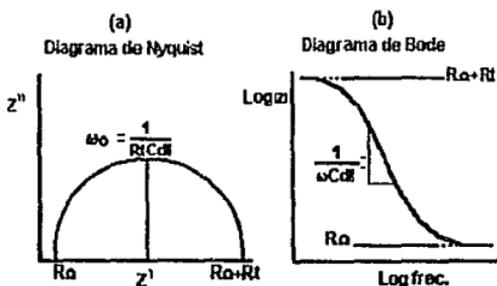


Figura 3.4.9.1 Determinación de los parámetros experimentales para el Circuito de Randles.

**Efecto de la difusión**[16]. Cuando los procesos de transferencia de masa influyen en la corriente, el proceso faradaico deja de comportarse como una simple resistencia a la transferencia de carga. Para considerar esto es necesario incluir un elemento de circuito adicional,  $W$ , en serie con  $R_t$ , como se muestra en la Figura 3.4.9.2.

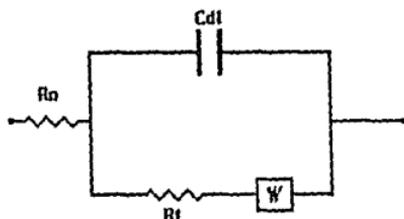


Figura 3.4.9.2. Circuito equivalente tipo-Randles incluyendo un componente de Impedancia Warburg.

Este elemento, la impedancia Warburg, describe la impedancia de los procesos de concentración y difusión relacionados; la impedancia Warburg tiene la forma de número complejo tal :

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

Esta ecuación implica que a cualquier frecuencia,  $\omega$ , las partes real e imaginaria de la impedancia de Warburg son iguales y proporcionales a  $1/\sqrt{2}$  siendo  $\sigma$  el coeficiente de Warburg. En un diagrama de Nyquist o diagrama en plano complejo, esta impedancia es representada por una línea recta a  $45^\circ$  de los ejes formados con esta nueva recta; a altas frecuencias el término  $1/\sqrt{2}$  es pequeño. A partir del elemento Warburg la impedancia describe un proceso de transferencia de masa que involucra difusión iónica; consecuentemente esto es observado a bajas frecuencias.

La respuesta de la técnica E.I.S. bajo el efecto de difusión en un sistema es mostrada en la siguiente figura (3.4.9.3.):

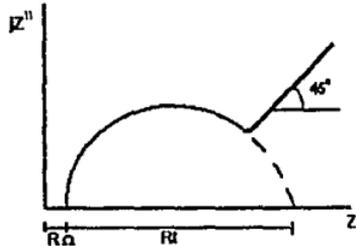


Figura 3.4.9.3 Respuesta de la técnica EIS bajo el efecto de Difusión.

Existen comportamientos en los sistemas reales que difieren de las tendencias ya explicadas, por lo que nos enfocaremos a una posibilidad más de circuito equivalente; el que podría ser una probabilidad para el sistema acero/hormigón:

Electrodo cubierto por una película superficial de un sólido. Este modelo (Figura 3.4.9.4) se obtiene introduciendo una capacitancia y una resistencia adicionales, en paralelo y en serie respectivamente, al circuito de Randles ya mostrado. Donde  $R_p$  es la resistencia asociada a la porosidad de la película y  $C_p$  es la capacitancia de la misma. Estos procesos pueden presentar 2 semicircunferencias fusionadas en su representación de Nyquist. Este circuito equivalente se ha utilizado en el análisis de algunos sistemas de acero/hormigón cuando se establece que existe la formación de una película sobre la superficie del metal (varilla de acero) [17].

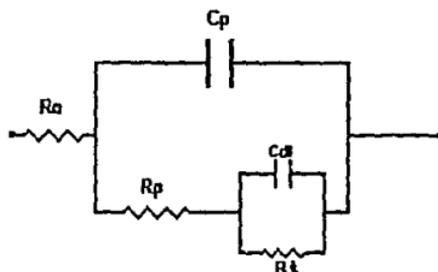


Figura 3.4.9.4 Circuito equivalente de un electrodo cubierto por una capa superficial de un sólido.

### 3.5 Aplicaciones de la Espectroscopía de Impedancia electroquímica.

La impedancia electroquímica se distingue de las técnicas convencionales por su gran sensibilidad en la caracterización de interfases, ya que permite discernir entre la diversidad de elementos que participan en el sistema. Cabe mencionar que se trata de una prueba no-destruktiva, que utiliza un equipo muy pequeño y ligero. Estos hechos la convierten en una técnica muy útil en el trabajo de campo (in situ).

Tomando en cuenta que se trata de una perturbación eléctrica, se puede utilizar un cable de longitud requerida, haciendo posible el monitoreo de las estructuras sumergidas en mar, así como la de tubos enterrados o varillas embebidas en concreto. Encaminando así esta técnica para medición de la corrosión en donde se requieren lecturas rápidas y simples, especialmente en aplicaciones para el acero de refuerzo en concreto de estructuras de caminos de tránsito (carreteras) donde la interrupción de servicio del camino tiene que suspenderse al mínimo. Esta tarea es facilitada por la disponibilidad de información considerable en la respuesta de sistemas corrosivos a excitación de señales pequeñas armónicas sobre un amplio rango de frecuencia provista por la técnica E.I.S.

Es cierto que la interpretación de resultados es muy compleja, por lo que en algunas ocasiones se ha considerado este hecho como una limitación de la técnica.

En la actualidad se cuenta con programas comerciales, que facilitan la interpretación de espectros de impedancia, que aún y cuando sean softwares muy didácticos, se requiere el conocimiento teórico necesario para su manejo y posterior interpretación.

En la actualidad el control de calidad en la rama industrial (Sector Secundario) es cada día más importante; las pruebas tanto físicas como electroquímicas que hasta la fecha se utilizan, deberían complementarse con normas de calidad adicionales, basadas en diagramas de impedancia y circuitos equivalentes para tener un buen nivel de competitividad en la rama de construcción de nuestro país que es necesario adquirir con la llegada del Tratado de Libre Comercio.

### **3.6 Aspectos principales del paquete de simulación.**

La ventaja de la técnica de impedancia electroquímica sobre otras técnicas es que los datos medidos pueden ser descritos analíticamente usando un circuito equivalente como modelo. Por otro lado, el análisis de los datos de respuesta obtenidos por otras técnicas frecuentemente requieren de una aproximación a funciones complejas.

Los elementos de un modelo de circuito equivalente representan los procesos involucrados en el transporte de masa y carga, y para la mayoría de los circuitos estos elementos son muy simples (resistencia, capacitancia, Warburg, etc.).

El análisis se basa en reconocer los diferentes aspectos del diagrama de Nyquist (dispersion diagram) y relacionarlos con procesos físicos específicos[18]. El programa hace uso de un código de descripción del circuito (CDC), el cual es una traducción del circuito equivalente a una representación que pueda ser entendida por el mismo programa. Este CDC tiene la forma de una lista horizontal de símbolos en la cual cada símbolo (carácter) representa un tipo específico de elemento. Siendo que los elementos se dividen en simples y complejos.

Un elemento simple se define como un elemento con una función de transferencia que no puede ser separada en partes independientes. Generalmente un elemento simple puede ser relacionado a un proceso físico (macroscópico) individual, por ejemplo la resistencia de un material (R), la capacitancia de la doble capa (Cdl) o un proceso de difusión (W).

Un elemento complejo se define como una caja negra con dos terminales, la cual internamente está construida ya sea por elementos en serie o en paralelo.

Debido a lo anterior se hace necesario incluir en el CDC una simbología aparte para indicar cuando se trata de un elemento complejo. Esta simbología consta de un conjunto de paréntesis. El paréntesis izquierdo es un recordatorio que le indica al programa que primero se tiene que calcular un elemento complejo, y el paréntesis derecho significa que se tiene que evaluar la respuesta del elemento complejo.

El programa maneja a la mayoría de los elementos en la representación en Admitancia ( $\text{ohm}^{-1}$ ). Las únicas dos excepciones son para la resistencia R(ohm) y para la inductancia L(Henry).

El elemento difusional Warburg cuyo CDC es W, sigue la forma de la segunda ley de Fick y su forma general es:

$$Y^*(\omega) = Y_0 (j\omega)^{1/2}$$

donde  $Y_0$  es el parámetro ajustable que contiene al coeficiente de difusión y otros parámetros que dependen de las características del sistema electroquímico.

Un elemento muy general, relacionado con la difusión, es el elemento de fase constante (EPC), cuyo símbolo en CDC es Q. Este se encuentra frecuentemente en sistemas de estado sólido, sin embargo aún no se le ha dado ninguna interpretación física.

La representación del EPC se da como:

$$Y^*(\omega) = Y_0 (j\omega)^n$$

para  $n=0$  ésta representa una resistencia

para  $n=1$  un capacitor.

para  $n=0.5$  un elemento Warburg, y

para  $n=-1$  una inductancia.

Una vez que los datos han sido introducidos siguiendo el formato:

frecuencia , Zreal , Z Imaginaria

ahora se puede proceder a obtener el circuito equivalente del sistema de estudio. Para esto primero se entra al "Data cruncher". Como se explicó en la pag.38 de este trabajo, la forma del diagrama puede ser un semicírculo o una línea a 45° o ambos. En "Data cruncher" se pregunta si se quiere ajustar una línea o un semicírculo; el operador deberá decidir el ajuste a realizar, en base a la forma del diagrama experimental. Ya sea que se ajuste un círculo y/o una línea, el ajuste se sobrepone a una gráfica experimental, a partir de lo cual se decide si el ajuste abarca la mayoría de los puntos, siendo así, se presiona la tecla ENTER y aparece el circuito propuesto en forma de CDC y los valores de cada parámetro.

Con estos valores se puede hacer un ajuste parcial por mínimos cuadrados no lineales entrando a "Partial NLLS-fit" y a partir del cual obtenemos los valores de dichos parámetros con un menor error, asegurando esto cuando el parámetro Chi-cuadrada se encuentra en el orden de los  $10^{-4}$  ó menor.

Además de esta forma de operación el paquete consta de otros subprogramas en los cuales el operador puede obtener los diagramas de Bode y Fase, y así construir los circuitos equivalentes a partir de valores conocidos de R, W, Cdl.

Una parte importante de la simulación se realiza mediante la instrucción llamada "subtract code", ya que ésta permite unir la simulación realizada para la parte del semicírculo con la simulación correspondiente a la línea de difusión. Entonces, utilizando esta instrucción la gráfica de simulación abarca tanto al semicírculo como la línea típica de difusión. Su funcionamiento consiste en abstraer al elemento W de la

parte de la línea recta y considerarlo para la simulación del semicírculo, con lo cual, el circuito equivalente resultante relaciona a los datos experimentales.

## CAPITULO 4

### TECNICA EXPERIMENTAL

#### 4.1 Determinación de las condiciones experimentales.

El presente estudio se llevó a cabo por medio de pruebas de tipo electroquímico en el laboratorio dividiéndose en 3 etapas, que comprendieron diferentes condiciones de trabajo, pero enfocadas al sistema acero de refuerzo en concreto.

Para tener validez en el estudio de corrosión, en cada prueba se diseñó un sistema en donde los elementos que lo constituían formaban una celda electroquímica.

**Prueba 1.** En el desarrollo de esta prueba se utilizó una varilla corrugada de acero comercial proveniente de la ciudad de Mérida, Yucatán; la cual es utilizada para la construcción civil en esa entidad.

La varilla de acero comercial en condiciones de llegada (sin tratamiento superficial) y en un área bien definida, es sumergida en una solución de hidróxido de calcio  $\{[Ca(OH)_2]=5 \cdot 10^{-3} \text{ M.}\}$ , con el objeto de simular químicamente al concreto que, en condiciones reales tiene un pH cercano a 12.5.

La disposición final de la celda fué a partir de un vaso de precipitados de 300 ml. de capacidad cubierto con un tapón de hule con entrada para varios electrodos (Figura 4.1). Esta celda se llenó hasta un volúmen de 2/3 partes con la solución antes mencionada (200 ml. aproximadamente). Se empleó un sistema de 3 electrodos, donde el electrodo de trabajo era la varilla de acero, el electrodo de referencia el de calomelanos saturado (E.C.S.) y los auxiliares de grafito (se utilizaron 2 electrodos auxiliares para asegurar la presencia de un campo eléctrico uniforme).

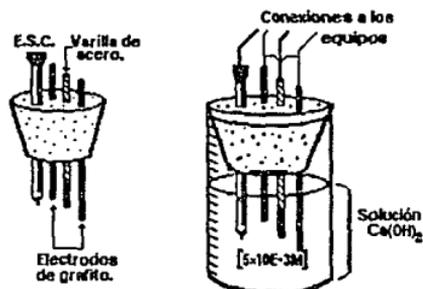


Figura 4.1 Disposición final de la celda para montaje de 3 electrodos utilizada en la medición de potencial de corrosión y de la técnica EIS.

Debido a que se estudió el efecto de los iones cloruro a partir de soluciones de NaCl a diferentes concentraciones, se preparó una solución de este compuesto a una concentración  $1.10E-3$  M, con la cual se hicieron adiciones (mediante alícuotas) al sistema de simulación química del concreto. Las adiciones fueron proporcionales de manera que se tuvieran relaciones de concentraciones  $(OH^-) \cdot (Cl^-)$  en menor, mayor e igual medida de uno con respecto al otro, siendo así, la variable de cambio en el sistema la adición de iones cloruro en el proceso de corrosión de la varilla de acero en la celda electroquímica formada en esta prueba.

**Prueba 2.** Para esta prueba se trabajó con un electrodo de referencia compuesto de una barra de titanio rodeada de una capa de óxidos cerámicos. Este fué fabricado en la industria americana conocida con el nombre de ELGARD (proporcionado a la Universidad por medio del CINVESTAV, Unidad Mérida).

