

135
2el.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**ESTUDIO DEL MECANISMO DE REDUCCION DEL
OXIGENO SOBRE UN ACERO EN SOLUCION DE
HIDROXIDO DE CALCIO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
I N G E N I E R A Q U I M I C A
P R E S E N T A
J O S E F I N A R I O S P A D U A



MEXICO, D. F.

1997

**TESTIS 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:

PRESIDENTE

Prof. ALVAREZ RUIZ MARÍA MAGDALENA

VOCAL

Prof. FARRERA GAMBOA LUIS F.

SECRETARIO

Prof. RODRÍGUEZ RIVERA CARLOS

1er SUPLENTE

Prof. AGUILAR MARTÍNEZ MARTHA

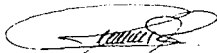
2do. SUPLENTE

Prof. GONZÁLEZ SÁNCHEZ JORGE ANTONIO

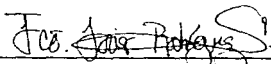
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LAB. DE CORROSIÓN. EDIF D.

FAC. DE QUÍMICA U.N.A.M.



Asesor del tema: I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera.



SUPERVISOR

técnico: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



Sustentante: Josefina Ríos Padua

AGRADECIMIENTOS:

A DIOS NUESTRO SEÑOR POR TODO LO RECIBIDO.

*A MI FAMILIA Y EN ESPECIAL A MI MADRE POR SU APOYO
INCONDICIONAL.*

A LA UNAM CON GRATITUD Y RESPETO

A TODOS MIS PROFESORES Y AMIGOS

GRACIAS

ÍNDICE

	Pag
RESUMEN	i.
1.- INTRODUCCIÓN	1.
2.- OBJETIVOS	4.
3.- MARCO TEÓRICO	
3.1.- Interfase electrizada.....	5.
3.2.- Modelos de Corrosión.....	9.
3.3.- Factores que afectan a la velocidad de corrosión.....	11.
3.4.- Cinética de un proceso de corrosión.....	16.
3.5.- Corrosión por reducción del oxígeno.....	24.
3.6.- Mecanismo de reducción del oxígeno.....	27.
3.7.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	31.
4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
4.1.- Planteamiento.....	42.
4.2.- Procedimiento.....	45.
4.2.1.- Experimento No.1.....	45.
4.2.2.- Experimento No.2.....	46.
5.0- RESULTADOS.	
5.1.- Experimento No.1.....	48.
5.1.1.- Curvas de Polarización Catódica.....	50.
5.1.2.- Diagramas de Impedancia.....	52.
5.2.- Experimento No.2.....	54.
5.2.1.- Curvas de polarización catódica.....	54.
5.2.2.- Diagramas de Impedancia.....	55.

6.0.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	
6.1.- Experimento No.1.....	62.
6.1.1.- Curvas de Polarización Catódica.....	62.
6.1.2.- Diagramas de Impedancia.....	63.
6.2.- Experimento No.2.....	64.
6.2.1.- Curvas de polarización catódica.....	64.
6.2.2.- Diagramas de Impedancia.....	66.
 7.0.CONCLUSIONES.....	 68.
 8.0- BIBLIOGRAFÍA.....	 69.

RESUMEN

La reducción del oxígeno juega un papel importante en la corrosión del hierro en ambientes aireados, en este caso en particular, la reducción del oxígeno ocurre en la superficie oxidada del acero inmerso en concreto.

Las aleaciones que tienden a pasivarse requieren de oxígeno para entrar a un estado pasivo o de mínima velocidad de corrosión, pero a altos niveles de oxígeno, se favorece una fuerte reacción catódica y tiende a aumentar la velocidad de corrosión.

Por lo anterior, en el presente trabajo se estudió el comportamiento de la reducción del oxígeno, utilizando las técnicas de curvas de polarización catódica y de espectroscopía de impedancia electroquímica, el estudio se llevó a cabo sobre una varilla de acero inmersa en una solución de hidróxido de calcio.

En la primera parte experimental se varió el pH de la solución de hidróxido de calcio (12.02, 11.02, 10.01, 9.00 y 8.45), utilizando bicarbonato de sodio, así se obtuvo el rango en el que ocurre la reducción del oxígeno, para pH(s) de 12.02 y 11.02 el rango de reducción del oxígeno se observa mayor con respecto a los demás pH(s).

Para la segunda parte experimental se trabajó a pH=12.02 deaireando la solución, aireando y a condiciones normales; en este caso se observó el cambio de pendiente que indica el proceso de reducción del oxígeno.

1.0. INTRODUCCIÓN

El concreto ha sido durante mucho tiempo, el material de construcción de mayor consumo, dentro de sus ventajas se incluyen eficiencia estructural y costos reducidos, sin embargo, la corrosión del acero de refuerzo en los concretos armados es la causa principal del deterioro de las estructuras. Las primeras observaciones sobre la corrosión del acero en el concreto, fueron hechas a principios de este siglo, sin embargo, debido a múltiples problemas relacionados con la corrosión en varios tipos de estructuras el estudio de la corrosión de los refuerzos embebidos en concreto toma gran importancia en la segunda mitad de este siglo [1].

El concreto ofrece esencialmente dos ventajas:

a) Es una barrera física, que impide el contacto directo del acero con el medio ambiente.

Las características físicas del concreto como aislante están relacionadas con la estructura de la red de los poros generada debido al exceso del agua que es necesario utilizar en el amasado.

b) Y por otro lado el líquido que se encuentra en sus poros, sirve para pasivar al acero.

Un metal es pasivo si al ser expuesto a un medio, termodinámicamente hay una disminución en la energía libre asociada con un paso de su estado metálico a productos de corrosión muy estables [20].

La pasividad del concreto es debida a un gran número de factores dependientes del medio ambiente y de los materiales del acero de refuerzo; cuando la humedad es suficiente en los poros del concreto se forma una solución altamente alcalina (pH 12 a 13).

Gran parte de la solución de los poros está compuesta de iones sodio y iones potasio, existiendo en menor cantidad iones calcio.

En estas condiciones existe la formación de capas de óxidos porosos sobre la superficie del acero; estas capas consisten principalmente de magnetita.

La cantidad relativa de los óxidos depende del tipo y proporción de cemento utilizado y de las relaciones agua/cemento

La corrosión del acero en concreto ocurre en presencia del oxígeno y de la humedad, cuando la pasividad del acero es destruida.

