

83
2ef.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EVALUACION ELECTROQUIMICA DE ANODOS
GALVANICOS PARA ESTRUCTURAS DE
CONCRETO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

LILIANA JERADE CAPELLI



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 esta 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.

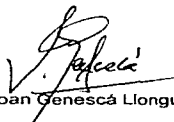
Jurado asignado según el tema:

Presidente	Prof. MIGUEL SALOMA TERRAZAS
Vocal	Prof. JOAN GENESCÀ LLONGUERAS
Secretario	Prof. ANTONIO HUERTA CERDÁN
1er. suplente	Prof. ANA ISABEL CARRANCO PÉREZ
2do. suplente	Prof. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

Sitio dónde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión, Edificio D. Facultad de Química
Ciudad Universitaria.

Asesor:


Dr. Joan Genescà Llongueras

Sustentante:


Liliana Jerade Capelli

Agradezco al Dr. Joan Genescá, por su tiempo, sus atenciones, su ayuda y su amistad.

Dedico este trabajo

A mis padres y

A mi hermano, Joussef,

por todo su apoyo.

**A Juan, espero que nuestros sueños sean pronto,
una realidad.**

**Quiero agradecer a todos los del laboratorio de corrosión,
Carlos Rodríguez, Francisco Javier, Jorge Antonio, Marco, Miguel
Ángel, Homero, Víctor; a Pedro y Enrique, y a todos los que me
ayudaron a realizar este trabajo.**

A mis tíos Jaime y Yemi por toda su ayuda, apoyo y cariño.

A mis abuelitas Mamacheta y Mary por todo su cariño.

**A Omar, Rodrigo, Norma, Sara, Mauricio, Martín, Gustavo, Vivi, Vero y
a todos los que han compartido su amistad conmigo, por los
momentos que hemos pasado juntos.**

A Cristina Sánchez y Luis Betancourt.

**A mi Facultad y a mi Universidad, donde aprendí lo maravilloso que
es el mundo.**

RESUMEN

La protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos es una técnica utilizada para reducir la velocidad de corrosión de los metales, como el acero de refuerzo para estructuras de concreto expuestas a ambientes acuosos y suelos de baja resistividad.

En esta tesis se propone preparar un electrolito que permita simular la composición de la solución presente en los poros del concreto, permitiendo obtener valores de resistividad diferentes, logrando un dispositivo experimental que permitirá seleccionar el ánodo adecuado, en cuanto a capacidad de drenaje de corriente y potencial de acuerdo a la resistividad del medio.

Se utilizaron ánodos de Aluminio como ánodos de sacrificio y arena sílica para la simulación del concreto; La técnica de Impedancia Electroquímica permitió observar el comportamiento del sistema, y los diagramas de Nyquist se utilizaron para obtener un circuito eléctrico equivalente.

Esta tesis propone una técnica, a nivel laboratorio, para la simulación de concreto y la observación de mecanismos de corrosión de los diferentes ánodos galvánicos.

ABSTRACT

Cathodic protection with galvanic anodes is a technique use to reduce metals corrosion speed, like reinforce steel for concrete structures expose to humid atmospheres and low resistivity soils.

This thesis proposal is to prepare an electrolyte that simulates concrete pores solution composition, allowing it to obtain different resistivities; acquiring an experimental dispositive that permits us to select the correct anode, based on drain capacity (electrochemical efficiency) and potential according to the environment resistivity.

Aluminum anodes were used as galvanic anodes and sand was used to simulate the concrete. Electrochemical Impedance technique allowed to observed the system behavior and Nyquist Diagrams were used to obtain an equivalent electrical circuit.

This thesis proposes a technique to simulate concrete and obtain the corrosion mechanisms for the different galvanic anodes.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
1.1 ¿Qué es la corrosión?	4
1.2 Diagramas de Pourbaix	5
1.3 Corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto	6
1.4 Protección catódica	8
1.5 Principios de protección catódica	9
1.6 Ánodos galvánicos de aluminio	10
1.7 Impedancia electroquímica	11
1.8 Diagramas de impedancia electroquímica	13
1.9 Técnica de impedancia electroquímica	16
1.10 Medición experimental de la impedancia	16
2. TÉCNICA EXPERIMENTAL	
2.1 Construcción de la celda	17
2.2 Preparación de reactivos	18
2.3 Preparación de electrodos	19
2.4 Evaluación electroquímica de la eficiencia y capacidad de drenaje de corriente y medición del potencial	21
2.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica para la proposición del mecanismo de corrosión	21

2.6 Procedimiento experimental	22
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	24
3.1 Resistividad baja	25
3.2 Resistividad media	30
3.3 Resistividad alta	36
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
4.1 Resistividad baja	42
4.2 Resistividad media	50
4.3 Resistividad alta	57
4.4 Mecanismo de corrosión	66
5. CONCLUSIONES	69
6. BIBLIOGRAFÍA	70

INTRODUCCIÓN

La protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos es una técnica muy utilizada para reducir la velocidad de corrosión de los metales, sobre todo, el acero de refuerzo para estructuras de concreto. En esta técnica la corriente es suministrada por la diferencia de potencial generado entre el acero y el ánodo dentro de un electrolito. El principal campo de aplicación para estos ánodos es la protección de acero expuesto a ambientes acuosos y suelos de baja resistividad.

El impacto de este trabajo, en México, está relacionado con la protección de puentes en zonas marinas y acueductos para transporte de agua potable. Uno de estos casos es el acueducto de Río Colorado-Tijuana, el cual presenta un alto grado de corrosión y es necesario protegerlo catódicamente.

La necesidad de contar con el ánodo galvánico adecuado para esta protección ha llevado a diferentes grupos de investigación en el mundo a proponer métodos de laboratorio, menos costosos y más rápidos que los tradicionales en el campo de trabajo.

La aproximación que se quiere utilizar en esta tesis surge de un artículo publicado recientemente en la literatura científica. "Evaluación de Materiales de Ánodos de Sacrificio para Protección Catódica de Puentes de Acero Reforzado"¹²

el cual propone preparar un electrolito constituido con diferentes sustancias químicas que permitan simular la composición de la solución presente en los poros del concreto, la cual, al variar el contenido de agua, permite obtener valores de resistividad diferentes.

Con este sistema se tendrá un dispositivo experimental que permitirá seleccionar el ánodo adecuado, en cuanto a capacidad de drenaje de corriente (eficiencia electroquímica) y potencial de acuerdo a la resistividad del medio. Así mismo podrá servir para establecer un control de calidad para lotes de ánodos que presentaran variaciones en su composición química.

La simulación del concreto se realizó con arena sílica y diferentes sustancias químicas, con lo que se pretendió realizar ensayos a nivel laboratorio sobre la protección catódica para estructuras de concreto, además, presenta la ventaja de poder evaluar diferentes ánodos galvánicos y comprobar su eficiencia a diferentes resistividades.

Para este trabajo se utilizaron ánodos de Aluminio, aunque también se encuentra reportado un artículo en el que se utilizan ánodos de Magnesio y arena para la simulación del concreto.⁶

El mecanismo de corrosión del Aluminio se determinó a través de la técnica de Impedancia Electroquímica, lo que permitió observar el comportamiento del sistema; se simuló la representación gráfica de los diagramas de respuesta

(diagrama de Nyquist), para obtener un circuito eléctrico equivalente. Los potenciales fueron medidos con un multímetro digital y un electrodo de calomel como electrodo de referencia.

Esta tesis propone una técnica, a nivel laboratorio, para la simulación de concreto y la observación de los mecanismos de corrosión de los diferentes ánodos galvánicos y poder comprobar su eficiencia antes de utilizarlos en la protección de estructuras.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. ¿Qué es la corrosión?

Desde que el hombre encontró la forma de obtener metales a partir de los minerales que los contienen, puso en reversa el proceso natural que había llevado a los metales a formar parte de diversas formaciones geológicas, dando origen al fenómeno químico de la corrosión.

La corrosión más frecuente es de tipo electroquímico. Esta es un ataque destructivo de los metales por el medio ambiente, a través de reacciones electroquímicas que se presentan cuando el metal está en contacto con medios electrolíticos como agua, disoluciones salinas o simplemente, la humedad de la atmósfera o de los suelos.

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos. Estos elementos integran lo que se denomina una celda o pila galvánica.

Los procesos de corrosión no son sencillos, pues en el curso de los mismos tienen lugar dos reacciones simultáneas:

1) la oxidación del metal, debido a una diferencia de potencial entre el ánodo y la superficie, que actúa como cátodo; el metal disuelto forma iones que pasan a través del electrolito y llegan al cátodo.

2) la reducción del oxidante, originada cuando los electrones producidos en el ánodo se combinan con los iones del electrolito, sobre la superficie del cátodo.

Ambas reacciones suceden sobre una misma superficie.⁷

1.2 Diagramas de Pourbaix (E vs. pH)

Si se establecen equilibrios entre las diferentes especies químicas que se obtienen al tener un metal en contacto con agua (óxidos, hidróxidos y sus iones) se observa que presentan dependencia del pH en el que se trabaja para determinar el potencial correspondiente, otros no dependen del pH sino del potencial (E) y existen equilibrios que dependen del potencial y del pH.

La manera de hacer manejable esta información es graficarla en un diagrama E vs. pH. La principal limitante es que, al partir de datos termodinámicos, no podemos hacer predicciones sobre la velocidad de corrosión, y cualquier intento de predecir cinéticamente una reacción basada exclusivamente en los diagramas de Pourbaix resultará errónea.

1.3 Corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto

El ataque por corrosión en el acero de refuerzo es poco probable debido a la alta alcalinidad (pH entre 13 y 14) que presenta el concreto, dando así, un estado de pasividad al acero. Cuando por cualquier circunstancia la situación se altera y la pasividad desaparece, las estructuras se corroen mediante un mecanismo electroquímico con una velocidad que será función de las causas que han originado el fenómeno.

El proceso de corrosión de los refuerzos metálicos en estructuras de concreto está fuertemente influenciado por:

- Factores dependientes del concreto: permeabilidad, porosidad, tipo de cemento, agregados y aditivos.
- Factores dependientes del refuerzo metálico: composición, microestructura, tipo de óxido superficial, tensión, compresión y torsión.

Factores dependientes del medio de servicio: humedad relativa, degradación biológica, acción de diversas sustancias como Cl^- , SO_4^{2-} , O_2 , CO_2 , y corrientes parásitas⁶

La corrosión se inicia cuando la alcalinidad del concreto se reduce, a través del CO_2 o en presencia de iones Cl^- , aún cuando la alcalinidad se mantenga relativamente alta.