A través de un análisis semicuantitativo, usando dispersión de energías, via S.E.M. (Microscopía electrónica de barrido) se pudo obtener la información siguiente de dichos electrodos:

Composición química del alma del electrodo:

Resultados analíticos

Elemento	% Peso	% Atómico	Intensidad neta
Ti	98.99	99.71	330.59
Ru	0.16	0.08	0.44
Pt	0.85	0.21	0.31

Composición química de la superficie del electrodo:

Resultados analíticos

Elemento	% Peso	% Atómico	Intensidad neta
Ti	0.57	2.19	5.33
Ru	0.60	1.09	2.40
Ta	36.05	36.62	101.03
Ir	62.77	60.20	83.20

El electrodo de referencia E.R.T. (Ti/óxidos cerámicos) en condiciones de llegada (sin ningún tratamiento superficial) con un área definida de trabajo, es sumergido en una solución de hidróxido de calcio ( $[\text{Ca}(\text{OH})_2]=5 \cdot 10^{-3}$  M.) con el objeto de simular químicamente al concreto, (en donde será embebido ó integrado el electrodo de referencia en condiciones reales) ya que el concreto es una estructura sólida donde el pH es cercano a 12.5.

La construcción de la celda en esta prueba fué a partir de un vaso de precipitados de la misma disposición que en la prueba 1. De igual modo se empleó un sistema de 3 electrodos en donde se tuvo que el electrodo de trabajo era la barra de titanio recubierta de una capa de óxidos cerámicos, el electrodo de referencia siguió siendo el de Calomelanos (E.C.S.) y el electrodo auxiliar consistió de un cilindro de acero inoxidable que cubría totalmente las áreas de interés de los otros 2 electrodos,

estableciendo así un campo eléctrico uniforme en toda la frontera de trabajo (figura 4.2).

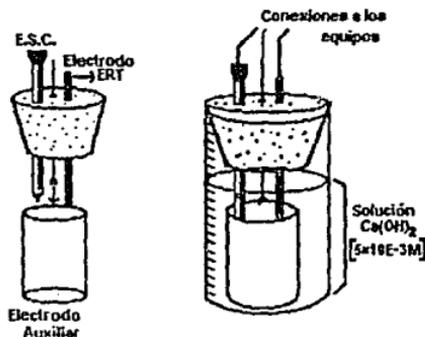


Figura 4.2 Construcción final de la celda para montaje de 3 electrodos utilizada en la medición de potencial de corrosión y EIS de la prueba 2.

Debido a que se verificó el uso como electrodo de referencia de Ti/óxidos cerámicos en el concreto sólido, se estudió el efecto por cambios en el ambiente que lo rodean al efectuar adiciones de iones cloruro al sistema de simulación química del concreto. Las adiciones fueron proporcionales, en la misma relación de concentraciones  $(OH^-)-(Cl^-)$  que se realizaron en la prueba 1 y con la misma solución de NaCl  $[1 \cdot 10E-3 M]$  utilizada anteriormente. Siendo la misma variable de cambio que en la prueba anterior.

**Prueba 3.** En esta última serie de experiencias utilizamos la estructura real del concreto reforzado (requerido para la construcción civil de una entidad), al trabajar con redondos de concreto proporcionados por el grupo de corrosión C.I.N.V.E.S.T.A.V., Unidad, Mérida.

La probeta en condiciones de llegada, se encontraba bajo estructura sólida, con la disposición final de una celda de 3 electrodos, que consiste en:

Un electrodo de trabajo (varilla comugada de acero comercial) cuya superficie embebida (con área definida) no tenía recubrimiento alguno, el electrodo de referencia (E.R.T.) se encontraba integrado a la estructura sólida de concreto a una distancia "l" de la varilla; por último el electrodo auxiliar lo formaron una lámina de aluminio junto con un polímero conductor que cubría totalmente la probeta, al formar una figura cilíndrica sostenida por una abrazadera (Figura 4.3).

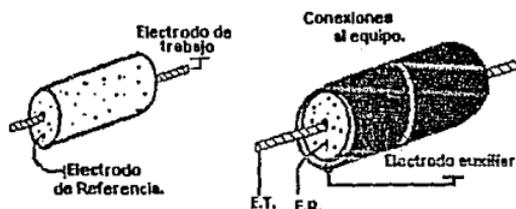


Figura 4.3 Probeta de concreto reforzado con montaje de 3 electrodos utilizada en la medición del potencial de corrosión y EIS en la prueba 3.

Debido a que el trabajo consistió en el estudio de corrosión de la varilla de acero de refuerzo en concreto, se observó el efecto de ésta por cambios en el ambiente que rodeaba a la probeta bajo diferentes condiciones de humedad relativa. Las exposiciones fueron a humedad ambiente en esa fecha (México D.F. 6 de Sept. 1993) y la segunda exposición realizada se llevó a cabo a una humedad relativa del 100% en un tiempo de 20 días continuos. Siendo la humedad la variable de cambio para la última prueba.

Las 3 diferentes pruebas para la obtención de diagramas experimentales de impedancia, se realizaron con un analizador digital de respuesta de frecuencia



Amplitud de la señal excitadora: ésta debe ser pequeña para que la perturbación al sistema sea mínima, pero lo suficientemente grande para que la respuesta sea captada por la sensibilidad del equipo. En este estudio se utilizó una amplitud de 10 mV., ya que a menores amplitudes existía una dispersión en los resultados al igual que un alargamiento excesivo del tiempo de prueba. Las amplitudes mayores en algunas pruebas no tenían una buena definición en los diagramas obtenidos por lo que hubiesemos tenido un error experimental al trabajar con diferentes tipos de amplitudes en cada experiencia.

Intervalo de frecuencias de barrido: debido a que cada sistema tiene una respuesta lógica en un determinado intervalo de frecuencias, además de que nuestro equipo reportaba una descalibración[19] a frecuencias mayores que 5 KHz. y menores a 10 mHz, necesitamos un intervalo adecuado de este parámetro para el sistema de concreto reforzado. Se eligió 100 mHz como límite de barrido a baja frecuencia, porque se presentaron distorsiones a frecuencias menores cuya interpretación es muy complicada además de que el tiempo que se tomaría en cada lectura es considerable por debajo de esta cifra.

Y como límite a alta frecuencia se encontró que hasta 5 KHz (no superiores a este valor) los diagramas no presentarían errores de consideración en cada prueba experimental.

Resistencia externa de referencia: es la resistencia a través de la cual el equipo mide la respuesta de corriente obtenida, por lo tanto ésta debe ser del orden de las resistencias involucradas en el proceso en estudio. Para las pruebas en solución acuosa se encontró que la más adecuada era de 10000  $\Omega$ . En cuanto a la estructura sólida de concreto tuvimos que la resistencia mas alta del equipo era la única con la cual se podría analizar este sistema, que consistió de 100,000  $\Omega$ . Otra resistencia impuesta en el equipo hubiese ocasionado distorsiones en los diagramas obtenidos en la técnica de impedancia electroquímica (E.I.S.).

#### **4.2 Experimentación.**

Una vez que se determinaron las condiciones de trabajo se realizaron los experimentos de cada prueba. Aún y cuando cada prueba tenía diferentes elementos en la celda electroquímica formada, el procedimiento experimental llevado a cabo en cada una fué el mismo.

##### **Procedimiento.**

1. Diseño y montaje de la celda electroquímica según la prueba a realizar con las condiciones necesarias para establecer la variable de cambio en cada una (ya explicada en el punto anterior detalladamente).

2. Medición del potencial de reposo (ó de corrosión) con respecto a un electrodo de referencia (característico de cada prueba) utilizando un multímetro.

Las conexiones eléctricas realizádas para la medición fueron:

El electrodo de trabajo de la celda correspondiente se conectó al polo negativo del multímetro (de color negro) y el electrodo de referencia al positivo del mismo (color rojo).

3. Conectar los 3 electrodos de la celda a estudiar (trabajo, referencia y auxiliar) a la interfase del equipo E.I.S.

4. Introducir las condiciones experimentales necesarias al equipo de impedancia, las cuales se han encontrado previamente (considerando también el parámetro de potencial de corrosión, que debe ser medido para completar la secuencia de alimentación de condiciones experimentales).

5. Introducir los datos requeridos por la computadora como son: nombre del archivo, área de contacto del electrodo de trabajo en el electrolito y la resistencia externa de referencia; para el control de los resultados rescatados por ésta.

6. Dar comienzo a la técnica E.I.S. en el sistema correspondiente, al mismo tiempo que se da comienzo a la secuencia de captura de datos suministrados y almacenados a través de la computadora.

7. Al finalizar la secuencia de captura de datos se desconecta el sistema de estudio (celda correspondiente según la prueba) dejando estabilizarlo durante un periodo mínimo de 15 minutos.

8. Para finalizar la técnica experimental se lleva a cabo una segunda medición del potencial de corrosión de la misma manera que se describió en el punto 2 de este procedimiento

## CAPITULO 5

### RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Es importante mencionar, que las tres representaciones de la respuesta de frecuencia que podemos obtener en esta técnica tienen diferente sensibilidad de acuerdo a los fenómenos que ocurren en una interfase electroquímica. A través de varias experiencias que se reportan del sistema acero/concreto, el diagrama de Nyquist es la representación más sensible de los tres al seguir con mayor detalle la variación de los parámetros involucrados; y así con menor sensibilidad se encuentran las otras dos representaciones (Diagrama de Bode y Diagrama de fase); pero sin descartar estas también podríamos realizar un análisis de acuerdo a su respuesta. Sin embargo, en éste trabajo todos los resultados se presentarán haciendo uso del diagrama de Nyquist.

Debido a que ni las más bajas frecuencias suministradas en el equipo pueden ser suficientes para definir completamente los diagramas de impedancia de nuestro sistema de estudio, además de ser muy lentas las respuestas obtenidas de éstas frecuencias (10 mHz), se obtuvieron diagramas que nos marcaron una tendencia para que se recurriera a su extrapolación para la definición del mismo.

Con el objeto de conocer el tipo de circuito equivalente que tenemos en cada respuesta de la técnica a cada sistema, además de su tendencia general se utilizó un programa de simulación propuesto por Bernard A. Boukamp[20] y [21].

Como una verificación adicional a la veracidad de este paquete se resolvió gráfica y analíticamente el circuito, calculando los parámetros del mismo de cada sistema de estudio, y reportando el % de error en función del barrido de frecuencias en cada simulación realizada.

La parte experimental de este trabajo como ya se ha mencionado se dividió en tres sistemas, por lo que los resultados serán presentados de acuerdo a la secuencia descrita a continuación:

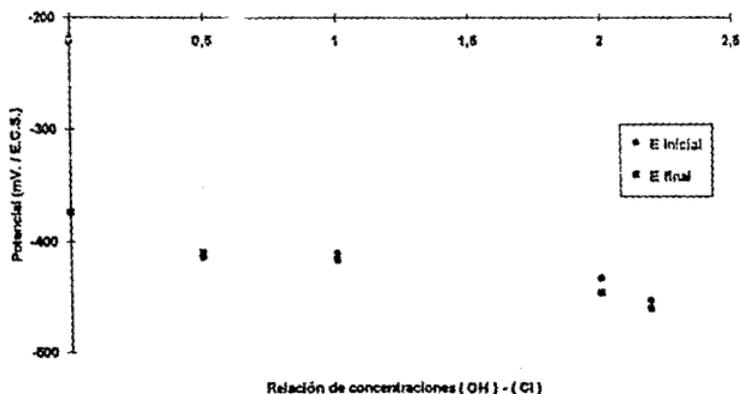
- (a) Variación del potencial de reposo respecto al cambio de variable que se realizó en cada sistema.
- (b) Representación propia de los diagramas de Nyquist suministrados por la técnica E.I.S.
- (c) Gráficas de simulación realizadas para los diagramas de Nyquist obtenidos en cada sistema (con ayuda del paquete de simulación ya propuesto).
- (d) Gráficas de errores en función de la frecuencia para cada simulación realizada.
- (e) Tablas de valores de cada prueba, según todos los parámetros de importancia involucrados en cada prueba.

### 5.1 Prueba 1. Simulación Química del concreto.

La simulación química de nuestro sistema fué realizada mediante una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{pH}=12.5$ ), en donde la variable de cambio fué la adición de los iones  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$ ) al sistema.

- (a) Variación del potencial de reposo respecto a la adición de iones  $\text{Cl}^-$ .

Figura 5.1 Relación de concentraciones  $(\text{OH}^-)-(\text{Cl}^-)$  vs. Potencial (mv/E.C.S.) considerando las conexiones eléctricas descritas en la técnica experimental.



(b) Gráficas de acuerdo a la respuesta de la técnica E.I.S.

Figura 5.1.1.1 Varilla de acero en solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (pH=12.5)

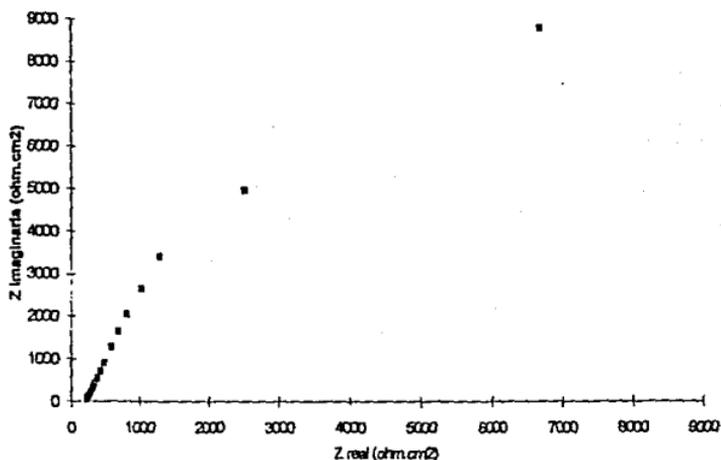


Figura 5.1.1.2 Relación de concentraciones  $(\text{OH}^-)-(\text{Cl}^-)$  2:1, en la solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mediante la adición de NaCl.