CARACTERÍSTICAS DE LA CAPA PASIVANTE

- Baja conductividad iónica
- Baja solubilidad química
- Alta conductividad de disolución
- Amplio intervalo de potencial en el que es termodinámicamente estable.
- Buena adherencia al metal
- Alta resistencia a la compresión.

El proceso de la formación de la capa pasivante bajo condiciones adecuadas de pH, temperatura y humedad está dada por:

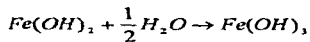
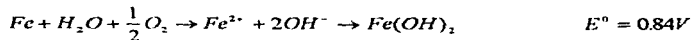
1.- La disolución parcial del hierro por oxidación. En el ánodo, el hierro se oxida a iones ferrosos.



2. La reducción del O_2 a iones OH^- . En el cátodo el O_2 se reduce a iones OH^- debido al alto pH del concreto y a la presencia del oxígeno disuelto.



La reacción total es:



2.0.- OBJETIVOS.

- 1.- Identificar la zona en la que ocurre la reducción del oxígeno en soluciones que simulan al concreto reforzado a diferentes pH(s) 8,9,10,11,12.
- 2.- Comprobar la depolarización del sistema al variar la concentración del oxígeno
- 3.- Identificar la formación de capas pasivas mediante la utilización de técnicas electroquímicas

3.1. INTERFASE ELECTRIZADA

Los procesos relacionados con la corrosión dependen en gran parte, de la estructura de la doble capa, es decir, del campo eléctrico a través de la interfase.

En condiciones de equilibrio, las fuerzas medias en el tiempo son iguales en todos los sentidos y en todos los puntos del electrolito (isotropía y homogeneidad perfectas) y no deben existir campos eléctricos netos o resultantes en ninguna dirección preferida.

El electrolito termina en el límite de la fase por la presencia de un material extraño por lo tanto sus características son diferentes.

Las fuerzas que operan sobre las partículas situadas cerca del límite de la fase son, por lo tanto, anisótropas (las fuerzas son diferentes en diferentes sentidos).

En la región de la interfase se presenta una orientación neta de los dipolos del disolvente y una carga neta o en exceso en una lámina paralela a la superficie del electrodo.

Lo anterior implica que la electroneutralidad en la parte del límite de la fase constituida por el electrodo se ha roto, por lo tanto, la región de la interfase correspondiente al electrolito adquiere una carga neta o en exceso.

Las fuerzas eléctricas que operan entre el metal y la disolución constituyen el campo eléctrico a través del límite electrodo-electrolito, la fuerza del campo es enorme del orden de 10^7 V/Cm.

El término de doble capa eléctrica describe la ordenación de cargas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites de un electrolito.

Lo anterior surgió a raíz de un primer estudio en el que se creía que la

interfase siempre estaba formada por solo dos capas de cargas, una positiva y la otra negativa.

Las dobles capas son consecuencia general del contacto entre dos fases en un límite. A través de una superficie cualquiera de contacto entre dos fases, se desarrollara una diferencia de potencial.

Consideremos la interfase metal -disolución de la figura 3.1.1, el metal esta constituido por los iones positivos de la red cristalina y electrones libres. Cuando el metal se carga con un exceso de densidad de carga (q_M), ello significa que hay un exceso de electrones libres (q_M es negativa) o un defecto de los mismos (q_M es positiva) sobre la superficie del metal.

La primera fila esta ocupada, en gran parte, por moléculas dipolares de agua. El exceso de carga presente en el metal produce una orientación preferente de las moléculas de agua. Esta es la capa de hidratación del electrodo.

La segunda fila esta conformada de iones solvatados en su mayor parte. El lugar geométrico de los centros de estos iones solvatados recibe el nombre de plano exterior de Helmholtz (OHP) Por encima de la primera fila de moléculas de agua y entre los iones solvatados, se encuentran otras moléculas de agua, que conforman una especie de capa de hidratación secundaria.

En el caso más simple el exceso de densidad se carga en el OHP es igual y de signo opuesto al existente sobre el metal.

Un caso, no tan sencillo, es aquel en el que la densidad de carga en el OHP es menor a la carga presente en el metal, entonces el exceso de densidad de carga de la disolución decrece al aumentar la distancia al electrodo.

Pese a que la primera fila está ocupada, en gran parte, por moléculas de agua, existen algunas especies iónicas que encuentran su camino hacia el frente, los iones que se ponen en contacto con el electrodo son aquellos que carecen de una capa de solvatación primaria cuando se encuentran en el seno de la

disolución. El lugar geométrico de los centros de estos iones recibe el nombre de plano interior de Helmholtz (IHP).

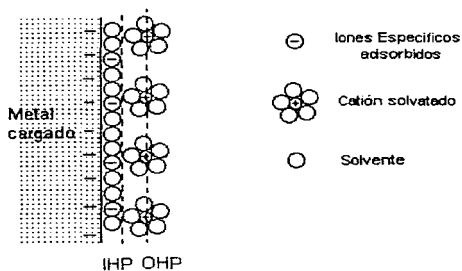


Fig.3.1.1. Representación esquemática de la estructura de una interfase electrizada.

Modelo de Helmholtz. Esta constituido por una capa rígida de iones de carga opuesta a la del metal y separado por esferas de hidratación. Este modelo resulta demasiado rígido para explicar la dependencia existente entre las capacidad y el potencial.

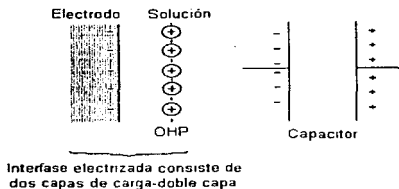


Fig.3.1.2. Representación esquemática de el modelo de Helmholtz

Modelo de Gouy-Chapman. Ellos pensaron en liberar a los iones de su permanencia en una lámina paralela al electrodo; pero al estar los iones libres, quedan expuestos al bombardeo térmico por las partículas de la disolución.

Los iones de carga opuesta a la del metal se representa en mayor cantidad en la vecindad del metal y va disminuyendo hacia el electrolito.

Modelo de Stern. La versión más sencilla de la teoría de Stern consiste en eliminar la aproximación que admite que los iones son cargas puntiformes; los iones no pueden acercarse a un electrodo a una distancia menor que cierta distancia crítica a del electrodo.