Existen dos diferentes formas en las que el acero se puede corroer en estructuras de concreto:

a) micropila de corrosión, ocurre cuando coexisten muy cerca un gran número de regiones anódicas y catódicas, esto sucede cuando la capacidad de ataque de oxígeno es completamente uniforme y la despasivación es causada por la carbonatación o adición de cloruros.

b) macropila de corrosión, la cual ocurre cuando las regiones anódicas y catódicas se encuentran a grandes distancias, se forma cuando existe despasivación diferencial de la estructura que se encuentra parcialmente sumergida.

La corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto acarrea graves consecuencias. El deterioro de estas estructuras es resultado de que los productos de corrosión ocupan un volumen mayor que el del acero, lo cual provoca la generación de esfuerzos considerables sobre el concreto que le rodea, causando su agrietamiento, la sección transversal del acero se reduce y, posteriormente, se pierde la unión entre el acero y el concreto.

1.4 Protección catódica

Todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos interfieren con el mecanismo de corrosión, haciéndolo lo más ineficiente posible.

Para que exista un proceso de corrosión, deben existir un ánodo, un cátodo, un conductor metálico y un electrolito, además de una diferencia de potencial entre los electrodos. Si alguno de estos componentes faltara, el proceso se detendría.

Existen tres métodos para evitar la corrosión:

1. Aislamiento eléctrico del material: A través de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos, se logra aislar el metal del contacto directo con el medio agresivo (agua, suelo, aire).

2 Cambiando el sentido de la corriente en la pila de corrosión: Este es el principio de la protección catódica. Se logra conectando toda la estructura eléctricamente con un metal más activo, volviendo la estructura catódica y haciendo que el metal activo sea el ánodo.

3. Polarización del mecanismo electroquímico: Se logra eliminando el oxígeno disuelto, o mediante la adición de inhibidores, los cuales pueden llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila de corrosión y disminuir la corrosión.

1.5 Principios de protección catódica

La protección catódica constituye el más importante de todos los métodos empleados para prevenir la corrosión de estructuras metálicas enterradas en el suelo o sumergidas en medios acuosos. Se basa en eliminar los ánodos de la superficie a proteger haciéndola actuar como cátodo. Existen dos métodos:

1. Protección catódica con corriente impresa. Se logra aplicando una corriente continua, externa, de bajo voltaje. La terminal positiva de la fuente de corriente se conecta a un ánodo auxiliar, y la terminal negativa se conecta a la estructura metálica. Como la corriente necesaria para proteger una estructura suele ser demasiado grande, resulta poco rentable; entonces la estructura se recubre con algún revestimiento contra el medio agresivo, y la protección catódica se reserva para proteger sólo aquellos puntos donde no se puede recubrir la estructura o presenta defectos y/o porosidad en el recubrimiento.

2. Protección catódica mediante ánodos galvánicos o de sacrificio. Se utiliza como electrodo auxiliar un metal más activo que el de la estructura, así actuará como ánodo en la celda de corrosión y la estructura como cátodo quedando

protegida por el "sacrificio" del ánodo que se corroerá. En este método el ánodo de sacrificio suministra la energía eléctrica necesaria para la protección de la estructura.

La realización de la protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos se lleva a cabo con tres metales característicos: cinc, magnesio y aluminio, así como sus aleaciones. Los metales alcalinos (Li, Na, K) y los alcalinotérreos (Be, Ca, Sr) son demasiado activos y el cromo es fácilmente pasivable, por lo que quedan descartados. Las aleaciones de los ánodos están limitadas, ya que deben dar la corriente requerida sin una gran polarización y un buen rendimiento.

1.6 Ánodos Galvánicos de Aluminio

El aluminio, por sus características electroquímicas, resulta el material idóneo para ser utilizado como ánodo de sacrificio, pero su empleo como tal es relativamente reciente, ya que, este metal, presenta el inconveniente de formar una película de óxido de aluminio, que lo pasiva y por tanto lo hace resistente a la corrosión.

Para la utilización del Al como ánodo de sacrificio, se han buscado elementos de aleación que limiten su pasivación anódica.

Se determinaron los efectos que un gran número de elementos, en forma separada, ejercían sobre el potencial del Al. El Cu y Mn hacían más catódico el potencial (de -0.1 a -0.3V). El Zn, Cd, Mg y Ba hacían más anódico dicho potencial, y el Ga, Hg, Sn e In lo hacían, también, más anódico (entre -0.3 y -0.9V).

Las aleaciones Al-Hg-Zn, Al-Sn-Zn y Al-In-Zn tienen potenciales alrededor de -1.05V y rendimientos elevados. La aleación Al-Hg-Zn alcanza rendimientos del 95%. Esta aleación y la del Al-In-Zn son las más utilizadas en la actualidad, pero presentan el problema de la acción contaminante del Hg y del In.

1.7 Impedancia electroquímica

La impedancia es una forma generalizada del concepto de resistencia usado en circuitos de corriente continua. Se puede hacer una analogía con la ley de Ohm, definiendo la impedancia como la razón del fasor de voltaje con el fasor de corriente. Se representa con la letra Z y se mide en ohms. La impedancia es un número complejo, pero no un fasor; no varía con el tiempo y su representación en el plano complejo permanece estacionario.

$$\frac{V_0}{I_0} = \frac{(\text{fasor de voltaje})}{(\text{fasor de intensidad})} = (\text{módulo de } Z, \text{ ángulo de fase } \phi)$$

Los valores del módulo Z y del ángulo de fase ϕ determinan el valor de la impedancia en coordenadas polares.

En coordenadas cartesianas se representa mediante el número complejo:

$$Z = Z' + jZ''$$

$$\text{donde: } Z' = |Z| \cos \phi$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi$$

Para el análisis de un circuito eléctrico con corriente alterna, las componentes de Z se llaman R (resistencia) y X (reactancia), siendo la primera la componente horizontal y X la vertical.

La impedancia se transforma en $Z = R + jX$.

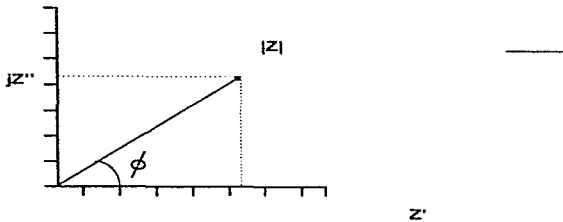


Figura 1. Representación del vector de impedancia en el plano complejo

1.8 Diagramas de impedancia (respuesta de frecuencia)

Cuando se pasa corriente alterna por un circuito eléctrico dentro de un determinado rango de frecuencias (barrido de frecuencias), se obtiene la variación de la impedancia correspondiente a ese rango de frecuencias.

Las representaciones más usuales de la respuesta de frecuencia de un sistema físico lineal son:

1. Diagrama de Nyquist: Son curvas semicirculares o fusiones de varios semicírculos que representan la variación de la impedancia con respecto a la frecuencia. En ocasiones es necesaria la variación de la frecuencia desde cero a valores extremadamente grandes para observar el semicírculo completo.

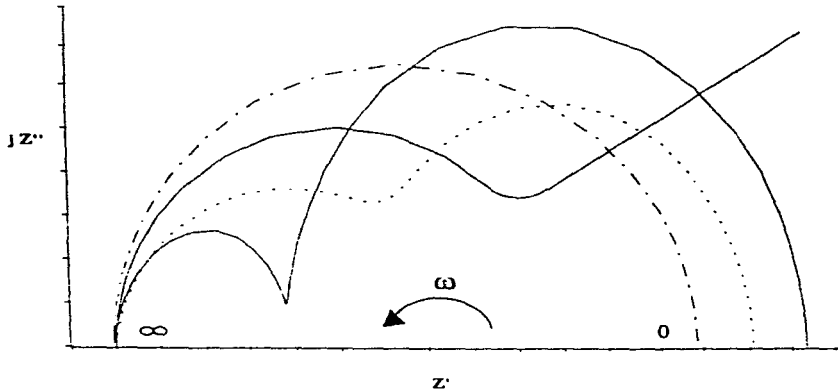


Fig. 2 Diagramas de Nyquist más comunes en electroquímica

2. Diagrama de Bode: Es la variación de la impedancia con respecto a la frecuencia, graficada en un plano log-log. La presencia de resistencias en el circuito provocan mesetas horizontales, mientras que los capacitores se manifiestan como trazos de pendientes negativas, en caso de existir inductores provocarán pendientes positivas. Estos diagramas tienen forma de **S** invertida cuando el circuito no contiene inductancias.

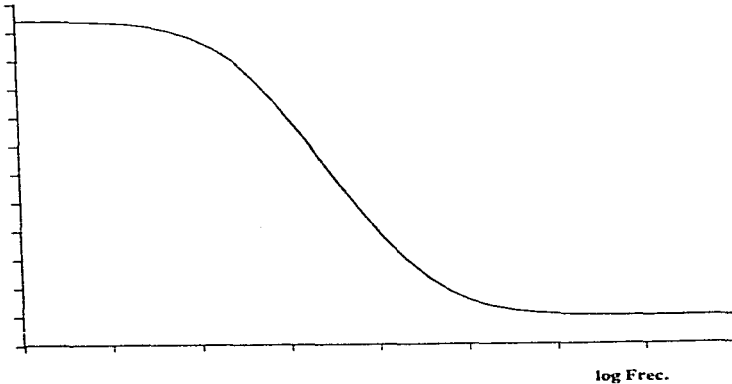


Fig 3 Representación de un Diagrama de Bode para un Circuito RC.

3. Diagrama de fase: Representa la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada. Los capacitores producen mínimos y las inductancias máximos. Este tipo de diagramas es menos habitual que las dos anteriores.

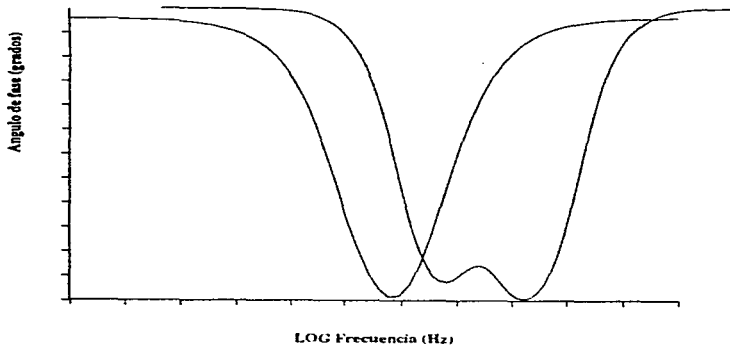


Fig. 4 Diagrama de Fase para Circuitos RC.