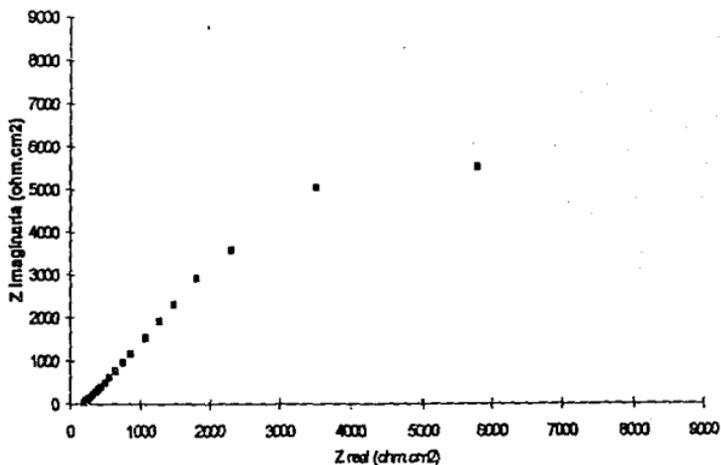


Figura 5.1.1.3 Relación de concentraciones  $(OH^-)-(Cl^-)$  1:1, en la solución de  $Ca(OH)_2$  mediante la adición de NaCl.

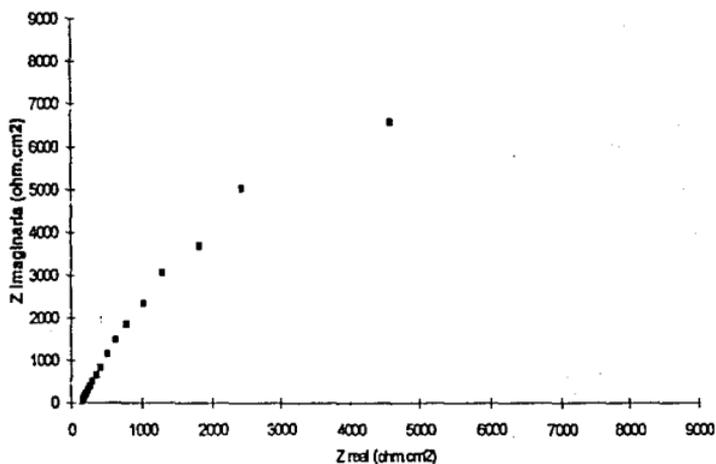
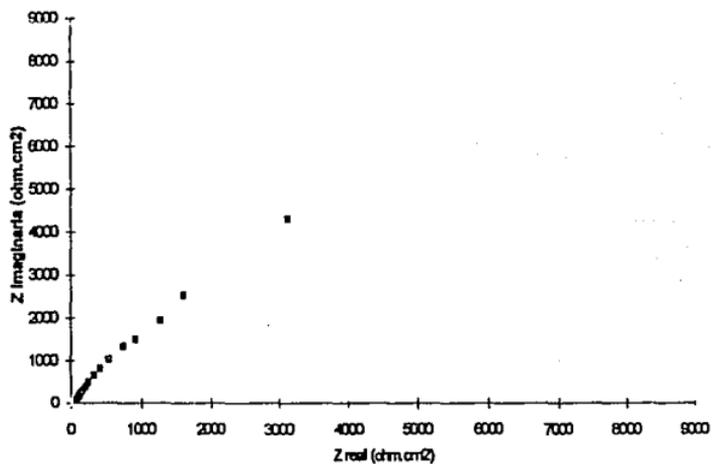
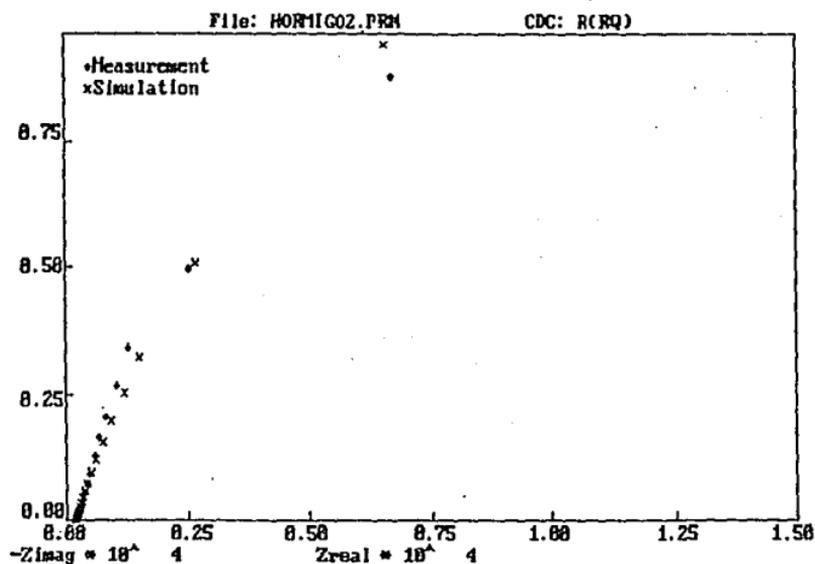
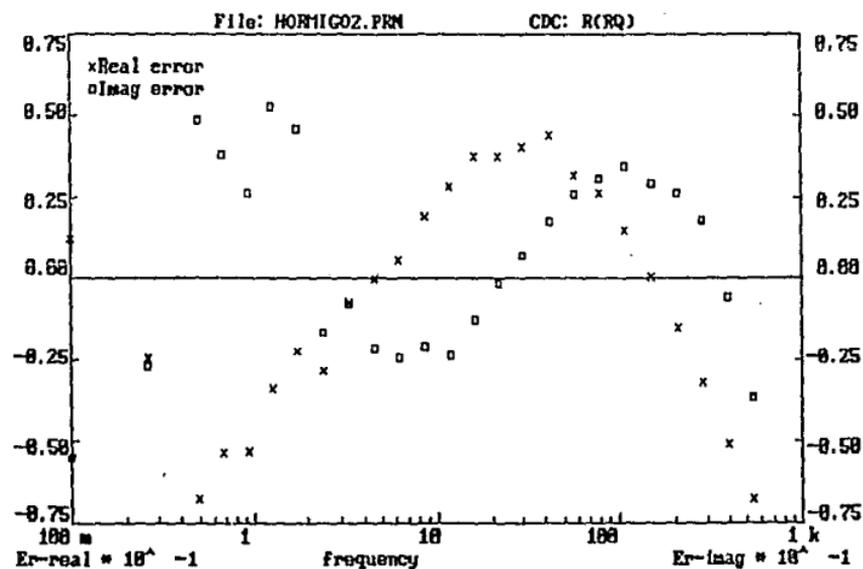


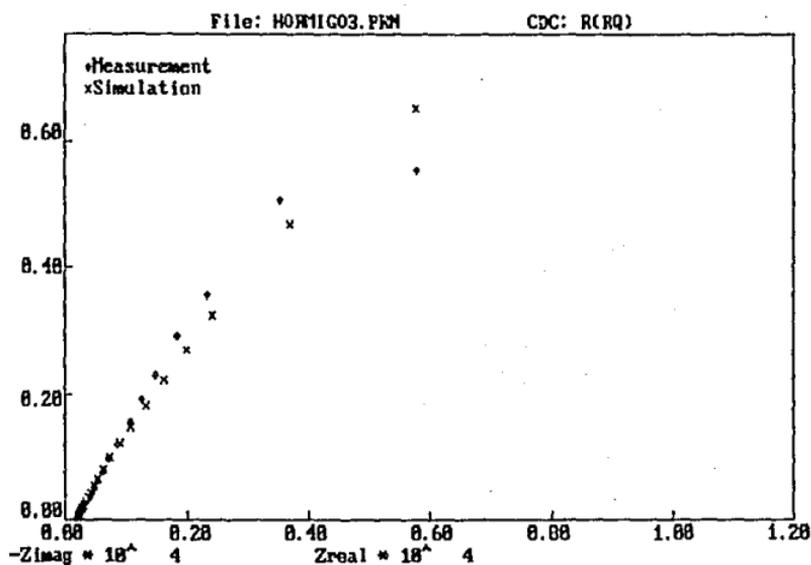
Figura 5.1.1.4 Relación de concentraciones  $(OH^-)-(Cl^-)$  1:2, en la solución de  $Ca(OH)_2$  mediante la adición de NaCl.



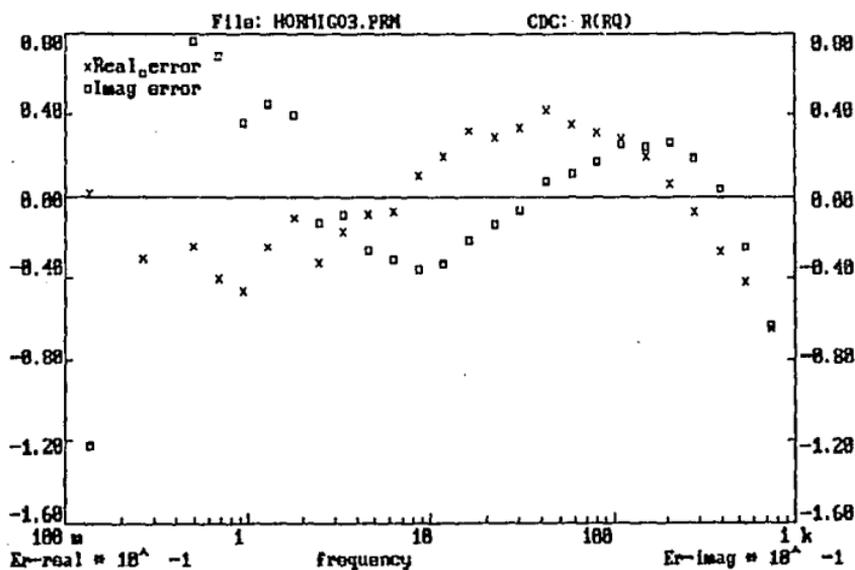


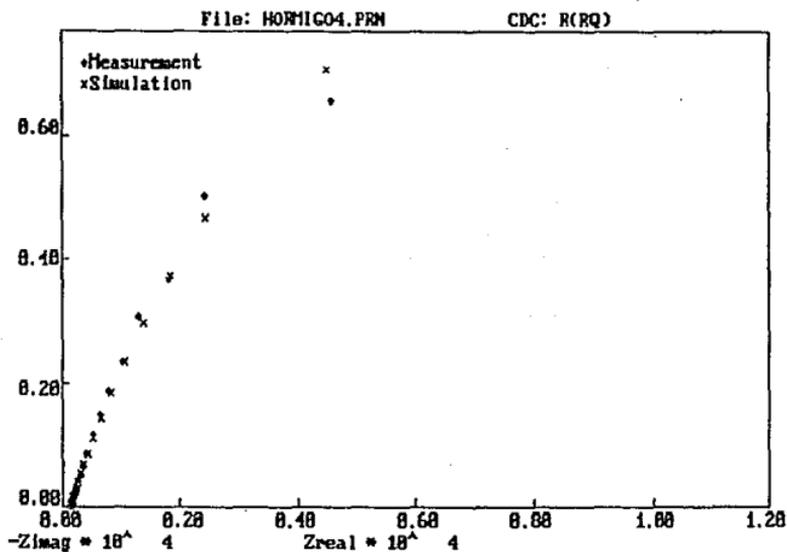
(c) y (d) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la figura 5.1.1.1.



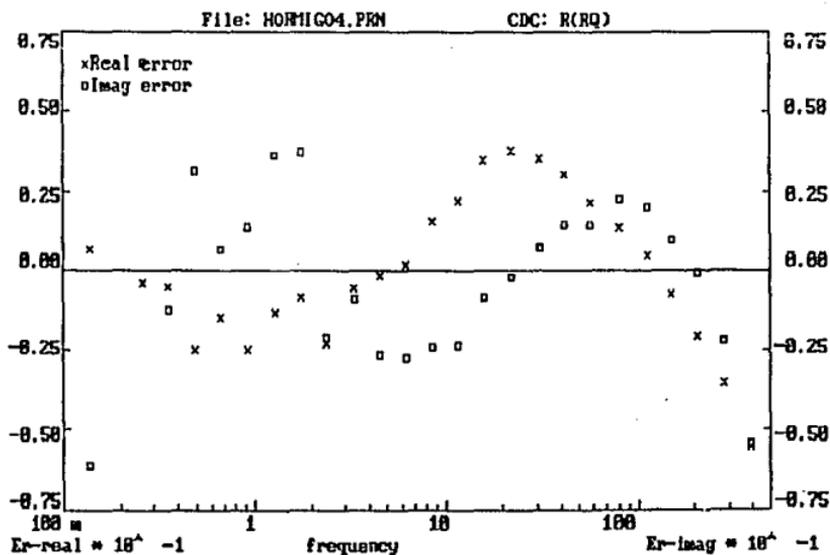


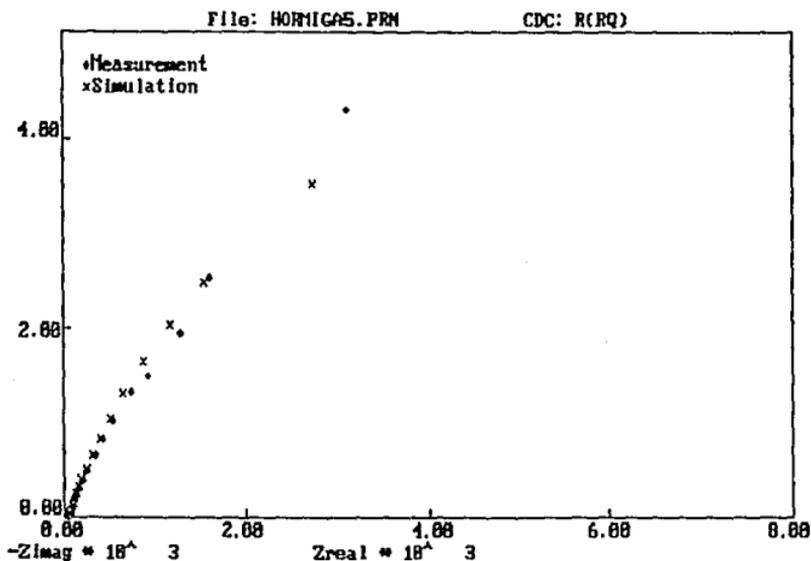
Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la figura 5.1.1.2.