Modelo de Bockris, Davanathan y Muller. Los iones no son considerados como cargas puntuales sino que son partículas tridimensionales, se toma en cuenta al disolvente y se forma una capa de dipolos orientados en la superficie del metal que solo puede ser penetrada por los aniones adsorbidos químicamente.

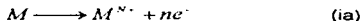
3.2. MODELOS DE CORROSIÓN

La corrosión del acero embebido en concreto puede ser considerada como un proceso en el cual el metal actúa como ánodo de una celda electroquímica; así también se requiere de un cátodo complementario en el cual el oxidante es reducido y de un electrolito con sales disueltas encontrado en los poros del concreto.

El oxidante es considerado usualmente como una combinación del oxígeno de la atmósfera y de los iones hidrógeno del electrolito.

El modelo de la microcelda se aplica en los casos de corrosión uniforme de un área del acero embebido, que es atacada directamente por un oxidante.

La oxidación del metal ocurre en una serie de sitios anódicos por una corriente faradaica, determinada por la velocidad de oxidación:



En la reacción del proceso de oxidación de los sitios catódicos son de igual corriente y de signo contrario.



En la microcelda, los sitios anódicos y catódicos están uniformemente distribuidos sobre el área activa, por lo tanto el sustrato funciona como un bielectrodo.

Un segundo modelo nos habla de macroceldas, en este caso las zonas anódicas y catódicas activas están distantes una de la otra, pero en contacto metálico

El proceso de celda involucra un flujo de electrones del ánodo al cátodo, a través del metal conductor.

La celda puede desarrollar dos diferentes regiones en un reforzado, con una región que actúa como ánodo y otra que actúa como cátodo; o puede involucrar dos diferentes regiones en una varilla de acero simple.

Si el acero embebido es activo, la corrosión puede ocurrir en las áreas de potenciales más negativos en el sustrato, y la reacción de oxidación puede ocurrir en áreas más positivas.

Una macrocelda puede ser construida realmente y se puede medir la velocidad de corrosión con la corriente a través del metal conductor, pero estudios fieles son difíciles por la existencia de múltiples direcciones de corriente dentro del acero embebido.

En resumen, un área activa puede ser sometida a corrosión por una combinación de procesos de micro y macroceldas.

En el caso de una microcelda, el potencial es una mezcla de valores determinados por la interacción de los pares activos de la superficie del sustrato corroído.

En el caso de una macrocelda, el acero corroído es un monoelectrodo y el potencial del acero es determinado por actividades relativas de el sustrato y de los productos de corrosión.

En cada caso el potencial no se relaciona fácilmente con la velocidad de corrosión, pero existen normas (ASTM C876-80) en los cuales se indica que a potenciales más positivos de -0.12 V vs ESC, existe una probabilidad de más del 90% de que no haya corrosión, pero si el potencial es más negativo de -0.27 V, hay mas del 90% de posibilidades de que haya corrosión activa. Entre -0.12 y -0.27 la corrosión activa es incierta [17].

3.3. FACTORES QUE AFECTAN A LA CORROSIÓN EN CONCRETO

El proceso de corrosión es extremadamente complicado debido a la existencia de varios factores que involucran: al concreto, al refuerzo metálico y al ambiente que lo rodea.

1.- CONCRETO

- A) PERMEABILIDAD.
- B) RELACIÓN AGUA/CEMENTO
- C) COMPACTACIÓN.
- D) TIPO DE CEMENTO.
- E) ADITIVOS
- F) INHIBIDORES
- G) pH

2.- REFUERZO METÁLICO

- A) COMPOSICIÓN QUÍMICA.
- B) NATURALEZA FÍSICA
- C) CONDICIÓN SUPERFICIAL
- D) PROPIEDADES MECÁNICAS.

3.- AMBIENTE

- A) HUMEDAD
- B) TEMPERATURA
- C) PRESIÓN
- D) Cl^- , O_2 , SO_4^{2-} , CO_2

Ya se vió que son numerosos los factores que influyen en la corrosión, sin embargo, son pocos los que tienen la capacidad de alterar la pasividad del acero de refuerzo, estos factores son:

CARBONATACIÓN.- Es una reacción que ocurre en presencia de agua de acuerdo a:



Esta reacción sugiere que la carbonatación tiene una relación muy estrecha con la composición química de la solución del poro en el concreto; ya se mencionó anteriormente que la solución del poro está compuesta principalmente por iones sodio y potasio en equilibrio estos dos con los iones de hidróxido.

El carbonato de calcio difícilmente se disolverá en una solución de pH alto (12,13) el carbonato de calcio producido de acuerdo a la ec.2 se precipita y es debido a esto que la concentración de iones calcio es baja.

El carbonato de calcio en un inicio actúa como impermeabilizante en el concreto, a medida que esta reacción se siga dando se formará el bicarbonato de calcio ec.2.

El proceso de carbonatación es repetido, así que la velocidad de la carbonatación esta gobernada por el pH de la solución en el poro

Cualquier ácido o cualquier líquido que neutralice la alcalinidad es un factor importante que influye en la corrosión.

ACOMPLEJANTES: La presencia de acomplejantes que cambian fundamentalmente la concentración de iones metálicos en la solución, disminuyendo el potencial reversible del metal, permite el ataque por agresivos menos nobles, que el metal en su estado normal.

DEPOLARIZANTES: El oxígeno es un depolarizante, supongase que se agrega agua oxigenada, a un sistema en el cual, el metal se corroe por presencia del oxígeno, la consecuencia sería que la presencia de oxígeno adicional lograría que la reacción catódica se depolarizara y por lo tanto que la velocidad de corrosión aumentara.

Además del oxígeno existen otras sustancias que depolarizan la reacción, por ejemplo el ácido nítrico (HNO_3), tiene la misma función.

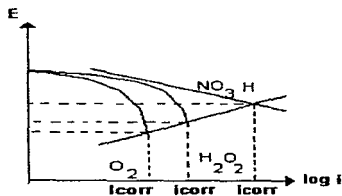


Fig.3.3.1. Curvas que muestran el efecto de agentes depolarizantes.