1.9 Técnica de impedancia electroquímica

La impedancia electroquímica es una de las pocas técnicas disponibles para la caracterización de una interfase *in situ*. Consiste en medir la respuesta de corriente de un electrodo al que se aplica una diferencia de potencial senoidal de amplitud pequeña (5 a 10mV). Si la amplitud de la señal de entrada es lo suficientemente pequeña para estar dentro de un intervalo lineal de la curva de polarización, la respuesta de corriente es, también, senoidal y de la misma frecuencia que el voltaje aplicado.

Esta técnica se basa en el análisis de la respuesta de frecuencia de una interfase por medio de sus diagramas de impedancia. Para la interpretación de los resultados experimentales se ha recurrido a asignar circuitos eléctricos equivalentes, cuya respuesta en frecuencia se aproxime lo más posible a la del sistema electroquímico.¹¹

1.10 Medición experimental de la impedancia

En este trabajo se utiliza un analizador digital de respuesta de frecuencia, acoplado a una interfase potencioestática y una computadora PC. Existen otras opciones para realizar mediciones experimentales de impedancia, como puentes de corriente alterna, figuras de Lissajous, graficación simultánea de corriente y voltaje, detección sensitiva de fase, etc

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.1 Construcción de la celda.

Se construyeron 3 celdas de 30 x 20 x 30 cm, de polimetil metacrilato (acrílico). A cada tapa se le hicieron 2 orificios de 2 cm de diámetro a 10 cm de distancia con respecto a la orilla de esta, que servirían para medir los potenciales (E) del ánodo y cátodo, con un electrodo de calomel; y 2 orificios más de 0.5 cm de diámetro donde se colocarían los electrodos de trabajo (varilla de acero y varilla de Aluminio).

Las cajas fueron unidas con silicón blanco y se colocaron sobre una superficie fija para evitar que se desfondaran.

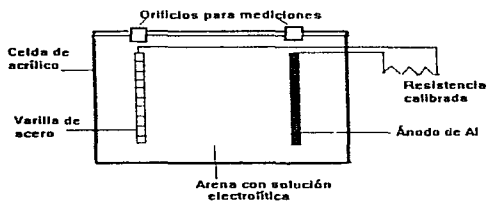


Fig 5 Celda Electroquímica

2.2 Preparación de reactivos.

Se prepararon 10 lt de un electrolito para simular la composición de la solución presente en los poros del concreto, el cual estaba compuesto por:

	wt%	gramos
Ca(OH) ₂	0.2	20
KOH	1	100
NaOH	2.45	245
KCl	3.20	320
H ₂ O _{destilada}	93.15	9315
Arena Sílica		20000 aproximadamente

Estudios previos han demostrado que el uso de un medio alcalino (presencia de iones Cl⁻) es una buena aproximación del medio químico presente en el concreto y presenta la ventaja de que las especies pueden ser removidas fácilmente del arena, sin tener pérdidas del peso al final de la prueba.

Una vez preparada la solución, se buscó llegar a determinadas resistividades para poder medir la eficiencia del electrodo de Al.

Esto se logró mezclando diferentes cantidades de solución con la arena sílica . El método para determinar las resistividades (ρ) es el propuesto por Wenner , también llamado Método de los cuatro electrodos.

Ya que se obtuvieron las resistividades deseadas, se llenaron las celdas con el electrolito, se colocaron los electrodos de trabajo, se taparon y sellaron para evitar pérdidas de humedad.

Las resistividades que se manejaron fueron:

Resistividad baja	1609 Ω .cm
Resistividad media	4189 Ω .cm
Resistividad alta	7500 Ω .cm

2.3 Preparación de electrodos.

Se utilizaron 3 electrodos de Aluminio y 3 varillas de acero.

Los 6 electrodos fueron de 15 cm de longitud.

Para poder sujetarlos a las tapas de las celdas, se les hizo una cuerda en un extremo. Se utilizaron tornillos tipo Allen, con lo que se fijaron los electrodos a las tapas.

Los electrodos se limpiaron con acetona para remover grasa y contaminantes orgánicos.

Los electrodos de Aluminio se pesaron y midieron para obtener su área.

Después se colocaron un electrodo de Al y una varilla de acero, dentro de cada celda con el electrolito (solución y arena). Se les aplicó una resistencia de 1 ohm a través de una caja de resistencias calibrada y se conectaron a un coulombímetro para comprobar el paso de corriente y obtener la capacidad de drenaje.

Los ánodos de aluminio utilizados son del tipo Galvanum III, los cuales presenta la siguiente composición:

Composición	% Peso (químico)	% Peso (analítico)
Fe	0.042	0.097
Cu	0.002	0.0024
Si	0.179	0.187
In	0.020	0.020
Zn	4.440	5.0890
Al	95.317	93.8036

La solución del coulombímetro fue:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	235 g
H_2SO_4 (98%)	27 ml
Alcohol etílico	50 ml
Agua destilada	900 ml

2.4 Evaluación electroquímica de la eficiencia y capacidad de drenaje de corriente y medición del potencial

Para la medición del potencial de media celda se utilizó un electrodo de calomel y un voltímetro.

La eficiencia del ánodo y la capacidad de drenaje de corriente real se medirá a través del coulombímetro, es decir, a través de la ganancia de peso del alambre de cobre y por medio de las Leyes de Faraday; las cuales nos indican la relación que existe entre la ganancia de peso del Cu y los A-h que han pasado a través del coulombímetro.

2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para la proposición del mecanismo de corrosión

La obtención de los diagramas experimentales de impedancia se realizaron con un analizador de respuesta de frecuencia acoplado a una interfase. Los resultados se recibieron en una computadora por medio de un software desarrollado en Inglaterra por la compañía ACM, cuyo nombre es AutoAc.

Intervalo de frecuencias de barrido:

Las condiciones de trabajo fueron establecidas experimentalmente.

- Resistividad baja: El barrido de frecuencias fue desde 1KHz hasta 1Hz, intervalo en el cual se puede observar el comportamiento inductivo y capacitivo del sistema.

- **Resistividad media y alta:** Para estos casos, el barrido de frecuencias se mantuvo entre 1MHz y 1Hz; en este intervalo se logró observar el comportamiento esperado del sistema.

Amplitud de la señal:

La amplitud adecuada fue de 10mV, con la cual se lograba tener un diagrama nítido y sin distorsiones. Esta amplitud fue constante para los 3 sistemas.

2.6 Procedimiento Experimental

1. Una vez armados y conectados a la resistencia y al coulumbímetro, los 3 sistemas, se mide el potencial de cada electrodo de trabajo (electrodo de Aluminio y varilla de acero) al inicio de cada prueba, utilizando como electrodo de referencia al de calomel y un voltímetro digital.

2. A continuación se realiza la prueba de impedancia electroquímica.

-Para la resistividad baja el tiempo de barrido fue alrededor de 10-15 minutos por prueba.

-Para las resistividades media y alta, el tiempo fue alrededor de 50-60 minutos por prueba.

3. Las mediciones del potencial y las pruebas de impedancia se realizarán durante 10 días a la misma hora.

4. Al término de los días, se procederá a limpiar el ánodo de Al de los productos de la corrosión (decapar). La solución limpiadora está compuesta por:

HNO ₃	130 ml
H ₂ O	120 ml

Se sumerge el ánodo de Al en esta solución durante 3 minutos, para, posteriormente enjuagarlo con agua, lavarlo con acetona y secarlo. Este proceso se repite tres veces, a fin de eliminar, por completo los productos no deseados.

5. El alambre de cobre del coulombímetro es enjuagado y secado.
6. El Aluminio y el cobre son pesados para obtener la capacidad de drenaje de corriente y la eficiencia del ánodo.
7. Se realiza la simulación de cada sistema con el programa Equivalent Circuit del profesor Boukamp con lo que se obtiene un circuito eléctrico equivalente que representa el comportamiento del sistema.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Resultados de Potencial

Se muestra la variación del potencial de corrosión del Al y de la varilla de acero durante el tiempo que duró la prueba.

Los potenciales fueron medidos con un calomel como electrodo de referencia.

La gráfica que muestra esta variación para la resistividad baja es la 3.1.1

La 3.2.1 representa la variación del potencial para una resistividad media, mientras que la gráfica 3.3.1 muestra los potenciales a una resistividad alta.

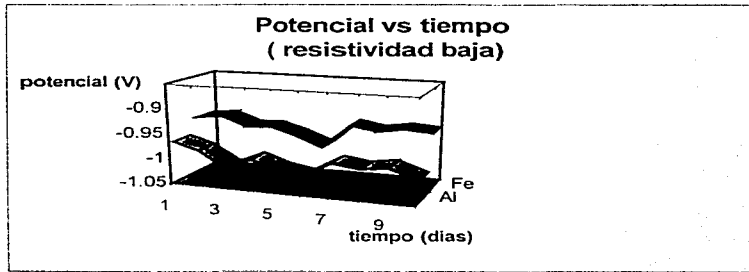
Resultados de Impedancia Electroquímica

Los resultados experimentales que se obtuvieron a través de la técnica de Impedancia Electroquímica se presentan en diagramas de respuesta de frecuencia. Se utilizó la representación de Nyquist para mostrar los cambios ocurridos en el sistema a través del tiempo que duró la prueba.

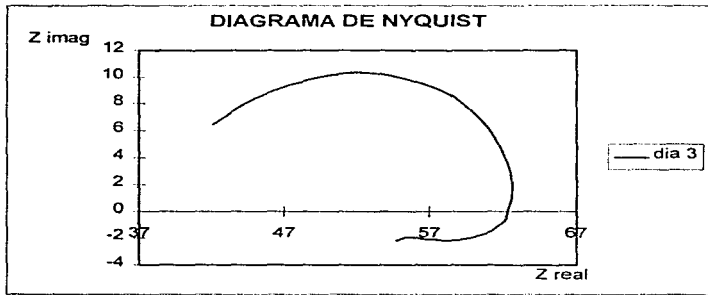
Los resultados se presentan en las gráficas 3.1.2 para una resistividad baja; 3.2.2 para una resistividad media y 3.3.2 para una resistividad alta.

Los resultados de los componentes real e imaginario del módulo de Z están dados en Ohms.