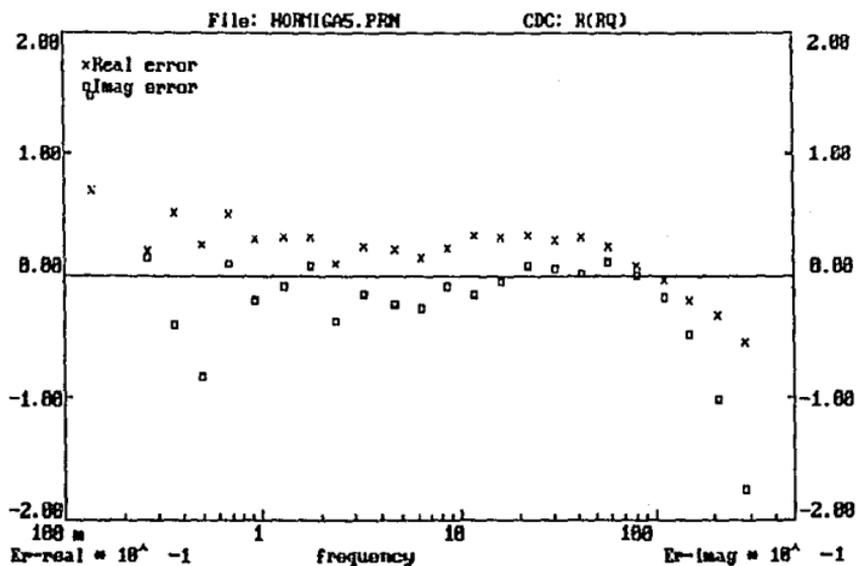


Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la figura 5.1.1.3.





Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la figura 5.1.1.4.



(e) Tabla 5.1. Parámetros involucrados en la prueba 1.

Relación (OH) <sup>-</sup> :(Cl) en el sistema.	Potencial Inicial (mV/E.C.S.)	Circuito equivalente.	Valores Experimentales.	Valores de la simulación
Sin adición	-374	R(RC)	RQ=1.8740E+2	RQ=1.9637E+2
			Rt=3.6651E+4	Rt=3.7647E+4
			Cdl=1.1411E-4	Cdl=1.1438E-4
Relación 2:1	-414	R(RC)	RQ=1.9146E+2	RQ=1.9249E+2
			Rt=3.5532E+4	Rt=3.6218E+4
			Cdl=1.1021E-4	Cdl=1.1178E-4
Relación 1:1	-410	R(RC)	RQ=1.2880E+2	RQ=1.2994E+2
			Rt=3.1417E+4	Rt=3.1622E+4
			Cdl=1.0965E-4	Cdl=1.1004E-4
Relación 1:2	-433	R(RC)	RQ=4.1548E+1	RQ=4.0293E+1
			Ri=1.3432E+4	Rt=1.3397E+4
			Cdl=1.0414E-4	Cdl=1.0163E-4
Relación 1:2.19	-453	R(RC)	RQ=3.4835E+1	RQ=3.4450E+1
			Rt=9.2975E+3	Rt=9.3043E+3
			Cdl=1.0316E-4	Cdl=1.0050E-4

Observación: Consideramos en esta prueba una adición más en la relación de iones (OH)<sup>-</sup>-(Cl) para establecer una tendencia lógica en los resultados obtenidos al encontrar una variación de parámetros en cada experiencia con un mismo circuito equivalente (R(RC)) el cual interpretaremos en la discusión de resultados.

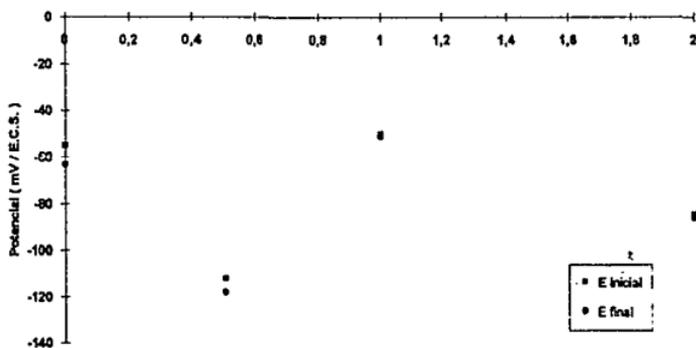
**Prueba 2. Estudio del electrodo de referencia Ti/Oxidos cerámicos (E.R.T.) utilizado en las probetas de concreto reforzado.**

El electrodo de referencia utilizado en los redondos de concreto fué sometido a un estudio de E.I.S. para saber la respuesta de éste en el medio expuesto; llevándose a cabo en una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{pH}=12.5$ ) que simula químicamente al concreto, y en donde se varió el potencial de corrosión mediante la adición de iones  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$ ) al sistema.

(a) Variación del potencial de corrosión respecto a la adición de iones  $\text{Cl}^-$ .

Figura 5.2 Relación de concentraciones  $(\text{OH}^-)-(\text{Cl}^-)$  vs. Potencial (mV/E.C.S.).

Las conexiones eléctricas realizadas fueron de acuerdo a la técnica experimental, donde el electrodo de trabajo se conectó al polo negativo del multimetro (color negro), y el electrodo de referencia al positivo del mismo (color rojo). Resultando más negativo el electrodo E.R.T. que el de calomelanos al obtener una diferencia de potencial positiva en la medición; por lo que se tiene un factor de  $-55$  mV, el cual servirá para tener los potenciales del E.R.T. referidos a una fuente común como el calomelanos E.C.S.



Relación de concentraciones  $(\text{OH}^-) - (\text{Cl}^-)$

(b) Gráficas de acuerdo a la respuesta de la técnica E.I.S.

Figura 5.2.1.1 Electrodo de Ti/óxidos cerámicos utilizado como electrodo de trabajo en una solución  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (pH=12.5).

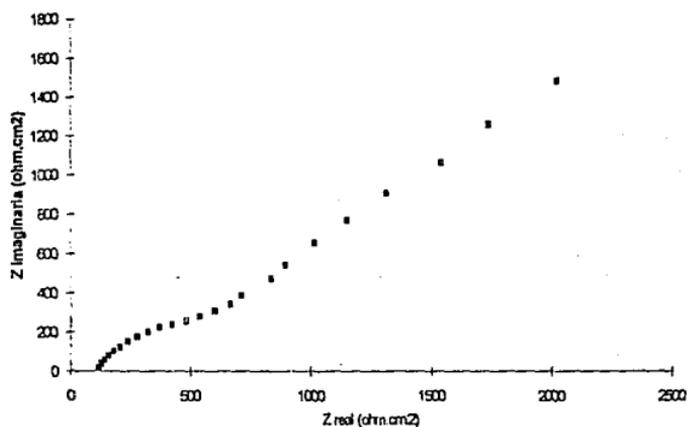


Figura 5.2.1.2 Electrodo Ti/óxidos cerámicos en una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con adición de NaCl, teniendo una relación de concentraciones  $(\text{OH}^-)-(\text{Cl}^-)$ , 2:1.

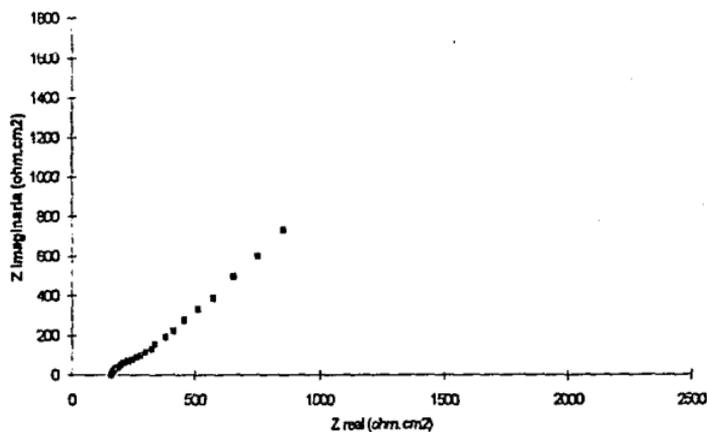


Figura 5.2.1.3 Electrodo Ti/óxidos cerámicos en una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con adición de  $\text{NaCl}$ , teniendo una relación de concentraciones  $(\text{OH}^-)-(\text{Cl}^-)$ , 1:1.

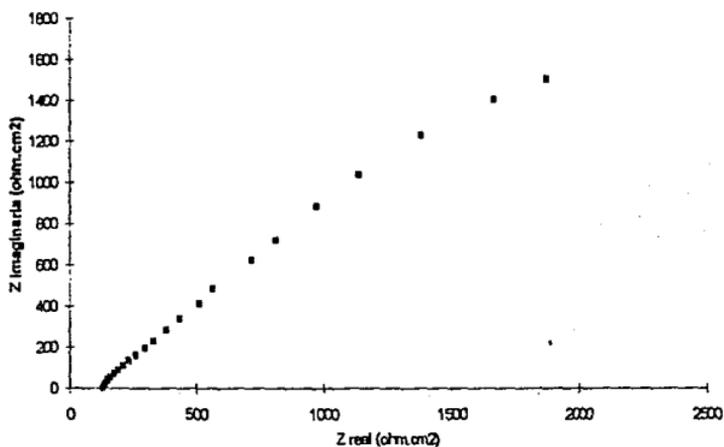
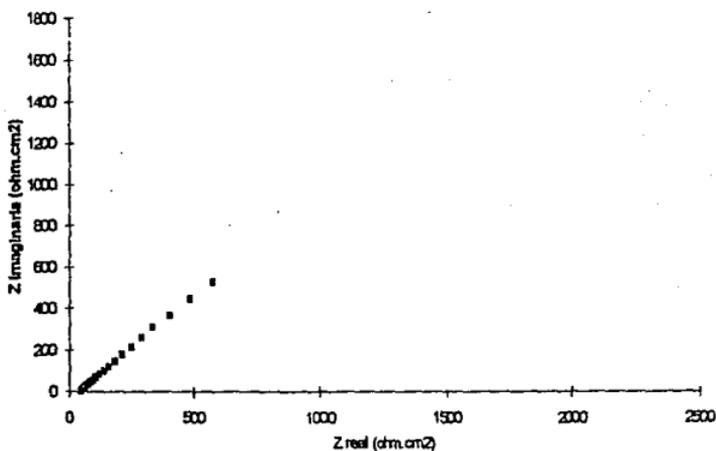
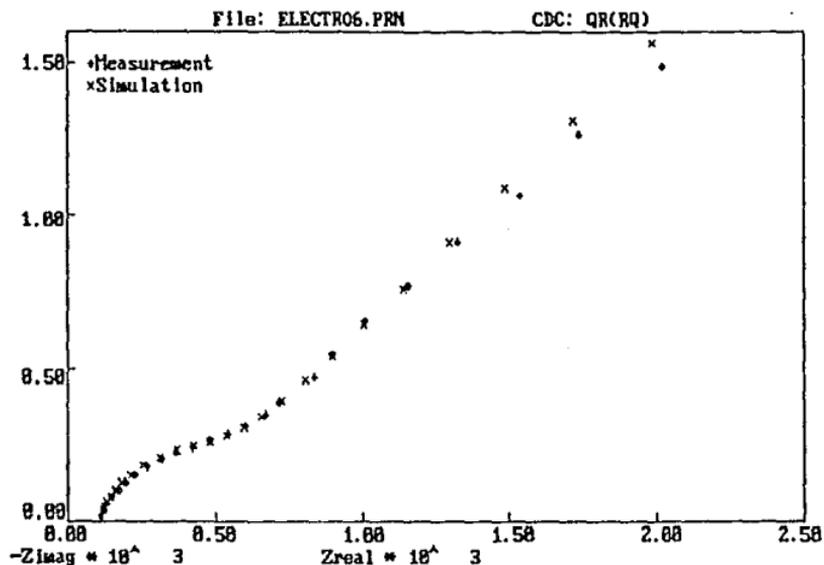
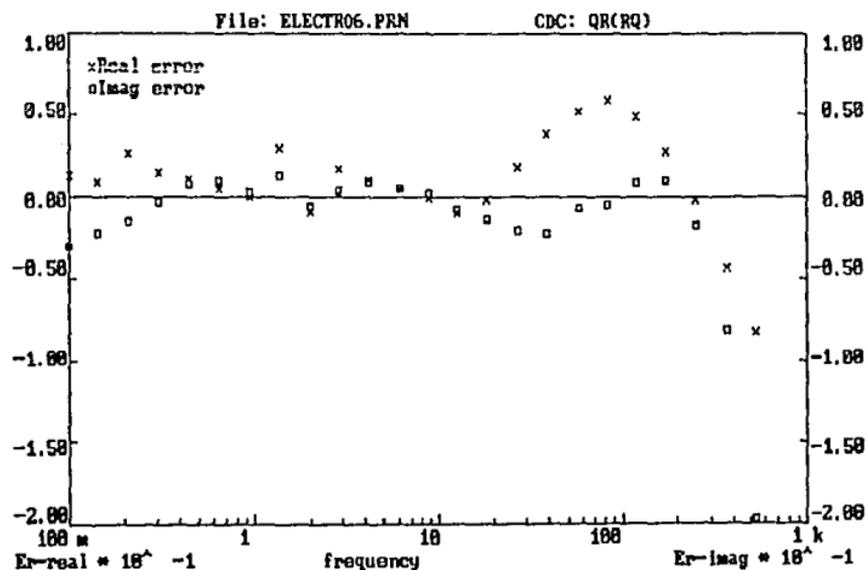


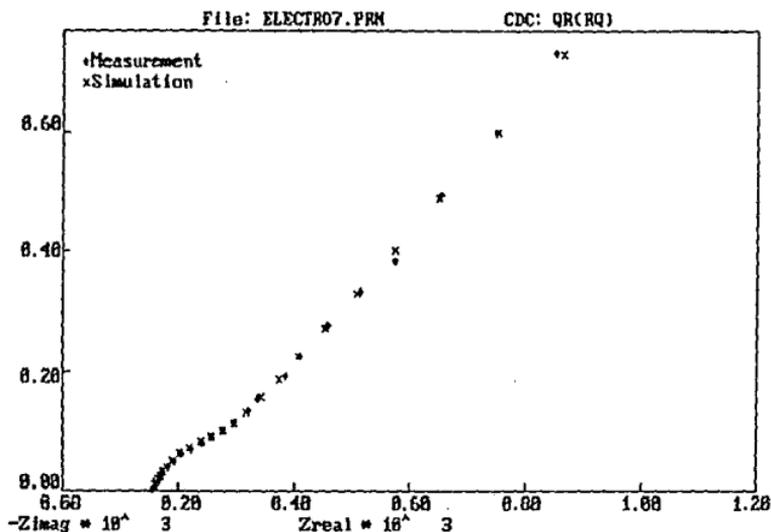
Figura 5.2.1.4 Electrodo Ti/óxidos cerámicos en una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con adición de  $\text{NaCl}$ , teniendo una relación de concentraciones  $(\text{OH}^-)-(\text{Cl}^-)$ , 1:2.