Cuando el agente agresivo es el oxígeno disuelto, la reacción parcial catódica se polariza frecuentemente hasta alcanzar la zona de densidad de corriente límite difusional.

En este caso la velocidad de corrosión coincide con la densidad de corriente límite como muestra la curva 1 de la figura 3.3.2 que se muestra a continuación.

Si el líquido es agitado el transporte de O_2 hasta la superficie es mejorado y la densidad de corriente aumenta. El resultado es un aumento apreciable de la i_{corr} (curva 2).

Es posible también que la velocidad de agitación sea tal que a partir de ese valor, no ejerza más influencia sobre la velocidad de corrosión. En estas condiciones la reacción de reducción del oxígeno deja de estar controlada por difusión y pasa a ejercer el control la reacción de transferencia de cargas (curva 3)

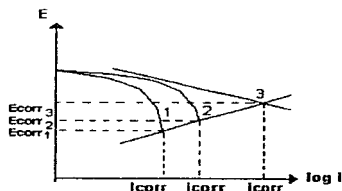


Fig.3.3.2. Curvas que muestran el efecto de la velocidad de agitación en el transporte del oxígeno.

IONES DESPASIVANTES: Sulfuros, sulfatos, sulfocianuros y muy especialmente los cloruros pueden provocar una corrosión localizada por picaduras si se encuentran en la masa del concreto por encima del límite o umbral que los hace agresivos, en este medio específico los cloruros son los más peligrosos porque se añaden al concreto como aditivos o están presentes en los constituyentes.

El límite propuesto por diversos autores, para la concentración recomendable de cloruros que pueden ser admitidos en el concreto con el mínimo riesgo de corrosión de las armaduras es del 0.4 % en relación al peso del cemento y 0.1 % en peso para estructuras pretensadas. [4,24,25]

3.4. CINÉTICA DE UN PROCESO DE CORROSIÓN

La mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, es decir, su desarrollo implica la transferencia de carga eléctrica.

La cinética es una herramienta que sirve para evaluar a un material y el uso adecuado de éste. Con el estudio y conocimiento de los parámetros cinéticos se puede estudiar la velocidad de reacción anódica y catódica, se busca predecir qué cantidad de metal por unidad de tiempo se disuelve en un medio dado.

En 1938 Wagner y Traud con la publicación de su artículo "Concerning the evaluation of corrosion reactions by superposition of electrochemical partial reactions and concerning of potencial formation on mixed electrodes", sentaron las base de la teoría del potencial mixto, en el cual se explican las reacciones de corrosión aun sin aceptar la existencia de ánodos y cátodos locales, si se asume que las reacciones parciales de oxidación y reducción ocurren en la interfase metal-electrolito y que estas reacciones están en constante cambio bajo una distribución estadística de posición tiempo. También demostraron que bajo ciertas circunstancias es posible calcular la velocidad de reducción usando métodos electroquímicos y obtuvieron buenas correlaciones de velocidades de corrosión a través de curvas de polarización usando lo que ahora se llama "Extrapolación de tafel"[30]

EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Tafel encontró en forma experimental que generalmente el flujo neto de corriente varía linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio.

$$\eta = a + b \log I_{\text{neto}}$$

η = Sobrepotencial

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}}$$

El sobrepotencial es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema a partir de su valor de equilibrio original.

I_{neto} es la densidad de corriente neta anódica y catódica.

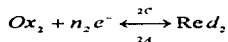
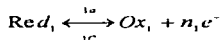
a y b son constantes.

La ecuación de tafel corresponde a una línea recta donde la variable independiente es la corriente presentada en forma logarítmica y la variable dependiente es el sobrepotencial.

La constante "a" está relacionada con el valor de las reacciones anódicas y catódicas (I_{neto}) bajo condiciones de equilibrio, es decir, cuando el sobrepotencial vale cero.

Si la desviación del potencial de equilibrio es positiva (+ η) el proceso es anódico lo cual implicaría que el metal se oxidará o disuolvió. Cuando ocurre una desviación negativa (- η) el proceso que se lleva a cabo es catódico y ocurren reacciones de reducción en la interfase metal-electrolito.

Las ecuaciones de Butler-Volmer relacionan la corriente (I_{net}) y el potencial (E) Así para el par de reacciones electroquímicas



$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{01} \left[e^{\left(\frac{n_1 - E_{1a}}{b_1 1a}\right)} - e^{\left(\frac{-E - E_{1c}}{b_1 1c}\right)} \right]$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{02} \left[e^{\left(\frac{E - E_{2a}}{b_2 2a}\right)} - e^{\left(\frac{-E - E_{2c}}{b_2 2c}\right)} \right]$$

$$I_r = I_1 + I_2$$

$$I_r = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c}$$

DONDE:

$$I_{1a}, I_{2a} = \text{CORRIENTES ANÓDICAS DE LOS PARES } \frac{OX_1}{RED_1} \text{ Y } \frac{OX_2}{RED_2}$$

$$I_{1c}, I_{2c} = \text{CORRIENTES CATÓDICAS DE LOS PARES } \frac{OX_1}{RED_1} \text{ Y } \frac{OX_2}{RED_2}$$

I_T = CORRIENTE TOTAL

E_{o1}, E_{o2} = POTENCIAL DE EQUILIBRIO $\frac{OX}{RED}$

I_{o1}, I_{o2} = CORRIENTE DE INTERCAMBIO PARA EL PAR $\frac{OX}{RED}$ EN EL POTENCIAL E

Si se aplica un sobrepotencial de al menos 120 mV, ya sea en dirección anódica o catódica se obtiene las siguientes pendientes relacionadas con las pendientes de Tafel.

$$a = \frac{RT}{\alpha nF} \log i_a$$

$$b = \frac{RT}{\alpha nF}$$

En el comportamiento anódico tenemos:

$$a_a = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \log i_o$$

$$b_a = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

Donde: R= Constante de los gases

T= Temperatura

α = Coeficiente de simetría

Desarrollando ecuaciones de cinética electroquímica obtendremos:

$$I_T = I_{corr} \left[e^{\left(\frac{E-E_{eq}}{nF\alpha}\right)} - e^{\left(\frac{E-E_{eq}}{nF2\alpha}\right)} \right]$$

Es importante mencionar que la ecuación de Butler-Volmer se obtuvo considerando los siguientes aspectos:

- Control activacional.
- No se producen caídas óhmicas en el electrolito ni en capas superficiales del electrodo. No existe control resistivo.
- No hay polarización por concentración. No existe control por transporte.

$$|I_{1c}| \approx I_{2a} \approx 0$$

- El metal funciona simultáneamente como ánodo y como cátodo.
- No ocurren reacciones electroquímicas secundarias [31].