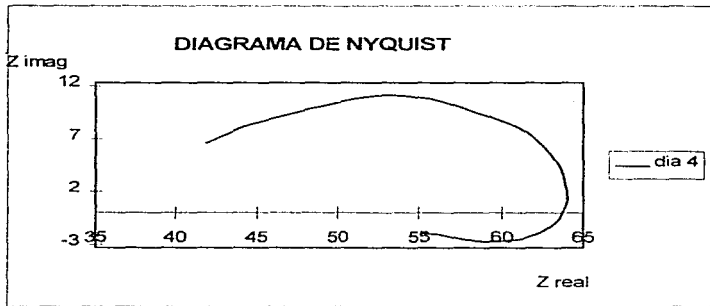
3.1 Resistividad Baja



Gráfica 3.1.1

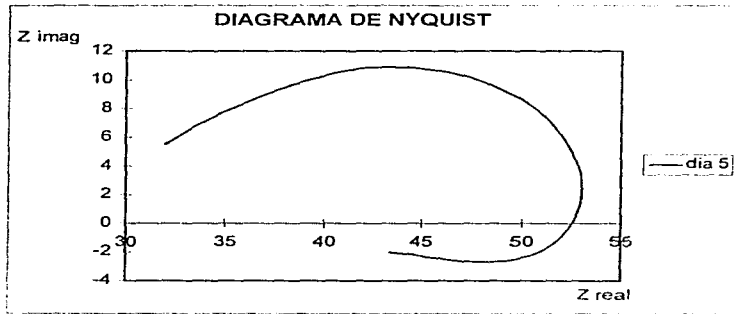


a)

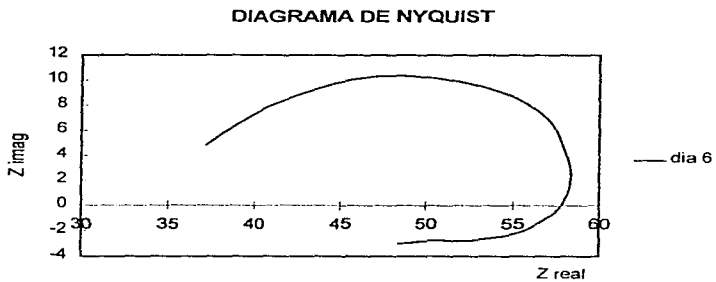


b)

Gráficas 3.1.2 a) día 3 b) día 4

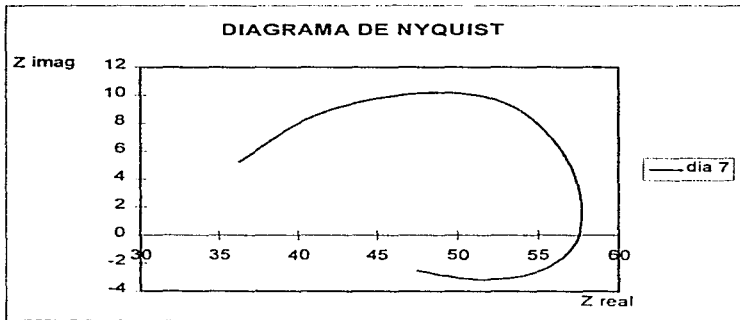


c)

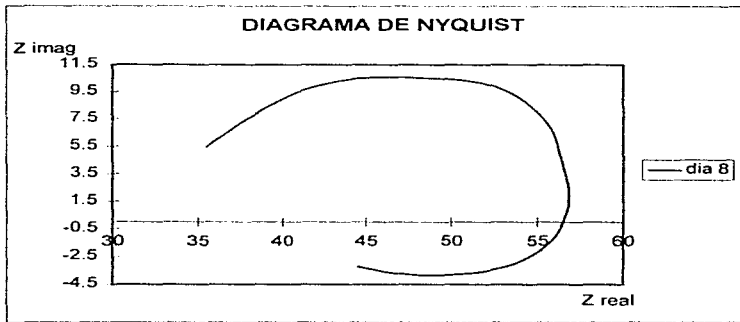


d)

Gráficas 3.1.2 c) día 5 d) día 6



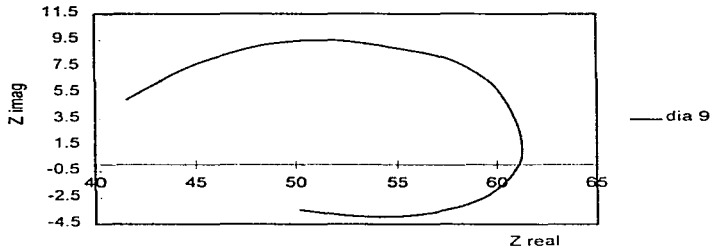
e)



f)

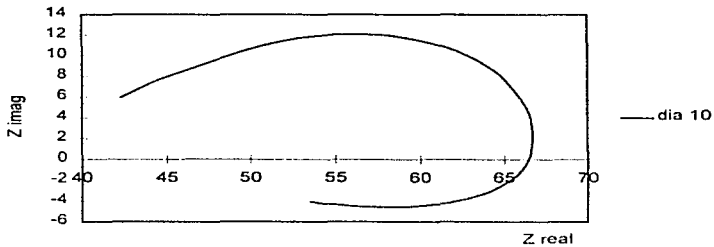
Gráficas 3.1.2 e) día 7 f) día 8

DIAGRAMA DE NYQUIST



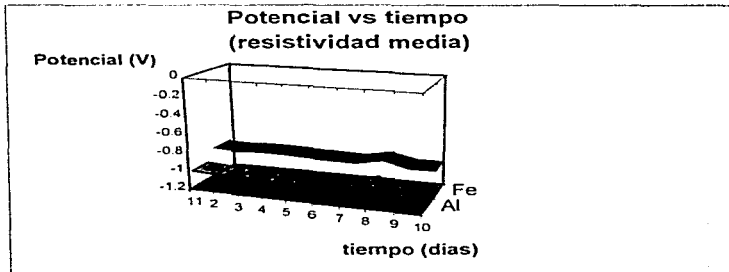
g)

DIAGRAMA DE NYQUIST

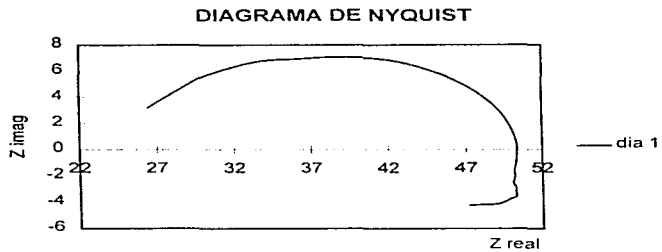


h)

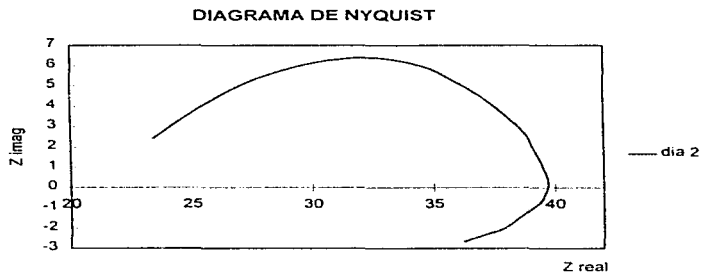
Gráficas 3.1.2 g) día 9 h) día 10

3.2 Resistividad Media

Gráfica 3.2.2



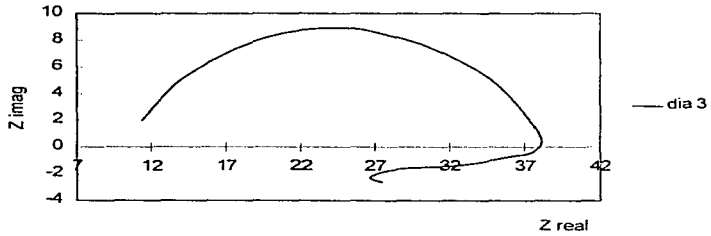
a)



b)

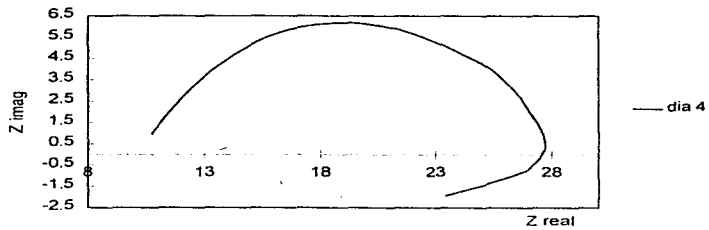
Gráficas 3.2.2 a) dia 1 b) dia 2

DIAGRAMA DE NYQUIST



c)

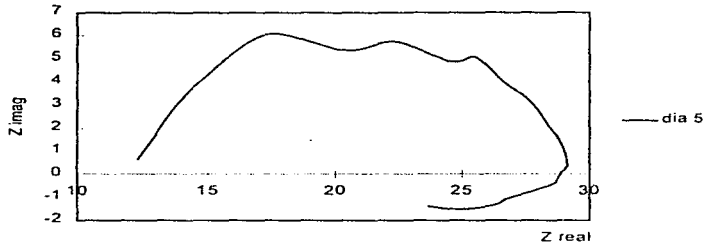
DIAGRAMA DE NYQUIST



d)

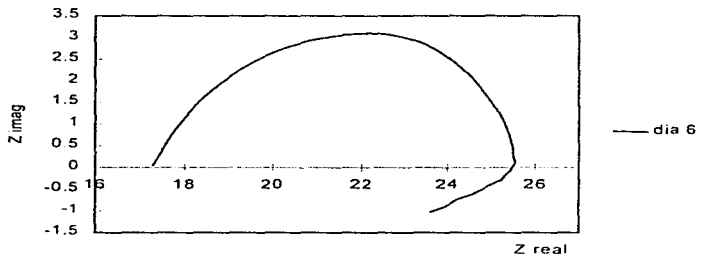
Gráficas 3.2.2 c) día 3 d) día 4

DIAGRAMA DE NYQUIST



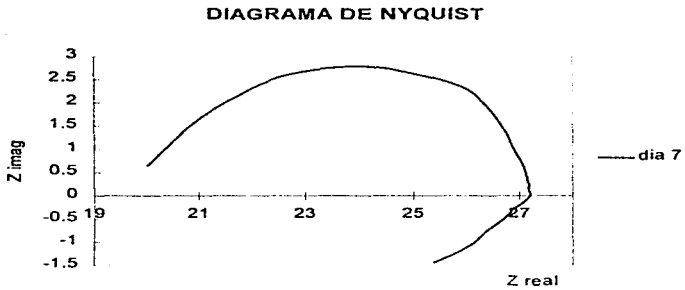
e)