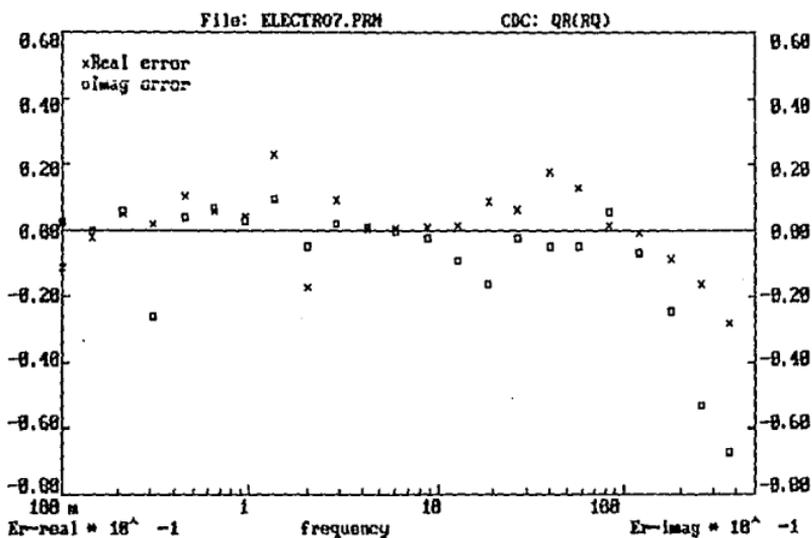


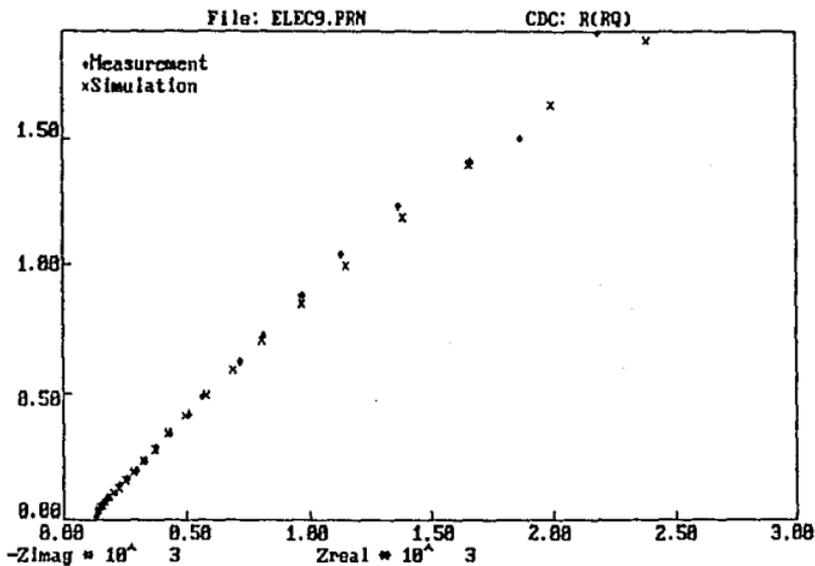
(c) y (d) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la Figura 5.2.1.1



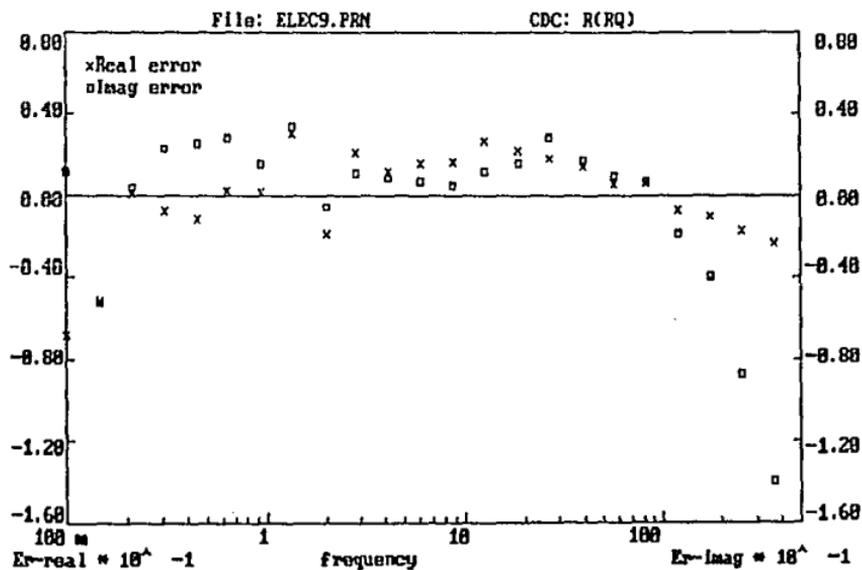


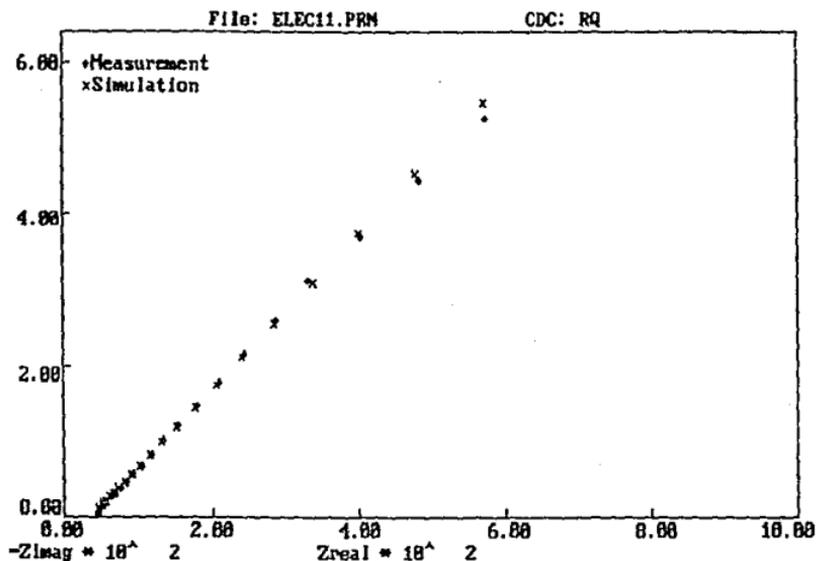
Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la Figura 5.2.1.2



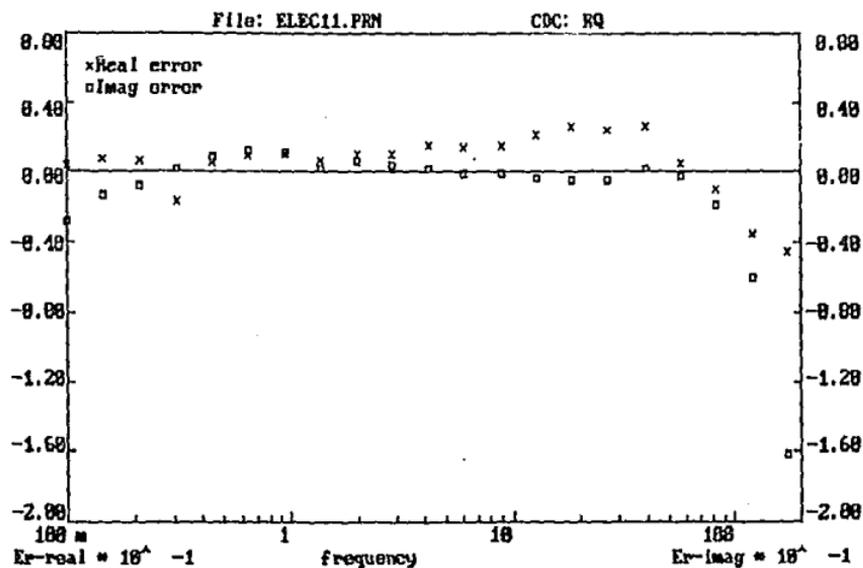


Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la Figura 5.2.1.3





Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la Figura 5.2.1.4



(e) Tabla 5.2. Parámetros involucrados en la prueba 2.

Relación (OH):(Cl) en el sistema.	Potencial Inicial (mV/E.C.S.)	Circuito equivalente	Valores experimentales	Valores de la simulación.
Sin adición	-55	R(C(C((R(W))))	RQ=1.0274E+2	RQ=9.2078E+1
			Cp=1.0E-8	Cp=1.0E-8
			Cdl=4.5348E-5	Cdl=4.6669E-5
			Rt=2.5511E+2	Rt=2.5629E+2
			W=5.5163E-4	W=5.5360E-4
Relación 2:1	-112	R(C(C((R(W))))	RQ=1.5410E+2	RQ=1.4984E+2
			Cp=1.0E-8	Cp=1.0E-8
			Cdl=1.8333E-4	Cdl=1.8344E-4
			Rt=5.9399E+1	Rt=5.9505E+1
			W=1.2997E-3	W=1.3045E-3
Relación 1:1	-50	R(C(C((R(W))))	RQ=1.2481E+2	RQ=1.2200E+2
			Cp=1.0E-8	Cp=1.0E-8
			Cdl=1.3134E-4	Cdl=1.3201E-4
			Rt=8.0934E+2	Rt=8.1176E+2
			W=4.0753E-4	W=4.1296E-4
Relación 1:2	-84.51	R(W)	RQ=4.3305E+1	RQ=3.5227E+1
			W=1.6471E-3	W=1.6529E-3

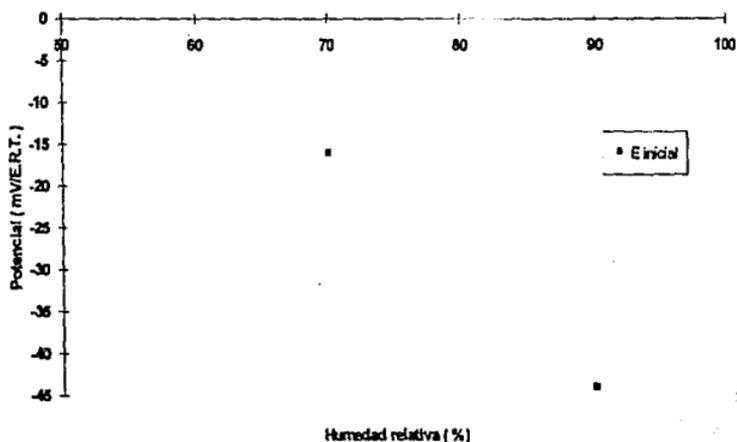
Observación: Los valores de los parámetros tanto experimentales como de simulación son reportados por unidad de área en  $\text{cm}^2$  (área de exposición del electrodo de trabajo).

5.3 Prueba 3. Estudio de la varilla integrada (o embebida) en la probeta cilíndrica de concreto bajo condiciones de humedad.

El estudio de impedancia electroquímica en un cilindro de concreto se realizó en 2 diferentes condiciones de humedad relativa (condiciones descritas en la técnica experimental).

(a) Variación del potencial de reposo respecto a la humedad expuesta al sistema.

Figura 5.3 Humedad relativa media en el instante de la experimentación vs. Potencial (mV/E.R.T.). Las conexiones eléctricas fueron de acuerdo a las descritas en la técnica experimental. En esta prueba, tenemos que la diferencia de potencial es positiva en las mediciones, lo que nos establece que la varilla es más negativa que el electrodo E.R.T. Por ende los resultados referidos al E.R.T. son negativos. Y si deseamos referir los potenciales al electrodo  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  (referencia reportada en cualquier Norma), necesitamos sumar algebraicamente los factores de -55 mV. y -94 mV. que corresponden a la equivalencia con el E.C.S. y  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  respectivamente.



(b) Gráficas de acuerdo a la respuesta de la técnica E.I.S.

Figura 5.3.1.1 Probeta de concreto reforzado con electrodo de referencia E.R.T. integrado en el sistema, expuesta a humedad relativa del 70%.