3.4.1. DIAGRAMAS DE POTENCIAL Vs pH (POURBAIX).

Estos diagramas dan un panorama completo de las zonas de estabilidad en un sistema metal-solución. Los datos necesarios para su construcción son básicamente, las energías libres de formación de todos los productos de corrosión. Con ayuda de la ecuación de Nernst es posible obtener expresiones matemáticas de las líneas que dividen las regiones donde el metal o alguno de sus compuestos son estables.

Las líneas horizontales de la figuras 3.4.1.1 y 3.4.1.2, corresponden a reacciones electroquímicas independientes del pH. En este caso las líneas (19) separan la fase metálica de los iones Fe^{2+} en solución.

$$E = E^{\circ} + \frac{2.3RT}{nF} \log a_{M^{n+}}$$

$$\text{donde } E^{\circ} = \Delta G^{\circ} / nF$$

Las reacciones químicas sin transferencia de electrones definen líneas verticales.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

Las líneas inclinadas corresponden a reacciones electroquímicas en las que participa el H_2O

En todos los diagramas potencial-pH se incluyen además las líneas que corresponden a los equilibrios de los agentes agresivos corrientes. La línea "a" para el H_2/H^+ y la línea "b" para el O_2/H^+

El criterio de estabilidad de un metal puede ser fijado en una concentración de especies en solución menor que 10^{-9} M de este modo quedan delimitadas varias zonas que pueden ser denominadas , en primera instancia de inmunidad, de corrosión y de pasividad .La inmunidad del metal se consigue si el potencial se lleva a valores suficientemente negativos, donde la concentración de especies no puede

superar los 10^{-6} M.

La zona de corrosión corresponde al ámbito donde es posible alcanzar concentraciones teóricamente infinitas de cationes metálicos y que en la práctica estarán limitadas por razones de solubilidad de las sales presentes. Finalmente, la zona de pasividad se caracteriza por la presencia de compuestos sólidos que en la práctica son capaces de separar en forma efectiva la fase metálica del medio agresivo, deteniendo la corrosión.

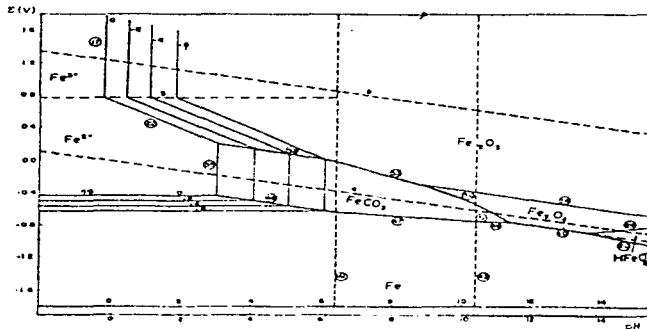


Fig.3.4.1.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 25 °C considerando la formación de óxidos.

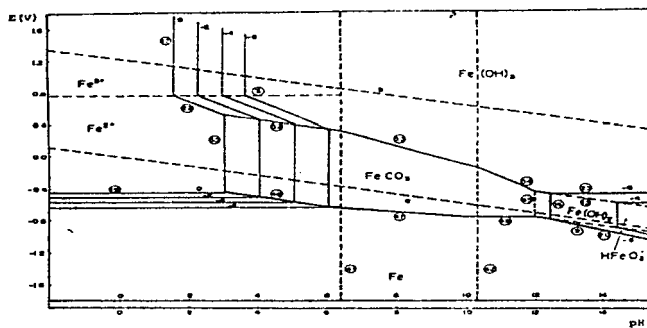
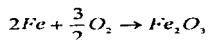


Fig.3.4.1.2. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 25 °C considerando la formación de hidróxidos.

3.5. CORROSIÓN POR REDUCCIÓN DEL OXÍGENO

Este tipo de corrosión es muy importante desde el punto de vista práctico, ya que es el que opera en soluciones neutras o débilmente ácidas o alcalinas.

La velocidad del proceso, en la mayoría de los casos, está limitada por la velocidad de difusión del oxígeno. La velocidad de corrosión (i_{corr}) coincidirá entonces, con la densidad de corriente límite difusional del O_2 . La forma más común de corrosión por oxígeno es la herrumbre, El oxígeno reacciona con el acero para formar óxido de hierro.



El oxígeno actúa como un depolarizador, desplazando los electrones del cátodo y acelerando la reacción de corrosión. El oxígeno presente actúa como aceptor adicional de electrones en el cátodo disminuyendo así los requerimientos de energía y permitiendo que la reacción aumente de velocidad.

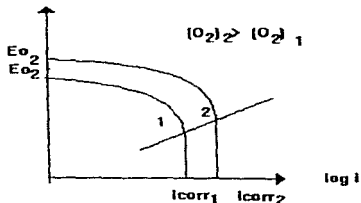


Fig. 3.5.1 Curvas que muestran el efecto de la concentración del oxígeno.

La oxidación (pérdida de electrones) de los iones ferrosos (Fe^{2+}) a iones férricos (Fe^{3+}) también causa que la velocidad de corrosión aumente si su pH es mayor de 4; la razón es que cuando el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipita, la reacción de corrosión aumenta de velocidad contribuyendo con más iones ferrosos en la solución manteniendo el equilibrio.

Cuando los iones ferrosos son oxidados a iones férricos, se dificulta el estado de equilibrio y la velocidad de corrosión aumenta dramáticamente.

Cuando está presente el oxígeno en cantidad suficiente en el agua, el proceso de oxidación puede ocurrir antes de que los iones ferrosos tengan la oportunidad de difundirse en la superficie metálica corroída.

Cuando esto ocurre, el hidróxido férrico puede precipitar sobre la superficie metálica y actúa como una barrera protectora, resultando en una reducción en la reacción de corrosión.

Si un electrolito tiene una diferencia en la concentración de oxígeno en dos áreas de un sistema la corrosión ocurre en el área con la menor concentración resultando en un ataque localizado [6]. Para dos concentraciones de oxígeno, se observa el desplazamiento del potencial de corrosión en la dirección de potenciales más nobles.