DIAGRAMA DE NYQUIST

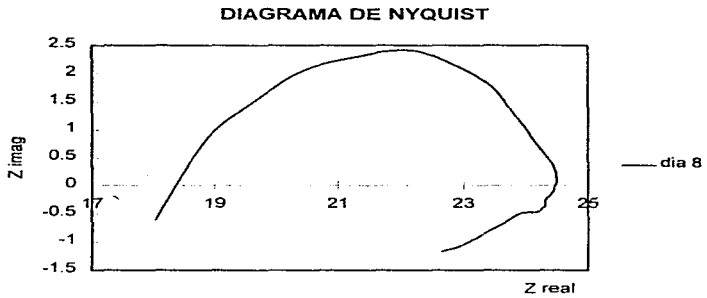


f)

Gráficas 3.2.2 e) dia 5 f) dia 6



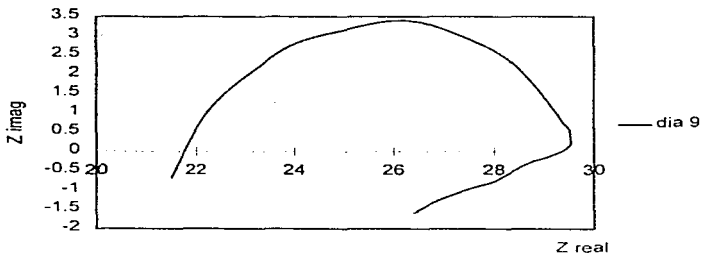
g)



h)

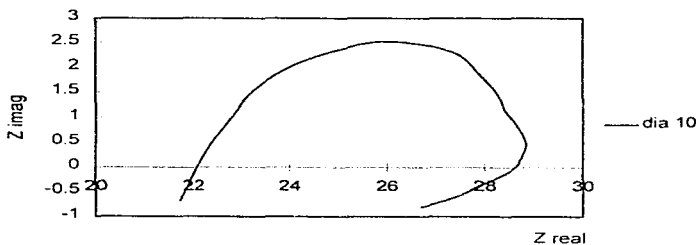
Gráfica 3.2.2 g) día 7 h) día 8

DIAGRAMA DE NYQUIST



i)

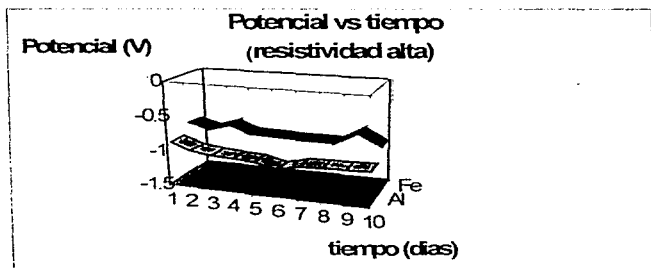
DIAGRAMA DE NYQUIST



j)

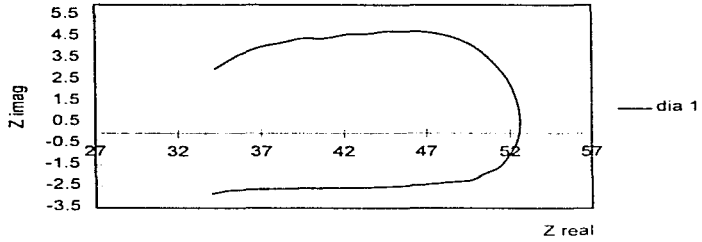
Gráficas 3.2.2 i) día 9 j) día 10

3.3 Resistividad Alta



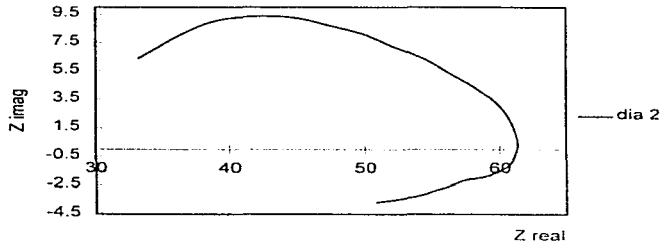
Gráfica 3.3.1

DIAGRAMA DE NYQUIST



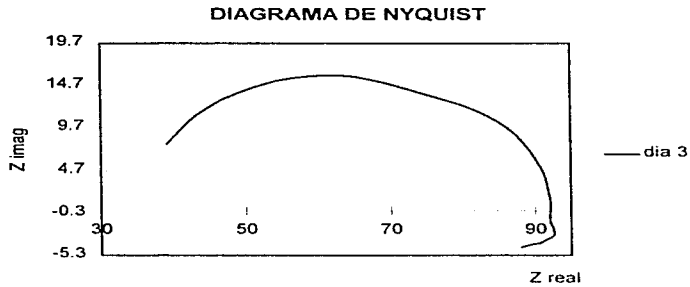
a)

DIAGRAMA DE NYQUIST

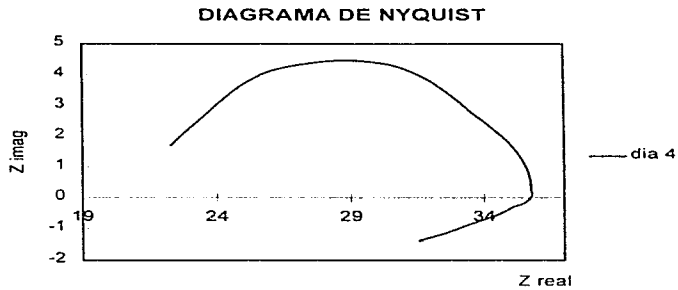


b)

Gráficas 3.3.2 a) día 1 b) día 2

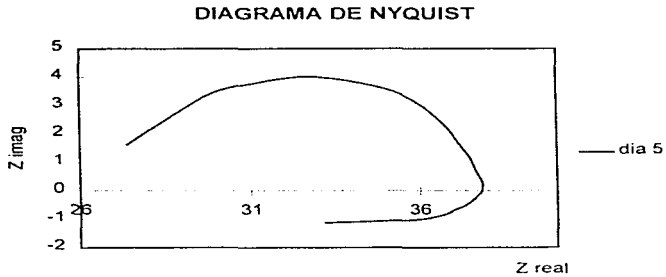


c)

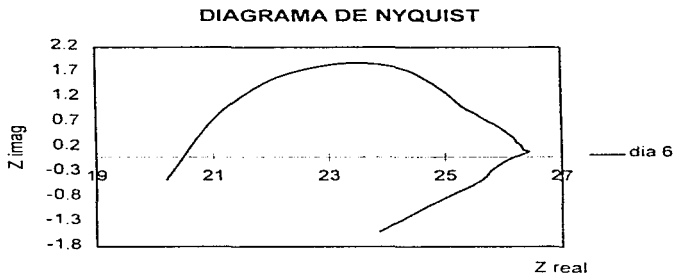


d)

Gráficas 3.3.2 c) día 3 d) día 4

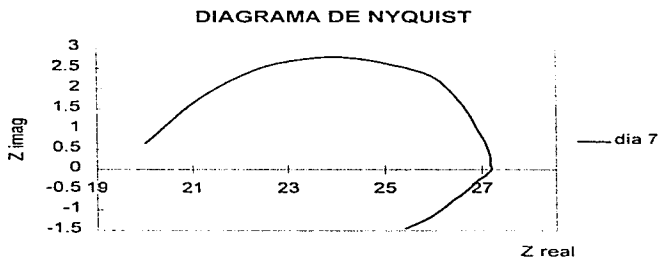


e)

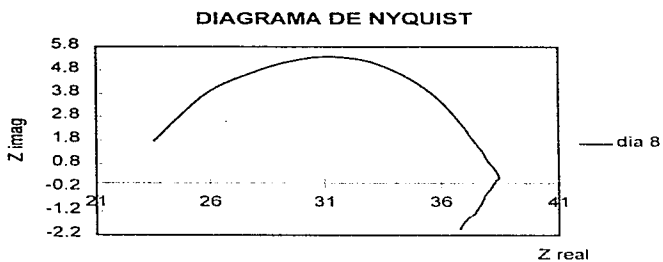


f)

Gráficas 3.3.2 e) día 5 f) día 6

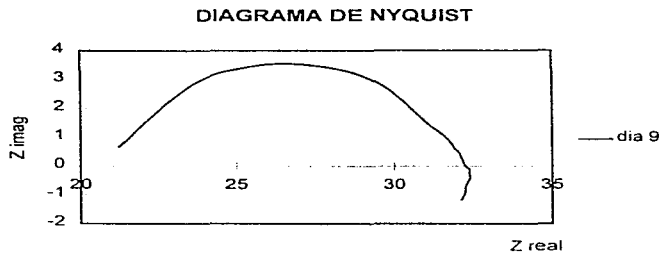


g)

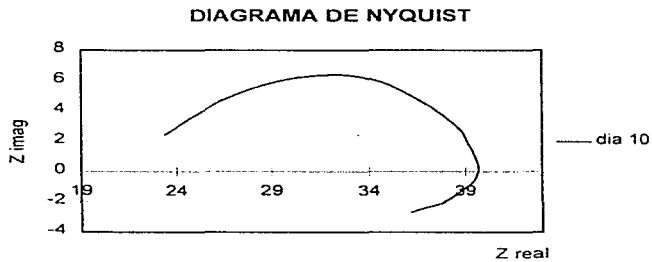


h)

Gráficas 3.3.2 g) día 7 h) día 8



y)



j)

Gráficas 3.3.2 i) día 9 j) día 10

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Resistividad Baja.

De la gráfica 3.1.1 se puede observar que durante el tiempo que duró la prueba, el Aluminio mantuvo siempre un potencial lo suficientemente negativo para tener protegido al acero, para el cual se acepta un potencial de $-0.85V$ con respecto al electrodo de calomel.

Para mantener protegidas catódicamente a las estructuras metálicas de acero, se toma como criterio de protección un valor de potencial de $-0.85V$ ($Cu/CuSO_4$), deducido termodinámicamente.

Al analizar los diagramas de impedancia (gráficas 3.1.2), se observa que todos tienen forma semejante, primero presentan un semicírculo capacitivo a frecuencias altas y medias, y un semicírculo inductivo a bajas frecuencias.