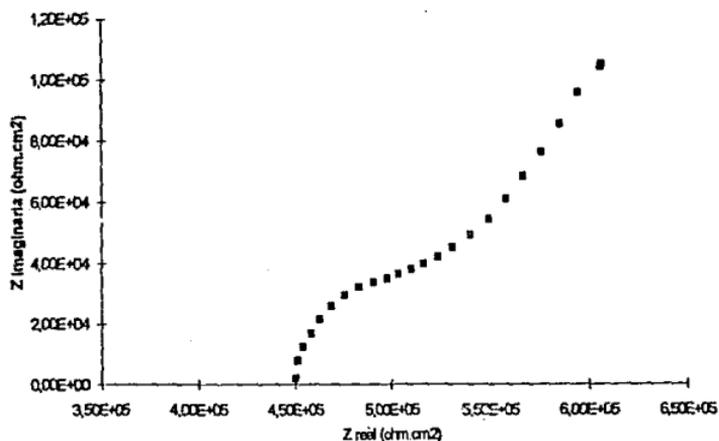
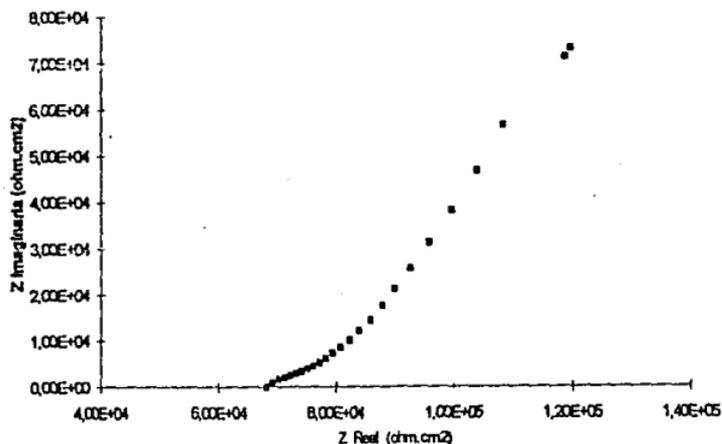
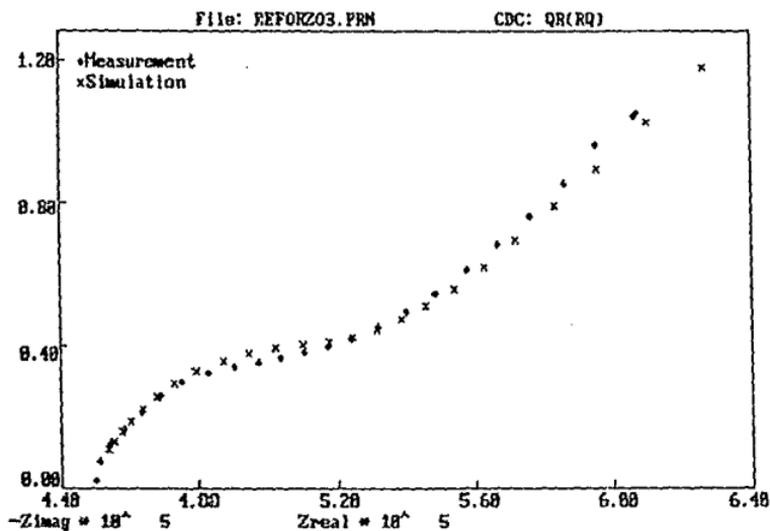
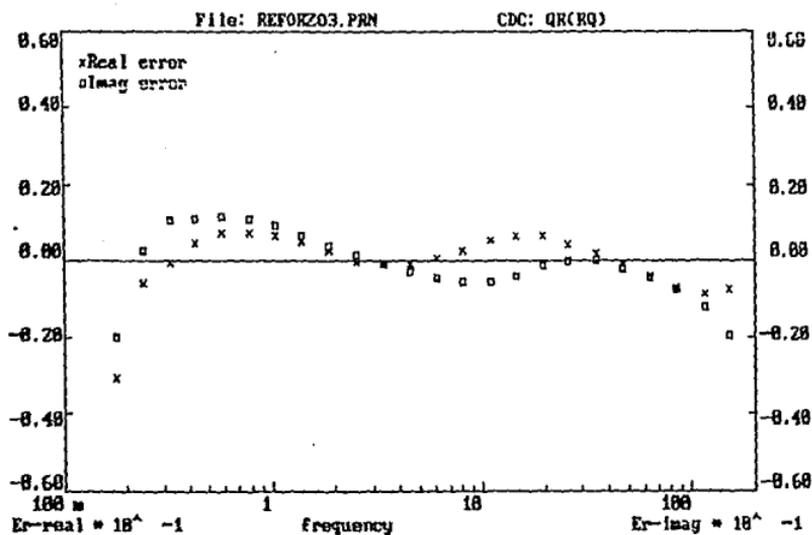


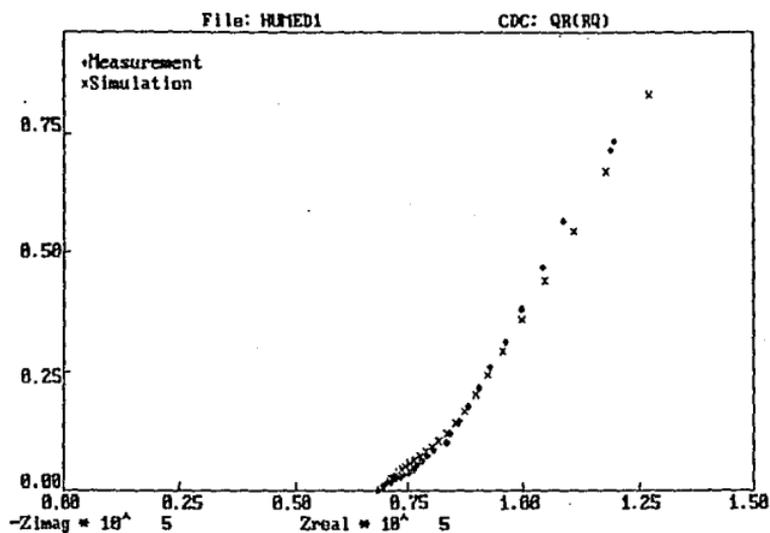
Figura 5.3.1.2 Probeta de concreto reforzado con electrodo de referencia E.R.T. integrado en el sistema, expuesta a humedad relativa del 90%.



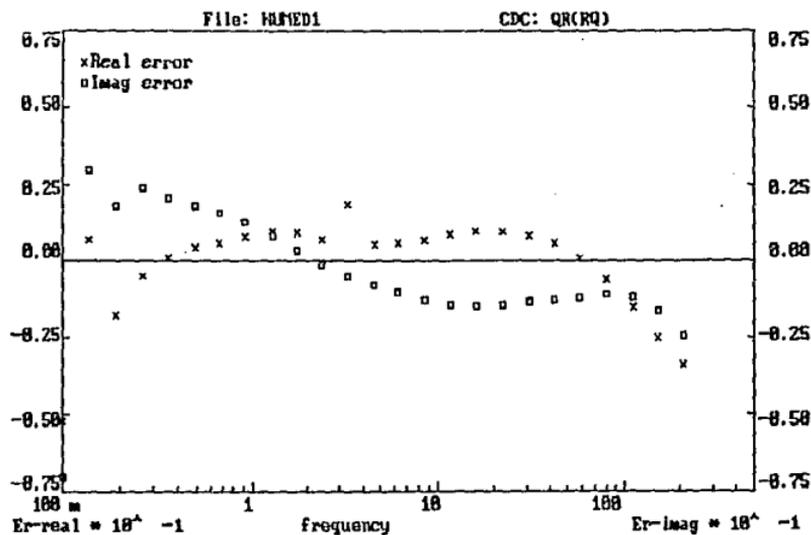


(c) y (d) Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la Figura 5.3.1.1





Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de errores en función de frecuencias de la Figura 5.3.1.2



(e) Tabla 5.3. Parámetros involucrados en la prueba 3.

Humedad Relativa.	Potencial inicial (mV T/RuO <sub>2</sub> ).	Circuito equivalente.	Valores Experimentales.	Valores de la simulación.
70%	-18	R(C(R(W)))	RQ=4.4400E+5	RQ=4.4628E+5
			Cp=1.0E-7	Cp=1.0E-7
			Cdl=4.9787E-7	Cdl=4.7126E-7
			Rt=5.8876E+4	Rt=5.9039E+4
			W=5.5745E-6	W=5.6178E-6
90%	-44.5	R(C(R(W)))	RQ=6.7229E+4	RQ=6.8825E+4
			Cp=5.0E-8	Cp=5.0E-8
			Cdl=4.9612E-6	Cdl=4.4075E-6
			Rt=2.1834E+4	Rt=2.111E+4
			W=1.7045E-5	W=1.7268E-5

Observación: Los valores de los parámetros tanto experimentales como de simulación son reportados por unidad de área en cm<sup>2</sup> (área de exposición del electrodo de trabajo).

## CAPITULO 6

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

A partir de las mediciones de potencial, respuesta de la técnica E.I.S. y los circuitos equivalentes resultantes del programa de simulación que originaron los valores de impedancia podremos establecer el análisis del estudio de corrosión del sistema acero/concreto.

#### 6.1 Prueba 1. Simulación química del concreto.

Las lecturas presentan valores referidos al electrodo de Calomelanos (E.C.S.), los cuales son sumados a un factor de corrección de -94 mV para tener la equivalencia al electrodo Cu/CuSO<sub>4</sub>; además este parámetro no muestra cambio alguno al inicio y al final de la técnica empleada (E.I.S.) al no tener variaciones de potencial considerables durante estos momentos de medición.

Los potenciales en todas las experiencias, según la norma británica para acero de refuerzo en concreto (BS 7361:Part 1:1991), señalan una factibilidad a la corrosión en un 95% al tener un potencial de superficie referido al Cu/CuSO<sub>4</sub> más negativo a -350 mV, lo que predice una corrosión macroscópica o generalizada en la estructura metálica. Por lo que en esta técnica de medición (termodinámica) no tenemos sensibilidad para la detección de una corrosión por picaduras (o microscópica) que se esperaría en la estructura metálica por los iones cloruro Cl<sup>-</sup> en solución química simulando al concreto.

Al realizar la simulación de los datos experimentales de la Prueba 1 se encontró que el circuito equivalente de ajuste en términos del código de descripción del circuito (CDC) es un R(RC) para cualquier relación OH<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> existente en el sistema, lo cual propone un modelo conocido como el de Randles donde la equivalencia física y eléctrica se muestra en la siguiente figura:

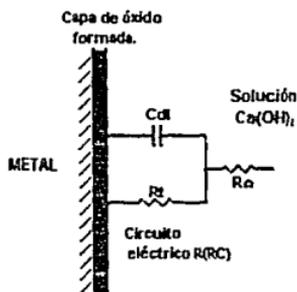


Figura 6.1 Representación física y eléctrica de la prueba<sup>1</sup>.

El sentido físico en este modelo propuesto será interpretado ayudándonos de los parámetros citados anteriormente en la Tabla 5.1. En donde sostiene 3 elementos eléctricos principales que consisten de  $R\Omega$  que representa la resistencia del electrolito o la caída óhmica entre el electrodo de referencia y el de trabajo; además conectado en serie a este elemento se tiene la combinación en paralelo del resistor  $R_t$  y del capacitor  $C_{dl}$ , representando la superficie que se corroe.

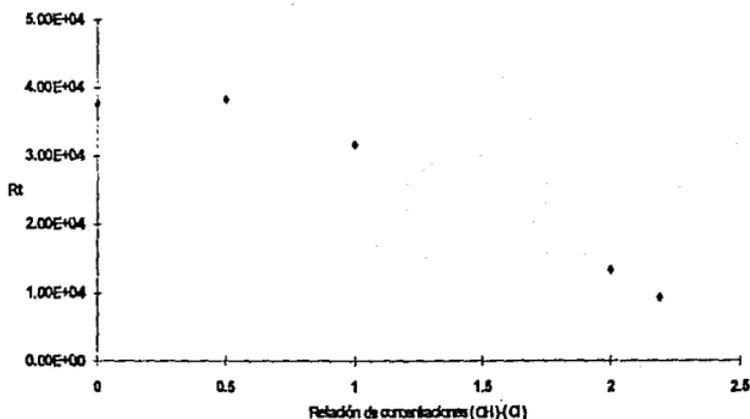
La magnitud del elemento  $R\Omega$  disminuye en cada aumento de concentración de iones  $Ca^{2+}$ , lo cual físicamente se explica a través de una disminución de la capa pasiva formada. Atribuyendo así este fenómeno al ataque realizado por los iones en la superficie. Explicando lo ya establecido mediante la siguiente expresión:

$$R\Omega = R\Omega' + R_p$$

donde el valor total de  $R\Omega$  es una suma de resistencias atribuidas a la capa pasiva ( $R_p$ ) y a la distancia del electrodo de referencia a ésta capa ( $R\Omega'$ ) donde el parámetro  $R_p$  es el que controla el valor total de  $R\Omega$  al ser directamente proporcional; es decir que cuando  $R_p$  decrece lo hará también el parámetro  $R\Omega$ .

El elemento  $R_t$  se comporta de manera análoga al parámetro  $R\Omega$ , siendo notoria esta aseveración al observar los resultados de la técnica E.I.S. cuando se

aumenta la concentración de NaCl, el diámetro del semicírculo formado disminuye (corroborándolo también en la Tabla de valores de esta prueba). Sabiendo de antemano que el diámetro de la figura es el parámetro  $R_t$  mostramos una gráfica para la tendencia de este parámetro en función de la relación existente entre los iones en solución  $OH^-/Cl^-$ :



La cual concuerda con la teoría de Stern-Geary, que sigue un proceso de corrosión controlado por activación donde establece que:

$$j_{corr} = \frac{B}{R_t}$$

El parámetro  $R_t$  es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión en la estructura. Si suponemos que la influencia de los iones cloruro representa esta velocidad podremos establecer de manera análoga a la expresión anterior que:

$$OH^- / Cl^- = \frac{B}{R_t}$$

Para el parámetro Cdl tenemos un comportamiento característico de un capacitor (suponiéndolo de placas paralelas) al cumplir con la ecuación ya existente de éste elemento eléctrico en el cual:

$$C = \frac{q}{V} = K\epsilon_0 \frac{A}{d}$$

donde K y  $\epsilon_0$  son parámetros constantes y  $A/d$  es la relación geométrica que permite explicar los cambios de magnitud en Cdl. El elemento Cdl disminuye gradualmente en magnitud (poco significativo) al aumentar la concentración de NaCl bajo la siguiente hipótesis:

Donde el área original disminuye al disolverse el metal en unas regiones, dejando picaduras activas tendiendo así a una disminución en el capacitor representado por Cdl. Este fenómeno se puede representar por medio del siguiente esquema:

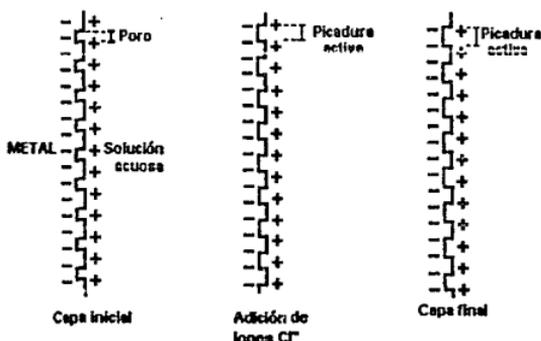


Figura. Cambio en el área debido a las picaduras activas presentes en la superficie metálica.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## **6.2 Estudio del electrodo de referencia E.R.T. (Óxidos cerámicos) utilizado en las probetas de concreto reforzado.**

Estudios paralelos realizados por C.I.N.V.E.S.T.A.V. [22] han llegado a una primera hipótesis experimental en la cual atribuyen el comportamiento lineal a frecuencias bajas de los diagramas E.I.S. obtenidos, a un comportamiento pseudo-capacitivo, con una pendiente de 73°.