El aumento en la velocidad de agitación tiene, en principio, el mismo efecto.

En la corrosión por oxígeno, otros parámetros tales como la temperatura, el contenido de sales y la velocidad de agitación son de vital importancia.

Para un sistema abierto, la velocidad aumenta con la temperatura dado que aumenta el coeficiente de difusión al disminuir la viscosidad, para luego caer bruscamente alrededor del punto de ebullición por disminución de la concentración a temperaturas elevadas. En un sistema cerrado el aumento es constante con la temperatura, por ejemplo, al aumentar la concentración de sales (NaCl), aumenta la conductividad y aumenta en consecuencia la corrosión.

A partir del 3% en peso del NaCl la velocidad disminuye debido a la menor solubilidad del oxígeno por un lado y la disminución del coeficiente de difusión por otro.

La velocidad de agitación juega un papel fundamental en este tipo de corrosión dada la relación con la sobretensión de la difusión. La teoría de la difusión convectiva permite explicar el cambio brusco en la velocidad de corrosión al pasar de flujo laminar a turbulento.

Se debe mencionar que no siempre un aumento de la velocidad de agitación o de la concentración de oxígeno, conduce a un aumento de la velocidad de corrosión.

De esta manera queda claro el doble papel que juega el oxígeno en el proceso de corrosión por una parte, actúa como depolarizador de la reacción catódica, acelerando la corrosión y por otra actúa como oxidante, favoreciendo la formación y crecimiento de capas pasivas que reducen la velocidad de corrosión.

3.6. MECANISMO DE REDUCCIÓN DEL OXÍGENO EN SOLUCIONES ALCALINAS

Es sorprendente que existan pocos estudios de este mecanismo, la razón probable mencionada por S.L.Gojkovic [16] es que el equilibrio se alcanza muy lentamente y en algunos casos nunca se obtiene, esto se debe a cambios que ocurren en la superficie del electrodo por influencia de los productos de reacción (H_2O_2 o OH^-) con el metal y, tal vez más importante, su reacción con los productos de corrosión ($Fe(II)$ principalmente).

En soluciones neutras y alcalinas estas reacciones pueden formar varios tipos de capas de óxidos e hidróxidos conteniendo especies de $Fe(II)$ y $Fe(III)$.

Elas representan una barrera entre el metal y el oxígeno y en estas capas se pueden llevar a cabo la reducción del oxígeno o la reducción del peróxido, dependiendo de las propiedades de la capa formada [26].

La reducción del H_2O_2 en hierro pasivo ocurre en la misma región del potencial que la reducción del oxígeno

En soluciones buffer de borato ($pH=7$ a $pH=10$), se observó que la reducción del oxígeno sobre la superficie del hierro oxidado se lleva a cabo por una serie de mecanismos de descomposición del peróxido el cual se encuentra como intermediario[23].

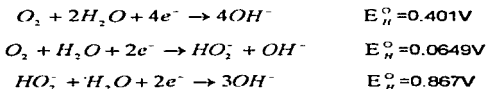
También se encontró que la reducción del oxígeno involucra el intercambio de 4 electrones y se detectó la presencia de H_2O_2 en pequeñas cantidades.

La reducción del oxígeno se ha estudiado en soluciones alcalinas ($pH>11$) utilizando disco rotatorio y se ha encontrado que la reducción del oxígeno en hierro en soluciones de 0.1 M KOH también involucra 4 electrones; se observó la presencia de H_2O_2 . Para este caso se estudió la cinética de reacción y se encontraron ordenes de reacción de 0.5 para oxígeno y de -1 para OH^- [18].

El orden de reacción con respecto al oxígeno a potenciales más negativos de -0.56 V, es de 1

A potenciales mas positivos de -0.56 V la reducción del oxígeno no es influenciada por difusión.

En general la electrorreducción del oxígeno puede tener lugar formando directamente OH^- o mediante la formación de H_2O_2 [32]



Calvo y Schiffrin [18] proponen un mecanismo de reducción del oxígeno que involucra la intervención de una capa formada por Fe(II). Esto sugiere que la formación de especies de peróxidos son los responsables del orden de reacción del OH^- .

CURVAS DE TAFEL.

En los casos en los cuales la superficie del electrodo está cubierta por una capa de óxido que tiene características que dependen del potencial, las pendientes de Tafel pueden ser influenciados por cambios en la capa de óxidos con potenciales que ocurren simultáneamente a la reacción de reducción del oxígeno.

Hechos experimentales muestran que la región de los potenciales donde tienen lugar la reducción del oxígeno coincide con la región en la cual la capa pasivada se forma y se reduce.

Esto significa que la reducción del oxígeno sobre hierro en soluciones alcalinas ocurre en una superficie con características cambiantes. Estos cambios en la estructura y composición de la capa de óxido pueden causar un cambio en la densidad de corriente y también en el mecanismo de reacción. El valor de la pendiente de Tafel puede ser influenciada por la caída del potencial al cruzar la capa lo cual es comparable a la doble capa de Helmholtz; la diferencia entre los valores de potenciales obtenidos puede ser explicada debido a la doble barrera, lo anterior es válido si la conductividad de la capa oxidada es baja, es decir, si la capa oxidada tiene propiedades de semiconductor.

Los constituyentes más probables de la capa de óxido δ -Fe₂O₃ y δ -FeOOH pueden comportarse como varios tipos de semiconductores o como aislantes [27,28,29], lo anterior se expresa en potenciales más negativos donde existe una mezcla de control activación-difusión, por lo tanto, se considerarán regiones de baja densidad de corriente en las cuales la reacción está completamente controlada por activación .

Gojkovic y Zecevic [16] observaron que a pH=10.8 la corriente cinética de la reducción del oxígeno no depende de la concentración de los iones OH⁻, por lo tanto el orden de reacción de los iones OH⁻ es cero.

En soluciones más alcalinas que este pH=10.8, la corriente de reducción del oxígeno disminuye con el pH, indicando un orden de reacción negativo.

A pH>12 se indica un orden de reacción negativo con respecto al OH⁻. En soluciones menos alcalinas la reducción del oxígeno no depende del pH.