Por lo general, el comportamiento capacitivo se suele asociar a un circuito de Randless, en el cual los elementos eléctricos relevantes son la Resistencia y la Capacitancia del ánodo de Al, los cuales están relacionados con la reacción de transferencia de carga.

El comportamiento inductivo se asocia generalmente a procesos de adsorción relacionados con la formación de películas salinas, como señaló, anteriormente, Uruchurtu¹⁰. En este caso, la presencia de iones cloruro en el medio estudiado, podrían ser los responsables de la formación de esta película salina.

Para facilitar el estudio de los diagramas de impedancia, y de una manera arbitraria, se han asignado los segmentos D_1 , D_2 , D_3 , D_0 a los diferentes parámetros que se pueden observar.

Donde: D_1 = Resistencia a la transferencia de carga.

D_2 = Representa la inductancia

D_3 = Representa la capacitancia

D_0 = Variación de la resistencia del medio estudiado

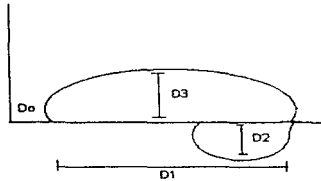


Fig. 6 Parámetros de los Diagramas de Impedancia

A continuación, en las figuras, se presenta la variación de estos parámetros con el tiempo.

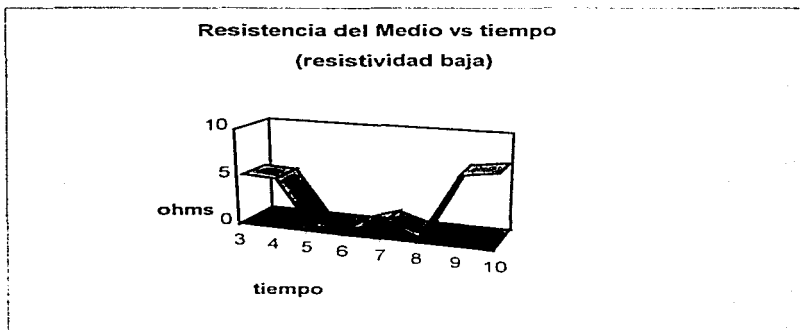


Figura D₀.1

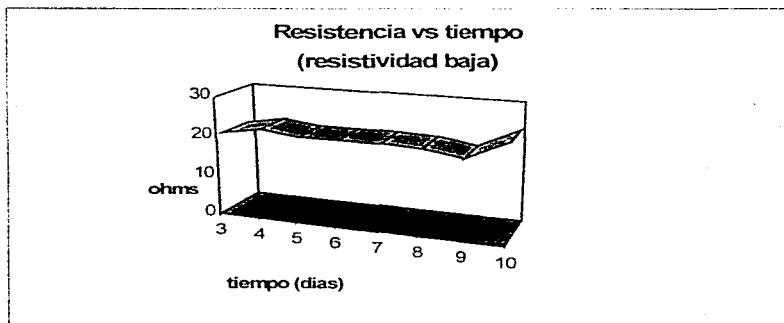


Figura D₁.1

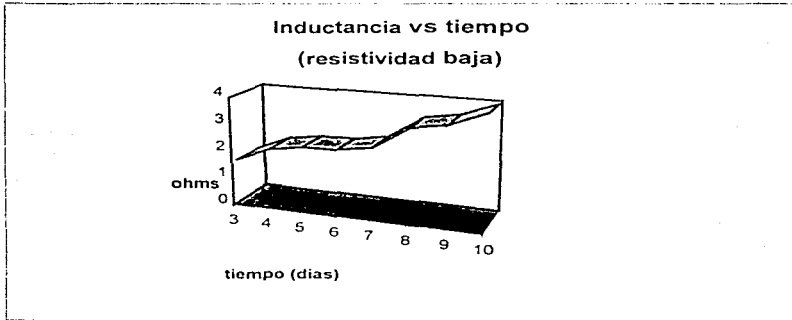


Figura D₂.1

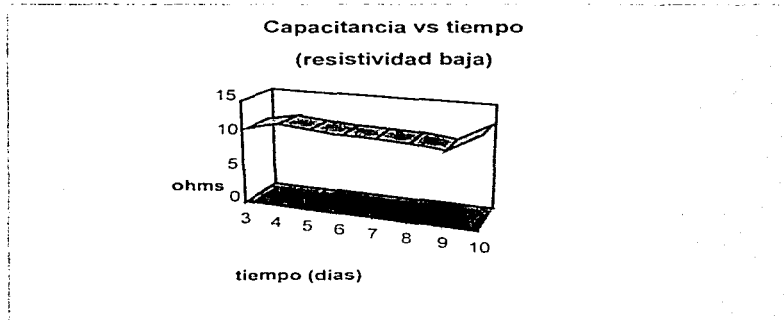


Figura D₃.1

- Figura D₀.1: Se observa que la resistencia del medio no se mantiene constante, pero no varía en un intervalo muy amplio, pues su diferencial más grande es de sólo 6 ohms, lo que nos indica que se puede considerar constante.

-En la figura D₁.1 se ve un ligero incremento hasta el quinto día, para después ir disminuyendo progresivamente.

De acuerdo a la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{\text{CORROSIÓN}} = B/Rt$$

donde: B = cte

Rt = resistencia a la transferencia de carga

Que permite relacionar la velocidad de corrosión con la resistencia a la transferencia de carga. El comportamiento observado corresponde a una depolarización del ánodo de Al, es decir, se está favoreciendo la reacción de disolución.

-Figura D₂.1, se ve una tendencia a aumentar el valor de la R a lo largo del tiempo de estudio, lo cual habla de un fortalecimiento del proceso inductivo; lo cual sería indicio de un fortalecimiento de la película salina formada sobre el ánodo de Al. La reacción global de formación de la película sería:



Con etapas intermedias del tipo:



-Figura D₃.1 : Es la que representa el comportamiento capacitivo, es parecida a D₁.1, lo cual es lógico, tomando en cuenta que se trata de 2 elementos conectados en paralelo. Desde un punto de vista físico, D₃ podría corresponder a la capacitancia de la doble capa, o bien a la de la película salina

El modelado del sistema se realizó a través del programa Equivalent Circuit del profesor Buckamp, obteniéndose un circuito eléctrico R(RQ)(RQ). La simulación obtenida se muestra en las figuras 1.1 y 1.2 , representando los diagramas de Nyquist y Bode, respectivamente.

Los datos obtenidos de esta simulación son:

R-1	2.26924E-2
R-2	30.23384
Q-3	4.58662E-5
n-3	9.03182E-1
R-4	45.50549
Q-5	2.93378E-2
n-5	-1.66521E-1

De acuerdo al valor Q-3, obtenido de la simulación, el cual corresponde a la capacitancia del semicírculo a altas y medias frecuencias, se puede decir que D₃ corresponde a la capacitancia de la película salina, ya que si se tratase de la doble capa, debería de tener valores del orden de 10 a 20 μ F.

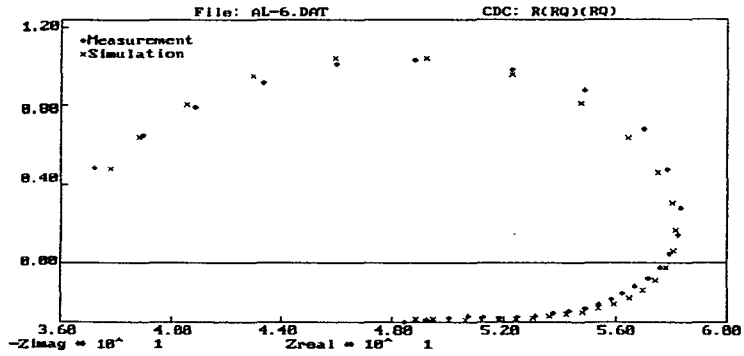


Fig. 1.1

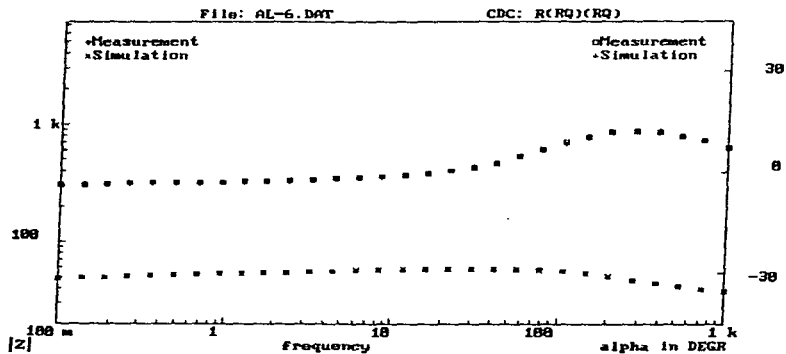


Fig. 1.2

4.2 Resistividad Media.

De la gráfica 3.2.1, se observa que la varilla de acero se mantiene protegida a lo largo de los días de la prueba, ya que el Al conserva un potencial (E) más negativo que esta.

Los diagramas de impedancia (gráficas 3.2.2) presentan la misma tendencia que los obtenidos a resistividad baja, es decir, presentan un semicírculo capacitivo a frecuencias altas y un semicírculo inductivo a bajas frecuencias; de lo que se puede concluir que se sigue favoreciendo la transferencia de carga, y que la película salina ha vuelto a formarse.

A continuación se presentan las figuras de variación $D_0.2$, $D_1.2$, $D_2.2$, $D_3.2$, para la resistividad media, cuyos parámetros fueron explicados anteriormente.