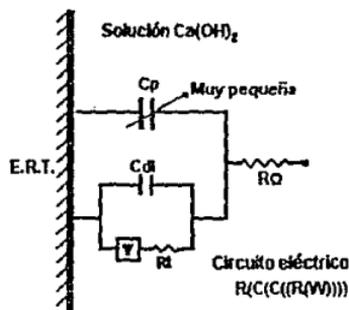
En el presente estudio si bien la forma de los diagramas coincide con los obtenidos por el CINVESTAV, Mérida, el comportamiento lineal a frecuencias bajas parece mas característico de un comportamiento difusional con una pendiente de 45° aproximadamente, atribuible a un elemento Warburg.

Uno de los principales objetivos de este trabajo radica en probar el electrodo E.R.T. en las probetas de concreto reforzado propuesto por el Dr. Alberto Sagües (University of South Florida). Su utilización como electrodo de referencia supondría un conocimiento de la respuesta en frecuencia que no interfiera con el del acero de la varilla de refuerzo.

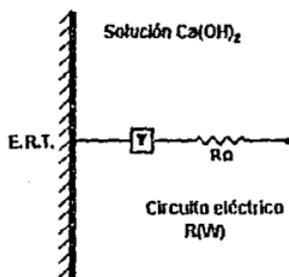
En esta prueba la diferencia de potencial entre el electrodo E.R.T. y el E.C.S. debe ser usada como factor de corrección para poder reportar en cualquier momento los resultados contra diferentes referencias.

Los potenciales en todas las experiencias de ésta prueba no mostraron desviaciones considerables de potencial con respecto al tiempo cuando empleabamos la técnica E.I.S. al obtener valores que fluctuaban en menos de 10 mV al inicio y al final de cada medición de potencial.

En la simulación correspondiente se encontró que el circuito equivalente inicial de ajuste en términos de CDC es,  $R(C(C(R(W))))$  el cual cambió cuando aumentabamos la adición en concentración de NaCl al sistema a un circuito equivalente  $R(W)$  proponiendo así un modelo estrictamente difusional en ambos casos donde la equivalencia física y eléctrica se muestra en la siguiente figura:



Modelo inicial para la Prueba 2.



Modelo en la última edición de  
 NaCl al sistema.

El primer circuito se deriva al segundo en la medida que se adiciona la variable de cambio al sistema. (Relación  $\text{OH}^-/\text{Cl}^-$ ).

En el circuito inicial tenemos el elemento  $C_p$  obtenido en el simulador y no en la respuesta E.I.S. que lo constituye una capa delgada de óxido formada debido al medio en el que se encontraba el electrodo, la cual es demasiado pequeña en magnitud física y analítica para influir significativamente en el sistema; por lo que podemos despreciar este elemento en la interpretación del sistema.

A partir de la respuesta E.I.S. y los parámetros obtenidos por el simulador es evidente el comportamiento de los elementos restantes en ambos modelos los cuales a continuación se interpretan físicamente:

El elemento  $R\Omega$  decrece al aumentar la concentración de iones cloruro, al existir una disminución de la capa pasiva formada debido al ataque de los iones en la superficie. Explicando esto de igual forma que en el punto 6.1 mediante una expresión tal que:

$$R\Omega = R\Omega' + R_p$$

donde el valor total de  $R\Omega$  es la suma de las resistencias atribuidas a la capa pasiva ( $R_p$ ) y a la distancia del electrodo de referencia a esta capa ( $R\Omega'$ ), siendo entonces el valor de  $R_p$  el que controle el valor total de  $R\Omega$  al ser directamente proporcional uno con otro.

Para los elementos donde existe una combinación en paralelo del resistor  $R_t$  y del capacitor  $C_{dl}$  se tiene una disminución de magnitud al tener menor influencia de estos en el sistema, ya que en el sistema inicial la reacción electroquímica es la suma de la resistencia a la transferencia de carga y la impedancia Warburg; y cuando aumenta la concentración en la adición de la solución de NaCl (exactamente en la relación de concentraciones  $OH^-/Cl^-$  1:2) desaparecen estos elementos para dar lugar a un control total por difusión en el sistema.

El elemento de impedancia Warburg está en serie con los elementos que conforman el control por activación (suma de control de procesos de activación y difusión) debido a que existe una difusión en el electrodo E.R.T. desde el inicio de la formación de la celda electroquímica por parte del oxígeno; hasta el punto en el que la influencia de la transferencia de carga es nula para dar lugar al control total por difusión en el sistema.

Explicando físicamente lo anterior podemos establecer que los mecanismos que existen en este sistema son el control por activación debido a la reacción de

oxidación del Iridio (elemento de mayor concentración en los óxidos cerámicos<sup>6</sup>); la cual se puede establecer como una reacción tal que:



Y el control por difusión, se lleva a cabo debido a la migración del oxígeno disuelto en solución al alma del electrodo constituida en su mayoría de titanio.

### **Prueba 6.3 Estudio de la varilla integrada (o embebida) en la probeta cilíndrica de concreto bajo condiciones de humedad.**

La respuesta en presencia del electrodo Ti/Oxidos cerámicos como referencia es la característica a frecuencias altas del comportamiento tipo semicírculo que corresponde al concreto propiamente dicho, mientras que la respuesta lineal a bajas frecuencias corresponde a la varilla de acero. Como puede observarse en los resultados de la técnica E.I.S. para esta prueba es semejante a los obtenidos anteriormente. Sin embargo, pese a esta similitud los valores de los componentes eléctricos (comparar tabla de valores 5.2 y 5.3) del circuito equivalente son muy diferentes.

En esta prueba la diferencia de potencial entre el electrodo E.R.T. y la varilla puede referirse al electrodo de calomelanos con ayuda del factor obtenido en la prueba anterior para tener una referencia comúnmente utilizada. Además los potenciales no mostraron cambios con respecto al tiempo cuando se utilizó la técnica E.I.S. al inicio y al final de ésta.

Para la simulación se encontró que el circuito equivalente de ajuste en términos del CDC es un  $R(C(R(W)))$  para las 2 condiciones de humedad expuesta al sistema, lo cual propone un modelo de difusión representado física y eléctricamente en la siguiente figura:

---

<sup>6</sup> Aseveración sustentada con ayuda del análisis S.E.M. realizado al electrodo E.R.T.

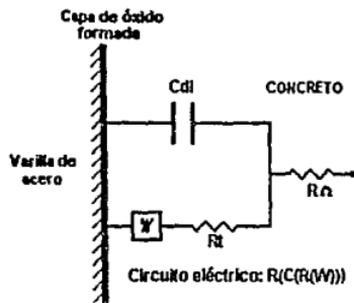


Figura 6.3 Representación física y eléctrica de la prueba 3.

A partir de la respuesta E.I.S. y los parámetros obtenidos en el simulador es evidente el comportamiento de los elementos del modelo propuesto para este sistema; el cual se interpreta físicamente como:

El elemento  $R\Omega$  decrece al aumentar el contenido de humedad en el concreto, debido a que cualquier concreto con mayor humedad contiene suficiente electrolito como para tener una mejor conductividad y así disminuir la caída óhmica que representa el parámetro  $R\Omega$ .

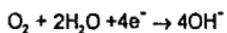
Para los elementos donde existe una combinación en paralelo del resistor  $R_t$  y del capacitor  $C_{dl}$  se tiene una disminución de magnitud al tener menor influencia de éstos en el sistema, ya que el mecanismo controlante es la suma de la transferencia de carga y la impedancia Warburg; y al aumentar el contenido de humedad decrecen estos elementos  $R_t$  y  $C_{dl}$  que constituyen la transferencia de carga; dando lugar a un aumento en la influencia del control por difusión.

Físicamente establecemos que los mecanismos en este sistema son el control por activación debido a la reacción de oxidación de la varilla; la cual se puede escribir como:



Y el control por difusión que se lleva a cabo es debido a la migración del oxígeno a la varilla, este oxígeno es el que se reduce en la superficie del acero (reacción catódica en el sistema).

Reacción de reducción del oxígeno:



## CAPITULO 7

### CONCLUSIONES

1. El electrodo E.R.T. (Ti/óxidos cerámicos) presenta un comportamiento electroquímico semejante, cualitativamente hablando, al del acero. Sin embargo, los valores de impedancia son sensiblemente diferentes.

2 El diagrama de Nyquist (Z imaginaria vs. Z real) del E..R.T. presenta un semicírculo a altas frecuencias atribuible en principio a la película de óxidos cerámicos y una recta de pendiente  $44.4^\circ$  característica de un proceso difusional (reducción posible del oxígeno).

3. El diagrama de Nyquist del electrodo de acero presenta así mismo un semicírculo a altas frecuencias, que proporciona información sobre las características del concreto, mientras que la recta a bajas frecuencias es característica de un proceso de difusión (reducción de oxígeno sobre acero).

4. El E.R.T. presenta un potencial de  $-55$  mV. más catódico respecto a uno de calomelanos en una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , este valor representa el factor de corrección para poder reportar los valores obtenidos a una referencia comúnmente utilizada.

5. Debido a que el valor del potencial del E.R.T. depende de la adición de  $\text{Cl}^-$ ; se tomó el valor de potencial del E.R.T. que no tuviera adición para tomar el factor de corrección ya mencionado.

6. En éste primer estudio se concluye que el E.R.T. al no influir su respuesta en EIS, es una alternativa como electrodo de referencia fijo en estructuras de concreto.

7. Lo referente a la influencia de los iones  $\text{Cl}^-$  en el comportamiento del acero en solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se ha podido comprobar que al aumentar la concentración de éstos tiene lugar una disminución en el valor de  $R_t$  y por consiguiente un aumento en la velocidad de corrosión.

8. Se ha podido modelar a través del software Equivalent Circuit las pruebas de impedancia realizadas en este estudio.

9. Se ha podido comprobar la validez de la técnica EIS como una herramienta ingenieril en el seguimiento de este tipo de sistemas de estudio (en este caso el sistema acero/concreto).

## APENDICE

### I. Calibración del equipo E.I.S. (Norma ASTM G106-89).

Práctica para la estandarización de la verificación del algoritmo y equipo en mediciones de impedancia electroquímica.

Alcance. Esta práctica provee un estándar de material y procedimiento para la captura de datos de impedancia electroquímica en circuito abierto o potencial de corrosión en la cual reproduzca datos determinados a diferentes tiempos y en diferentes laboratorios.

Esta práctica puede no ser apropiada para la obtención de información de impedancia para todos los materiales en todos los ambientes de trabajo.

Este estándar puede involucrar operaciones de materiales y equipo peligrosos. Este estándar no dirige toda la seguridad de los problemas asociados con su uso. Esto es la responsabilidad del usuario, el establecer la seguridad apropiada, prácticas saludables y determinar la aplicabilidad de la regulación de limitaciones de lo descrito anteriormente

Significado y uso. La disponibilidad de un procedimiento estándar, material estándar, y gráficas estándar deberían permitir al investigador comprobar su técnica de laboratorio. Esta práctica debería llevar a curvas de impedancia electroquímica en la literatura, las cuales pueden ser comparadas fácilmente y con seguridad.

Aparatos. La celda Dummy usada para analizar el método y el equipo para generar datos de impedancia electroquímica es compuesto de un resistor de precisión de 10  $\Omega$  colocado en serie con un elemento de circuito compuesto de un resistor de precisión (100  $\Omega$ ) en paralelo a su vez con un capacitor de 100  $\mu\text{F}$ . Los resistores deben tener una precisión de +/- 0.1%. El capacitor puede tener una precisión de +/- 20%. La celda puede ser construida a partir de los elementos mencionados que son fácilmente disponibles, siguiendo el diagrama mostrado a continuación ( Figura I.1).

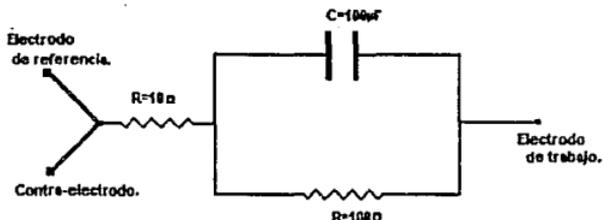


Figura I.1 Diagrama de un circuito para una celda Dummy mostrando posiciones para la conexión a un potencióstato.

Procedimiento Experimental. Con ayuda de la celda Dummy.

Medir la impedancia de la celda, formada por un resistor de  $10\ \Omega$  en serie con una combinación en paralelo de un resistor de  $100\ \Omega$  y un capacitor de  $100\ \mu F$ . Donde las conexiones al potencióstato fueron ya mostradas en la figura anterior (figura I.1).

Colocar el potencial a  $0.0\ V$ . Obtener los datos de impedancia electroquímica entre  $10000\ (10\ KHz)$  y  $0.1\ Hz\ (100\ mHz)$  de 8 a 10 pasos por década en frecuencia. La amplitud debe ser de  $10\ mV$ . ( $0.08\ VRMS$ ). La respuesta de frecuencia resultante cuando se grafica en el formato Nyquist, Bode o diagrama de fase debe coincidir con las magnitudes de los 3 elementos involucrados en la celda. Estos parámetros pueden ser calculados a partir de la secuencia de cálculo descrita en el capítulo 3 de este trabajo (Ver sección 3.4).

Precisión y Bias. La reproducibilidad de los resultados para la celda Dummy es dependiente de la precisión de los resistores y capacitores usados para la construcción de ésta misma. Por lo que, en la construcción de la celda Dummy deben ser usados resistores de precisión ( $\pm 0.1\%$ ).