DEPENDENCIA DEL pH

La reducción del oxígeno sobre fierro es una reacción dependiente del pH, en soluciones alcalinas la velocidad de reacción es independiente del pH o el incremento es pequeño.

La velocidad de reducción del oxígeno en soluciones de $\text{pH} < 8$ no dependen del pH, considerando soluciones más alcalinas la velocidad de reducción del oxígeno decrece con el incremento del pH [16].

3.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se han utilizado para obtener valores en el estudio de procesos electroquímicos fundamentales, y en la investigación de diferentes campos de aplicación, por ejemplo, la corrosión.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se reconoce como una técnica importante para la investigación, en sistemas de corrosión. Recientemente la técnica de impedancia ha sido aplicada en la investigación de sistemas de cemento hidratado, se ha obtenido nueva información relacionada con la microestructura del sistema de cemento hidratado. Así también la medición de resistencia (o su recíproco, conductancia), ha sido el foco de interés en muchos trabajos de investigación [8].

El método de impedancia consiste en variar levemente el potencial eléctrico del acero en función senoidal del tiempo, a una frecuencia prefijada y por un intervalo que puede ser de varios ciclos [10]. Ver figura 3.7.1.

El voltaje y la corriente resultante se registran en función del tiempo con un aparato, que para este caso fue el Auto A.C.

La medición se repite usando frecuencias diferentes. Para acero en concreto, es común medir a frecuencias que van desde 0.001 Hz hasta 1kHz.

Si la amplitud de las variaciones es pequeña y los impulsos transientes ya se han amortiguado, el voltaje V la corriente I son ambos senoidales, en general la corriente estará atrasada o adelantada con respecto al voltaje.

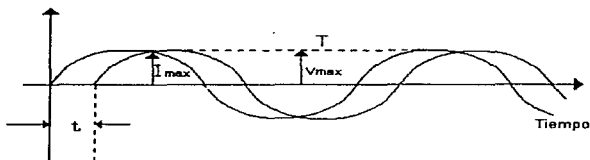


Fig. 3.7.1 Representación senoidal

La impedancia se define como el número complejo Z con componentes reales e imaginarias de valores Z' y Z'' respectivamente, estas componentes se definen en función de $|Z|$ y θ .

$$|Z| = \frac{V_{MAX}}{I_{MAX}}$$

$$\theta = 2\pi \left(\frac{t}{T} \right) \text{ En radianes.}$$

Como la impedancia es un número complejo comúnmente se escribe de la siguiente manera:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ''$$

$$\text{Donde } j = \sqrt{-1}$$

Z' y Z'' Son números reales dependientes de la frecuencia, los cuales están relacionados con la magnitud de la impedancia y la fase por:

$$Z(j\omega) = [Z'^2 + Z''^2]^{1/2}$$

$$\tan \theta = -Z''/Z'$$

Donde θ es el ángulo de fase.

Alternativamente, la impedancia puede expresarse como:

$$Z(j\omega) = Ze^{j\theta}$$

La impedancia (EIS) a una frecuencia dada se puede simbolizar por medio de un punto ubicado a la extremidad del vector [21,22].

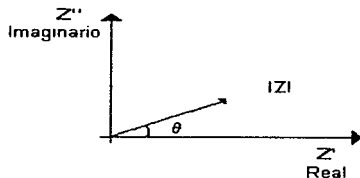


Fig.3.7.2 Representación de impedancia por medio de un vector.

$$Z' = |Z| \cos \theta$$

$$Z'' = |Z| \operatorname{sen} \theta$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\theta = \tan^{-1} = \frac{Z''}{Z'}$$

Por lo tanto, las mediciones a diferentes frecuencias pueden representarse por un conjunto de puntos en el plano complejo.

Esta representación se conoce como diagrama de impedancia de Nyquist.

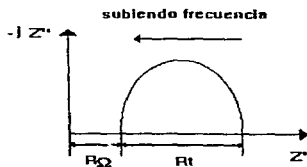


Fig.3.7.3. Representación del diagrama de Nyquist para el circuito de Randles

El eje horizontal representa la parte real de la impedancia (el componente resistivo) y el eje vertical representa a la parte imaginaria (por ejemplo reactancia capacitiva). A altas frecuencias típicamente mas grandes de 10 Khz, el capacitor C_{dl} conduce fácilmente y por lo tanto R_1 no existe, es decir, solo el efecto de la solución y la resistencia de la capa R_c permanezca.

El punto marcado a la izquierda intercepta al semicírculo y se obtiene usando un puente conductivo.

Cuando la frecuencia disminuye, el capacitor C_{dl} conduce menos, hasta que deja de conducir y la respuesta sigue un semicírculo. A bajas frecuencias, por ejemplo, cero, el capacitor cesa de conducir y la impedancia de la celda será la suma de R_c y R_1 , esto corresponde al punto derecho que intercepta el eje de la parte real.

La situación arriba descrita ocurre cuando la velocidad de corrosión es controlada puramente por activación.

Cuando la superficie del electrodo esta cubierta con productos de la reacción, o componentes de la solución que se adsorben, la velocidad de la reacción electroquímica puede estar fuertemente influenciada por difusión.

A la impedancia, para la cual dominan los efectos de difusión se le ha denominado de Warburg.

En una reacción electroquímica controlada por difusión, la corriente esta desfasada 45° del potencial.

Este desplazamiento hace que las componentes real e imaginaria del vector impedancia sean iguales a cada frecuencia, lo cual equivale a estar a la mitad entre un resistor ($\theta=0^\circ$) y un capacitor ($\theta=90^\circ$) [15].

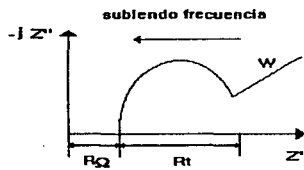


Fig.3.7.4. Representación del efecto de difusión (W)

CIRCUITO EQUIVALENTE

El comportamiento de la impedancia de un material tal como el cemento a una frecuencia angular ω , puede representarse como ya se menciona, en un plano complejo.

Esto nos permite desarrollar una representación en un circuito equivalente hipotético, que es una combinación de elementos de circuitos eléctricos.

El circuito equivalente propuesto por Randles a encontrado gran aplicación en varios sistemas electroquímicos.