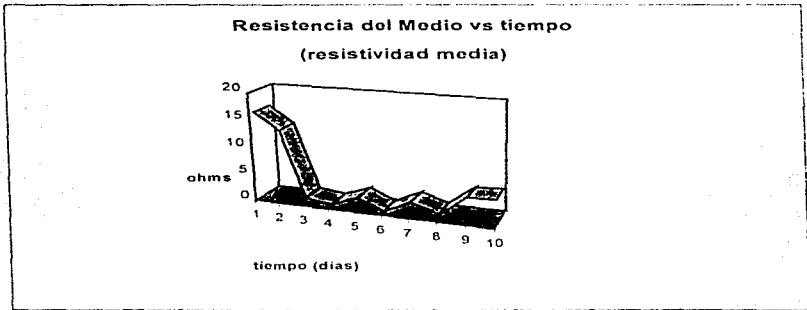


Figura D₀.2

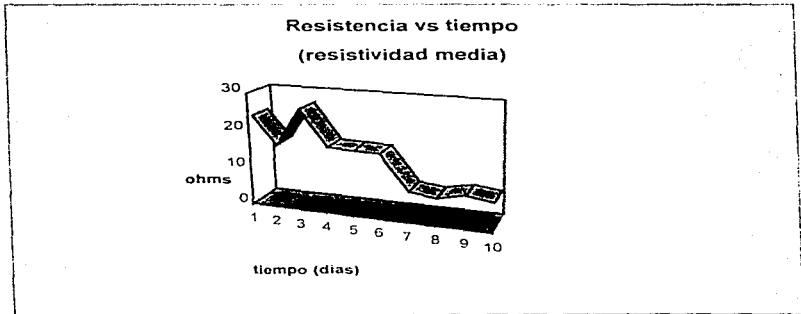


Figura D₁.2

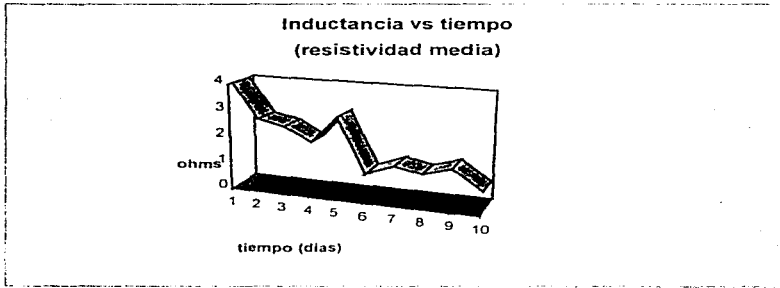


Figura D₂.2

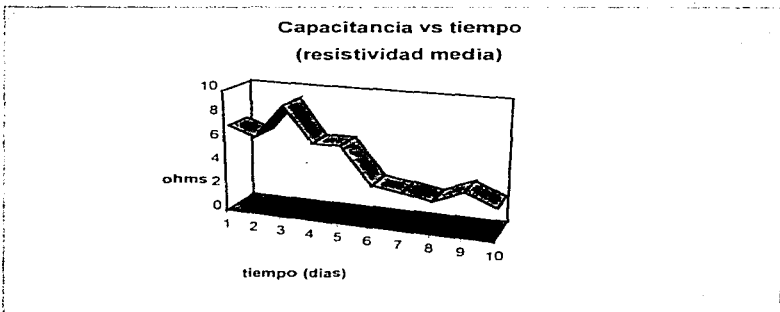


Figura D₃.2

-Figura D_{0,2}: Se puede observar que a partir del tercer día la resistividad disminuyó en, aproximadamente, 15 ohms, lo cual nos indica que no es un sistema aislado, aunque la variación no es considerable.

-Figura D_{1,2}: Se observa una tendencia a disminuir, a pesar de que al tercer día se presenta un incremento, los días subsiguientes disminuye notablemente, lo que nos indica que el ánodo de Al no ha sufrido polarización, es decir, continúa drenando corriente hacia la varilla de acero (cátodo).

-Figura D_{2,2}: Se presenta una tendencia decreciente a través del tiempo, esto indica que la película salina va adelgazándose.

Como hipótesis, se sugiere que al aumentar la resistividad del medio, existen menos iones cloruro en el electrolito, lo que provoca que la adsorción disminuya y la película sea más delgada que cuando la resistividad es menor y hay presencia de mayor cantidad de iones.

-Figura D_{3,2}: Se puede observar la semejanza que tiene con la figura D_{1,2}, pues, como ya se mencionó, son dos elementos conectados en paralelo.

Esta capacitancia corresponde a la de la película salina, como se puede observar en la simulación con el programa Equivcrt, donde el valor de Q-3 es mayor al de la doble capa, es decir, es mayor a $10\mu\text{F}$.

El circuito que se obtiene es un R(RQ)(RQ). Las figuras 2.1 y 2.2 representan la simulación obtenida para el diagrama de Nyquist y Bode, respectivamente.

Los valores que se obtienen de la simulación son:

R-1	12.35734
R-2	17.47317
Q-3	2.12962E-4
n-3	8.10094E-1
R-4	10.27721
Q-5	2.45333E-2
n-5	-6.29263E-1

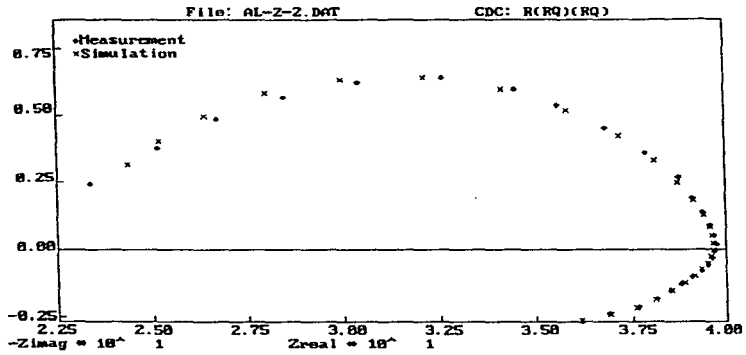


Fig. 2.1

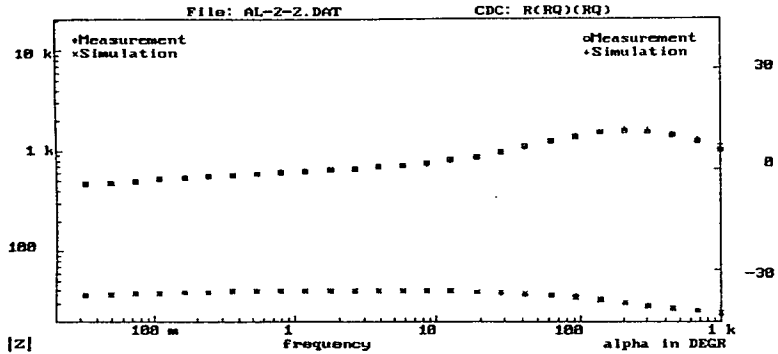


Fig. 2.2

4.3 Resistividad Alta:

En la gráfica 3.3.1 se puede observar que, a pesar de la variación de la resistividad del medio, la varilla de acero continúa protegida por el AI, teniendo un E menor a -0.85V.

Los diagramas de impedancia (gráficas 3.3.2), presentan la misma tendencia que los anteriores, un semicírculo capacitivo, y uno inductivo, lo que muestra que el comportamiento del AI es muy similar en todas las resistividades manejadas

A continuación se presentan las figuras para la variación de los distintos parámetros analizados a través de la técnica de Impedancia Electroquímica, los cuales fueron explicados en el inciso 4.1



Figura D₀.3

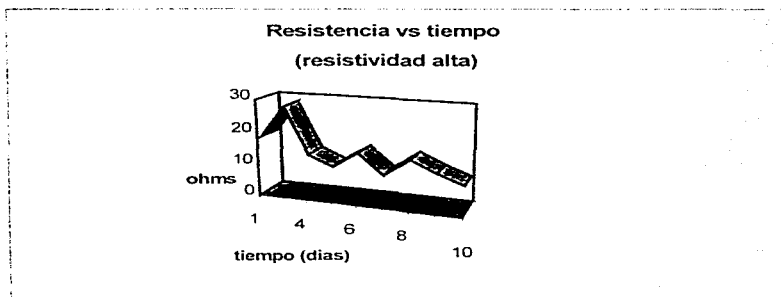


Figura D₁.3

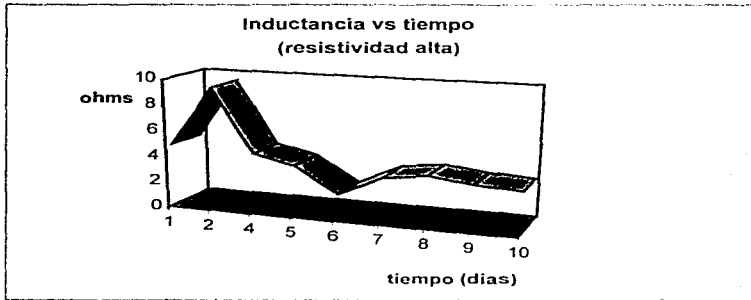


Figura D₂.3

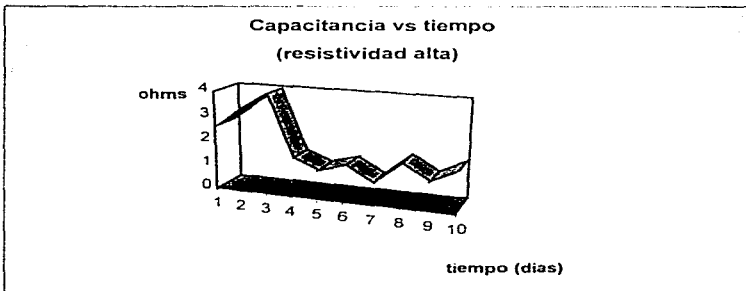


Figura D₃.3

-Figura D₀.3: Se puede observar que la resistividad del medio varía en aproximadamente 9 ohms, lo cual nos habla de una variación pequeña. El sistema funciona adecuadamente a pesar de no estar perfectamente aislado.

-Figura D₁.3: A pesar de existir un aumento en el segundo día, presenta una tendencia a disminuir, esto es indicio de que el ánodo no se ha polarizado a lo largo del tiempo de estudio, continúa permitiendo el drenaje de corriente.

-Figura D₂.3: Se presenta la misma tendencia que en el inciso 4.2, es decir, la película presenta adelgazamiento, lo que indica que la adsorción de iones cloruros es menor debido a que son más escasos.

-Figura D₃.3: Se vuelve a observar la semejanza que presenta con la figura D₁.3, indica que la capacitancia y la resistencia a la transferencia de carga están conectadas en paralelo.

Una vez más se puede observar que el comportamiento capacitivo corresponde al de la película salina, según el modelo simulado, donde Q-3 es mayor al establecido para la doble capa.

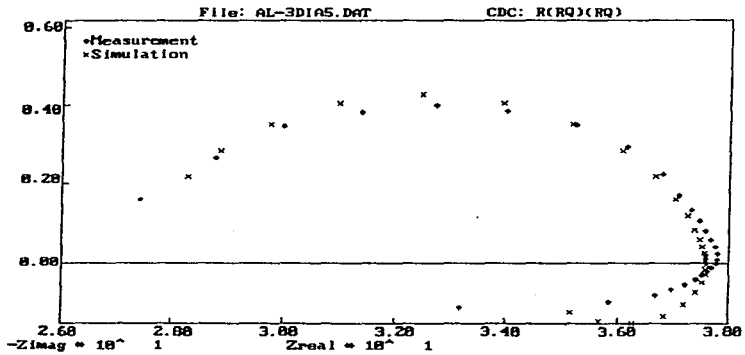
El modelo que se obtiene corresponde a un circuito R(RQ)(RQ), con los valores que se presentan a continuación, las figuras 3.1 y 3.2 corresponden a los diagramas de Nyquist y Bode respectivamente.