La mayoría de los capacitores tienen una precisión de  $\pm 20\%$ . Un cambio en el valor del capacitor cambiará la frecuencia a la cual el mayor ángulo de fase ocurre.

En el formato Nyquist las intersecciones con el eje real deben estar de acuerdo con los valores de los resistores (10  $\Omega$  y 100  $\Omega$  respectivamente).

## II. Calibración rápida del equipo. (sin existencia de norma).

Como ya se ha descrito anteriormente existe una norma para la estandarización del equipo E.I.S., lo que nos permite conocer las condiciones generales de éste en el momento de medición. Sin embargo, podemos realizar una calibración rápida en donde tendremos otra posibilidad de verificar el equipo sin adquirir o construir la celda (Dummy) ya descrita.

**Material.** El elemento eléctrico a utilizar debe ser considerado puro, sea un resistor, el cual tenga magnitud conocida (no necesariamente cercana al sistema de medición). El resistor a utilizar debe tener una precisión de  $\pm 0.1\%$ .

**Procedimiento Experimental.** Las conexiones para el potencióstato deben seguir la figura mostrada a continuación (Figura II.1)

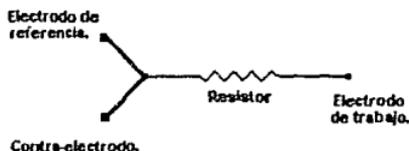


Figura II.1 Conexiones al potencióstato para la calibración rápida del equipo E.I.S.

Medir la impedancia del elemento eléctrico (resistor) bajo las siguientes características:

Colocar el potencial a 0.0 V. Obtener los diagramas de impedancia en el intervalo de 10 KHz. a 100 mHz. de 8 a 10 pasos por década en frecuencia. La amplitud debe ser de 10 mV (0.08 VRMS).

La respuesta de frecuencia resultante cuando se grafica en el formato Nyquist debe ser constante; es decir un solo punto en el eje real, el cual será igual a la magnitud del resistor elegido en esta calibración.

Sugerencias. Si los puntos estan lejos del valor real del resistor podrán ser considerados como desviaciones mismas del equipo y así poder eliminar un intervalo de frecuencias que no sea útil para la obtención de resultados en el sistema de estudio mediante la técnica E.I.S.

### III. Características particulares del equipo de impedancia (Modo AC/DC).

Ya que se ha trabajado anteriormente con el mismo equipo en otros sistemas, existe un conocimiento de las partes de operación que lo componen. Sin embargo, no se tiene experiencia alguna que nos hable de un boton con el nombre de "Coupling" (parte inferior derecha del mismo, ver figura 4.4(a)) en donde tiene 2 modos (AC/DC):

En donde el modo DC activa un filtro en la señal de entrada del equipo con el objeto de obtener respuestas de impedancia "más claras". Comprobándose esta aseveración en el sistema de estudio (acero/concreto) al obtenerse mejor respuesta al elegir este modo en los diagramas de Nyquist. También es importante mencionar que no todos los sistemas se verán influenciados favorablemente por este implemento del equipo de impedancia, por lo que sugerimos llevar a cabo pruebas suficientes para que en toda la experimentación se tenga una mejor respuesta en un determinado sistema al usarse el modo DC. Al no ocurrir favorablemente la medición con este modo cambiamos al AC lo que provocaría la desactivación del mismo.

## BIBLIOGRAFIA CITADA.

- [1] Sagües, A., "Critical Issues in Electrochemical Corrosion Measurement Techniques for Steel in Concrete", Paper No.141, Corrosion/91, N.A.C.E., Cincinnati, Ohio, 1991.
- [2] Dawson, J.L. and Langford, P.E., "The Electrochemistry of Steel Corrosion in Concrete Compared to its Respose in Pore Solution", p.264 in The Use of Synthetic Enviroments for Corrosion Testing and Materials, A.S.T.M. STP 970, P.E. Francis and T.S. Lee, Eds., A.S.T.M., Philadelphia, 1988.
- [3] Jang, J.W. and Iwasaki, I. Rebar Corrosion Under Simulated Concrete Conditions Using Galvanic Current Measurements. *Corrosion*. 47 (11), 875-883 (1991).
- [4] Funahashi, M. and Bushman, J.B. Technical Review of 100 mV. Polarization Shift Criterion for Reinforcing Steel in Concrete. *Corrosion*. 47 (5), 376-386 (1991).
- [5] González, J.A.; Andrade, C. y Escudero, M.L. Corrosión de las Armaduras por Carbonatación del Hormigón. *Rev.Iber.Corros. y Prof.* XV. (4), 11-19 (1984).
- [6] Venuat, M., y Alexandre, J. Publicación no.195 du Centre d' Etudes et de Recherches de l' Industrie des Liants Hydrauliques.
- [7] Abdul Majeed, A.J. and Nabil, F.I., "Corrosión of Reinforced Concrete Foundations in Kuwait". Industrial Problems, Treatment and Control Techniques. Proc. of the 1st. Arab. Conf. on Corros.,1984, 523-537 (Kuwait). Edited by V. Asworth Global Corrosion Consultants, U.K.
- [8] Mentha, P.K. Durability of Concrete in the Marine Enviroment-a review. Performance of Concrete in the Marine Enviroment, sp. 65-1. American Concrete Institute, p.1, Detroit (1980).
- [9] Shalaby, H.M. and Al-Mazeedi, H., "The Corrosion Characteristics of Reinforcing Steel in Actual and Simulated Marine Enviroments". Industrial Problems, Treatment and Control Techniques. Proc. of the 1st. Arab. Conf. on Corros.,1984, 539-551 (Kuwait). Edited by V. Asworth Global Corrosion Consultants, U.K.

- [10] Ayoub, M.T., "Stress Induced Corrosion of Concrete Reinforcement in Hot Climates". Industrial Problems, Treatment and Control Techniques. Proc. of the 1st. Arab. Conf. on Corros.,1984, 513-521 (Kuwait). Edited by V. Asworth Global Corrosion Consultants, U.K.
- [11] Stern, M. and Geary, A.L. *J. electrochem. Soc.* 104, 1 (1956).
- [12] Standard Test Method for Half Cell Potential of Reinforcing Steel in Concrete, A.S.T.M. C876-87 (Philadelphia, Pa.: A.S.T.M., 1987).
- [13] Arup, H., "Steel in Concrete". *Electrochemistry and Corrosion Newsletter*. 2, 1(1979).
- [14] Hansson, C.M. *Cement and Concrete Research*. 14, 574-584 (1984).
- [15] Randles, J.E.B. *Discuss Faraday Soc.*, 1, 11 (1947).
- [16] Hladky, K.; Callo, L.M. and Dawson, J.L. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction. *Br. Corr. J.* 15 (1), 20-25 (1980).
- [17] Feliu, S. y Feliu V., "Modelado e Identificación de Procesos de Corrosión". Análisis de la Respuesta a Señales Eléctricas. Apuntes del Curso de Impedancia Electroquímica. 41-50 (Madrid, España: Ciudad Universitaria,1988).
- [18] Vante, N.A. Apuntes del Curso de Impedancia Electroquímica. México D.F. CINVESTAV, 1993.
- [19] Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, A.S.T.M. G106-89 (Philadelphia, Pa. : ASTM, 1989).
- [20] Boukamp, B. A package for Impedance/Admittance Data Analysis. *Solid State Ionics*. 18, 136-140 (1986).
- [21] Boukamp, B. A non Linear Least Squares Fit Procedure for Analysis of Immitance Data of Electrochemical Systems. *Solid State Ionics*. 20, 31-44 (1986).
- [22] C.I.N.V.E.S.T.A.V., Mérida. Proyecto "Difusión de Cloruros en el Concreto Reforzado y Análisis de su Influencia como Agente Corrosivo en el Acero", Programa México-U.S.A. (University of South Florida), E120-3052 (1993).

## BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.

1. Abdul Majeed, A.J. and Nabil, F.I., "Corrosión of Reinforced Concrete Foundations in Kuwait". Industrial Problems, Treatment and Control Techniques. Proc. of the 1st. Arab. Conf. on Corros., 1984, 523-537 (Kuwait). Edited by V. Asworth Global Corrosion Consultants, U.K.
2. Ayala, R.V. Mecanismos de Envejecimiento de Aluminio en Atmósferas Marina. Tesis de Licenciatura. México, Fac. de Química, U.N.A.M. (1993).
3. Ayoub, M.T., "Stress Induced Corrosion of Concrete Reinforcement in Hot Climates". Industrial Problems, Treatment and Control Techniques. Proc. of the 1st. Arab. Conf. on Corros., 1984, 513-521 (Kuwait). Edited by V. Asworth Global Corrosion Consultants, U.K.
4. Bard, A.J. and Faulkner, L.R. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. Ch.1, 3a. ed., John Wiley and Son's, New York. (1980).
5. Boukamp, B. A non Linear Least Squares Fit Procedure for Analysis of Immitance Data of Electrochemical Systems. *Solid State Ionics*. 20, 31-44 (1986).
6. Boukamp, B. A package for Impedance/Admittance Data Analysis. *Solid State Ionics*. 18, 136-140 (1986).
7. Costa, J.M. Fundamentos de Electrólica. Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones. 2a. ed., España, Editorial Alhambra. 375p. (1981).
8. Dawson, J.L. and Langford, P.E., "The Electrochemistry of Steel Corrosion in Concrete Compared to its Respose in Pore Solution", 264-273, The Use of Synthetic Enviroments for Corrosion Testing and Materials, A.S.T.M. STP 970, P.E. Francis and T.S. Lee, Eds., A.S.T.M., Philadelphia, 1988.
9. De Rincon, O.T. *et al.*, "Contribución Técnico-Científica de la Facultad de Ingeniería al Puente sobre el Lago de Maracaibo", *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*. 14 (1), 63-111 (1991).

10. Feliu, S. y Feliu V., "Modelado e Identificación de Procesos de Corrosión". Análisis de la Respuesta a Señales Eléctricas. Apuntes del Curso de Impedancia Electroquímica. 41-50 (Madrid, España: Ciudad Universitaria, 1988).
11. Flores Bartolo, F. Estudio Electroquímico de la Interfase Acero-Concreto en Condiciones de Mojado y Salinidad y su Comportamiento en Presencia de Anodo de Sacrificio. Tesis de Licenciatura. México, Fac. de Química, U.N.A.M. (1990).
12. Funahashi, M. and Bushman, J.B. Technical Review of 100mV. Polarization Shift Criterion for Reinforcing Steel in Concrete. *Corrosion*. 47 (5), 376-386 (1991).
13. Genescá Llongueras, J. y Avila, J. Más allá de la Herrumbre II. La Lucha contra la Corrosión. México, S.E.P., F.C.E., CONACYT, 150p. (La Ciencia desde México, 79). (1989).
14. González, J.A.; Andrade, C. y Escudero, M.L. Corrosion de las Armaduras por Carbonatación del Hormigón. *Rev.Iber.Corros. y Prot.* XV. (4), 11-19 (1984).
15. Halliday, D. y Resnick, R. Física Parte 2. Trad. Raúl Glz., 4a. ed. México, Compañía Editorial Continental, 646p. (1985).
16. Harris, D.C. Análisis Químico Cuantitativo. Cap. 14-16, 3a. edición México, Grupo Editorial Iberoamérica S. A. de C. V. (1992).
17. Hladky, K.; Callo, L.M. and Dawson, J.L. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction. *Br. Corr. J.* 15 (1), 20-25 (1980).
18. IMICORR, "Primer Seminario Internacional. Nuevas Tendencias en el Monitoreo y Control de la Corrosión". Curso de Protección Catódica, Veracruz, Ver. México. (1993)
19. Jang, J.W. and Iwasaki, I. Rebar Corrosion Under Simulated Concrete Conditions Using Galvanic Current Measurements. *Corrosion*. 47 (11), 875-883 (1991).
20. Kerchner, R.M. y Corcoran, G.F. Circuitos de Corriente Alterna. Cap. I-V, 2a. ed. México, Editorial C.E.C.S.A. (1962).

21. Lay, P. *et al.* An A.C. Impedance Study of Steel in Concrete. *Journal of Applied Electrochemistry*. 15, 755-766 (1985).
22. Mójica Gómez, J. Estudio del Proceso de Degradación del Acero Pintado con un Primario Mediante la Técnica de Impedancia Electroquímica. Tesis de Licenciatura. México, Fac. de Química, U.N.A.M. (1993).
23. Pletcher, D. and Walsh, F.C. *Industrial Electrochemistry*, Ch. 10, 2a. ed., Chapman and Hall, London. (1990).
24. Proyecto "Difusión de Cloruros en el Concreto Reforzado y Análisis de su Influencia como Agente Corrosivo en el Acero", Programa México-U.S.A. (University of South Florida), E120-3052 (1993).
25. Robbins, J. Iones en Solución: Introducción a la Electroquímica. Serie Oxford de Química, Editorial El Manual Moderno, S.A., 169p. (1978).
26. Sagües, A., "Critical Issues in Electrochemical Corrosion Measurement Techniques for Steel in Concrete", Paper No.141, Corrosion/91, N.A.C.E., Cincinnati, Ohio, 1991.
27. Shalaby, H.M. and Al-Mazeedi, H., "The Corrosion Characteristics of Reinforcing Steel in Actual and Simulated Marine Environments". *Industrial Problems, Treatment and Control Techniques*. Proc. of the 1st. Arab. Conf. on Corros., 1984, 539-551 (Kuwait). Edited by V. Asworth Global Corrosion Consultants, U.K.
28. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, A.S.T.M. G106-89 (Philadelphia, Pa. : ASTM, 1989).
29. Standard Test Method for Half Cell Potential of Reinforcing Steel in Concrete, A.S.T.M. C876-87 (Philadelphia, Pa.: A.S.T.M., 1987).
30. Valverde, J.M. Impedancia Electroquímica de la Galena en las Condiciones de Flotación. Tesis de Licenciatura. México, Fac. de Química, U.N.A.M. (1992).
31. Vante, N.A. Apuntes del Curso de Impedancia Electroquímica. México D.F. CINVESTAV, 1993.