R-1	24.03825
R-2	10.84178
Q-3	1.8949E-4
n-3	0.87923
R-4	4.12694
Q-5	7.0044E-2
n-5	-0.83622

NOTA: Se intentó la simulación con un circuito R(RQ)(RL), obteniéndose los siguientes datos y las figuras 4.1 y 4.2.

R-1	24.16216
R-2	10.35343
Q-3	1.8006E-4
n-3	8.78327E-1
R-4	3.12906
L-5	7.73582

Como se puede observar, la simulación del circuito R(RQ)(RQ) es más aproximada a las mediciones.



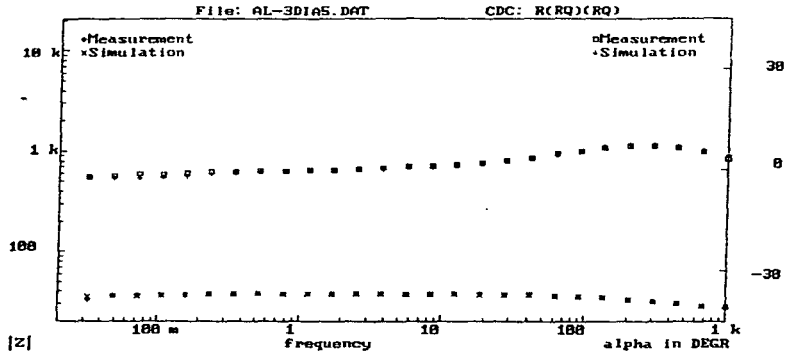


Fig. 3.2

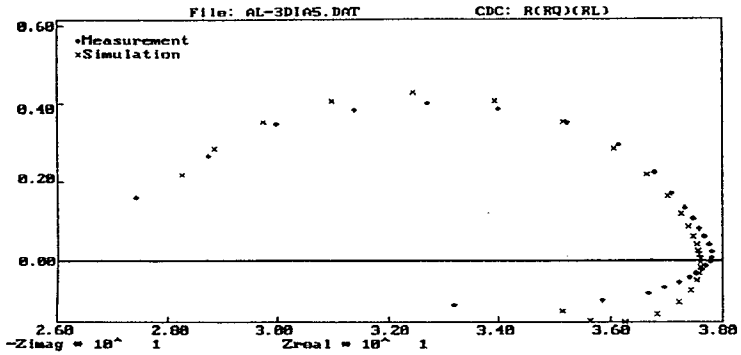


Fig. 4.1

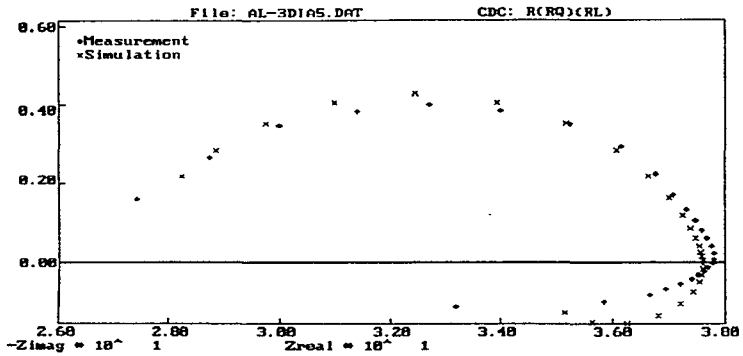


Fig. 4.1

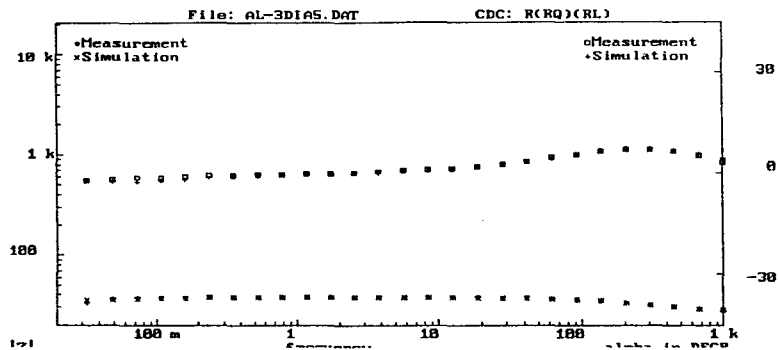


Fig. 4.2

4.4 Mecanismo de corrosión

La simulación obtenida representa un circuito eléctrico del tipo R(RQ)(RQ), cuya representación gráfica es la siguiente:

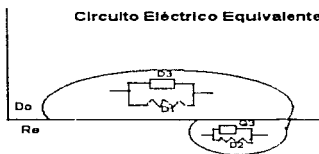


Fig 6 Representación del Diagrama de Nyquist y su circuito eléctrico equivalente

D_3 y Q_3 representan los elementos de fase constante. El elemento D_3 es un capacitor, mientras que Q_3 podría ser la representación de un inductor, debido a la película salina formada por los iones cloruro.

Esta representación es útil para el intervalo de resistividades utilizado, ya que en todos los diagramas de Nyquist obtenidos se observa el mismo comportamiento capacitivo e inductivo.

En la experimentación se observa la disolución del ánodo de Al con formación de una película adsorbida, independientemente de la resistividad del medio dentro del intervalo estudiado.

El circuito eléctrico equivalente obtenido aporta evidencia experimental sobre 2 procesos:

- a) El de transferencia de carga, que debe tener lugar sobre la superficie del ánodo de Al.
- b) Un proceso de adsorción, el cual puede ocurrir en la interfase ánodo-electrolito.

Un resultado que no puede dejar de sorprender es que, en este caso particular, la resistividad del medio parece no influir en el mecanismo de corrosión, como se ve en las figuras D_{1.1}, D_{1.2}, D_{1.3}, en las que la resistencia a la transferencia de carga toma valores que oscilan entre 10 y 20 Ω . Una posible explicación estaría en que la velocidad de migración de los iones cloruro no parece depender de la resistividad del medio. Este resultado, si bien sorprendente desde el punto de la teoría comúnmente aceptada, favorece la utilización de ánodos galvánicos de Al en medios de alta resistividad. Es conocido que los ánodos de Al se han utilizado, tradicionalmente, para la protección catódica de estructuras de acero sumergidas en agua de mar, cuya resistividad es del orden de 20 Ω -cm. Para medios de resistividades superiores a los 1000 Ω -cm se han utilizado, comúnmente, ánodos de Mg de alto

potencial, por lo que los resultados obtenidos en esta tesis abren una perspectiva interesante de emplear el Al en medios de alta resistividad.

Dado que el Al es el ánodo galvánico que, comercialmente, proporciona la mayor eficiencia (90-95%) y que tiene la mayor capacidad de drenaje de corriente, la posibilidad de utilizarlo en estructuras de concreto sujetas a variaciones en la resistividad, lo convierte en una alternativa muy viable.

El dispositivo experimental utilizado en este estudio ha permitido simular el comportamiento anódico del Al mediante arena sílica humedecida con una solución de cloruro de sodio (NaCl), permitiendo variar la resistividad a voluntad, de una manera práctica y sencilla, constituyéndose en una alternativa para efectuar ensayos con ánodos galvánicos para estructuras de concreto.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos puede concluirse lo siguiente:

- 1) Los ánodos de Al son una buena alternativa para la protección catódica del acero en concreto en un amplio intervalo de resistividades.
- 2) El mecanismo de corrosión del Al parece ser independiente de la resistividad, en presencia de iones cloruro.
- 3) La arena sílica ha resultado ser un excelente medio para simular el concreto, constituyéndose en una alternativa para los ensayos de laboratorio.
- 4) El modelado del sistema con ayuda del programa Equivalent Circuit ha permitido proponer un mecanismo de corrosión para el Al.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

6. BIBLIOGRAFÍA

1.- Arcos Carmona Antonio

"Evaluación Electroquímica de Recubrimientos Anticorrosivos Epóxicos y Fenólicos en Sistemas de Distribución de Agua Potable".

Tesis. U.N.A.M. Facultad de Química, 1995.

2.- Ávila Javier, Genescá Joan.

"Más Allá de la Herrumbre".

Fondo de Cultura Económica. Col. La Ciencia desde México. No.9. México 1996.

3.- Ávila Javier, Genescá Joan.

"Más Allá De la Herrumbre II, La Lucha contra la Corrosión".

Fondo de Cultura Económica. Col. La Ciencia desde México. No.79. México 1989.

4.- Betancourt Sánchez Luis Fernando.

"Impedancia Electroquímica de Ánodos Galvánicos de Magnesio".

Tesis. U.N.A.M. Facultad de Química, 1992.

5.- Hladky K., Callow L.M. and Dawson J.L.

"Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction".

Corrosion Journal. 1980, Vol.15, No.1.

6.- Martin Brian A.

"Magnesium Anode Performance".

Materials Performance. August, 1987.

7.- Rodríguez Becerril Angélica

"Carbonatación en Concreto Armado: Efecto del Medio de Curado y la Exposición en Diferentes Ambientes en la Velocidad de Corrosión del Acero de Refuerzo".

Tesis. U.N.A.M. Facultad de Química., 1996.

8.- Ruiz García Norman

"Corrosión en Concreto armado en Presencia de Cloruros: Efecto del Tipo de Cemento y de la Relación Agua-Cemento".

Tesis. U.N.A.M. Facultad de Química, 1996.

9.- Tejada Castañeda Silvia, Salas Sánchez Juan Manuel.

"Glosario de Términos de Corrosión".

U.N.A.M. Facultad de Química, 1995.

10.- Uruchurtu Chavarin J.

"Electrochemical Investigations of the Activation Mechanism of Aluminium".

Corrosion. Junio, 1991. Vol 47

11.- Valverde Valdés José Manuel.

"Impedancia Electroquímica de la Galena en las Condiciones de Flotación".

Tesis. U.N.A.M. Facultad de Química, 1992.

12.- Whiting D.A., Nagi M.A. and Broomfield J.P.

"Laboratory Evaluation of Sacrificial Anode Materials for Cathodic Protection of Reinforced Concrete Bridges".

Corrosion. June 1996.