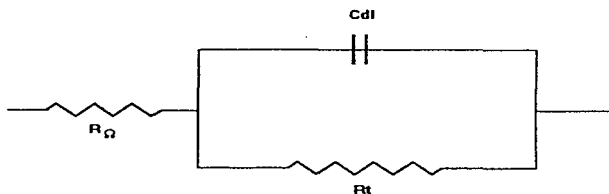


Fig. 3.7.5 Circuito equivalente de Randles.

La resistencia R_{Ω} , representa la solución y la capa de productos de corrosión, la combinación paralela del resistor R_t y el capacitor C_{dl} representan la interfase corroída, C_{dl} es la capacidad electroquímica de la doble capa resultado de la adsorción de iones y de moléculas de agua, y por último R_t es la resistencia a la transferencia de carga.

En sistemas de corrosión de estructuras de concreto reforzado, los parámetros del circuito equivalente se describen de la siguiente manera.

La resistencia del cemento (R_{cem}): Esta resistencia se obtiene a altas frecuencias usualmente a frecuencias mayores a 10 KHz. Los valores de la resistencia están en función de la microestructura de la pasta del cemento, por ejemplo, de su porosidad, distribución del tamaño del poro y de la conductividad de la solución del poro.

Capacitancia de la doble capa (C_{dl}): Es la capacitancia de la interfase cemento-acero. La formación de C_{dl} se debe a la existencia de una frontera entre la matriz del cemento y el acero en el cual la termodinámica existe en las partículas iónicas causando una redistribución de las cargas móviles y la orientación de los dipolos.

La redistribución de la estructura se debe a la diferencia del potencial que cruza la interfase y provoca que las cargas del cemento y del acero se alinien. Esta capacitancia es afectada principalmente por las rugosidades de la superficie, por la presencia de capas oxidadas, por la composición de la fase líquida y por la superficie de corrosión.

Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}): Esta resistencia es asociada a la energía de activación para transferir la carga a través de la interfase del cemento-acero, donde una reacción electroquímica ocurre en un área no corroída. Esta resistencia usualmente es muy grande debido a la formación de una capa oxidada formada por la solución del poro que se encuentra a alto pH.

Capacitancia de la superficie de corrosión (C_{corr}): Es la capacitancia total del área corroída, su valor depende de la fracción de la superficie corroída, adsorción de los productos y reactivos de corrosión y de las etapas de la superficie oxidada

Resistencia de corrosión (R_{corr}): Hay una energía de activación por la transferencia de carga a través de sitios específicos en la interfase cemento-acero, donde ocurren reacciones de corrosión continuas sobre un área corroída. R_{corr} es mas pequeña que R_{nc} debido a la superficie modificada por la capa oxidada.

Resistencia a la transferencia de masa (W): Este es un elemento de impedancia dependiente de la frecuencia, debida a la limitación de la transferencia iónica en los sitios de corrosión. Su efecto toma especial significado a muy bajas frecuencias. Otro argumento es que W es un factor que causa depresión en el semicírculo de impedancia. También puede expresarse como $W = A j \omega^{-n}$ donde A y n ($-1 < n < 1$) son constantes [13].

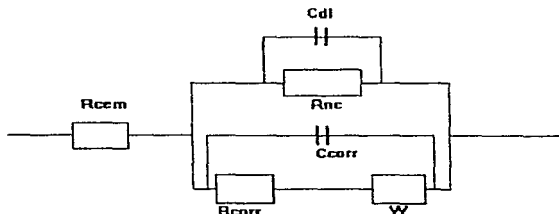


Fig. 3.7.6 Esquema del circuito equivalente para el sistema acero-cemento

DIAGRAMAS DE BODE

Las gráficas de Bode representan a el módulo de impedancia $|Z|$ y al ángulo de fase θ contra la frecuencia ω , esta relación se muestra en la figura 3.7.7 en coordenadas polares. Nota que el componente capacitivo tiene valores negativos para θ pero por convención se grafica en el primer plano complejo de Nyquist.

Tanto la representación de Nyquist como la representación de Bode pueden no solo predecir el modelo del circuito eléctrico sino también los valores de los componentes individuales..

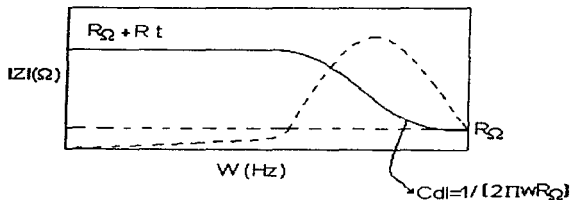


Fig. 3.7.7 Representación del Diagrama de Bode.

En la figura del diagrama de Bode, correspondiente al $\log [Z]$, tiene dos líneas horizontales independientes de la frecuencia, estas se observan a altas y bajas frecuencias.

Los valores para estas líneas son R_o y $(R_1 + R_o)$

A frecuencias intermedias se observa una pendiente aproximada de -1 causada por el capacitor C_a ..

En el ángulo de fase Ω del diagrama de Bode que se muestra en la curva punteada, se observan caídas del θ alrededor de cero a altas y bajas frecuencias, correspondientes al comportamiento del capacitor C_a .

4.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para lograr los objetivos planteados en este trabajo, encaminados a obtener mayor información de la reducción del oxígeno sobre una varilla de acero en una solución que simula al concreto, se desarrolló la siguiente parte experimental.

4.1. PLANTEAMIENTO

Para iniciar la parte experimental se hace necesaria la construcción de una celda que contenga todos aquellos elementos que constituyen al acero reforzado, por lo tanto, se comenzará con la preparación de la solución que se encuentra en los poros del concreto.

PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

HIDRÓXIDO DE CALCIO ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

El principal componente de la solución del poro es el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), el cual debe tener un $\text{pH}=12$, el porqué de este pH se explicó anteriormente. La concentración del hidróxido de calcio, por lo tanto, debe ser de $8.0\text{E}-3$

BICARBONATO DE SODIO (NaHCO_3).

Uno de los objetivos de este trabajo fue observar el comportamiento del oxígeno a diferentes valores de pH ; para lograr este objetivo se hace necesario la utilización del bicarbonato de sodio (NaHCO_3). el cual sirve para bajar el pH . La concentración del NaHCO_3 será de 0.1M .

PREPARACIÓN DE LA VARILLA.

Ya teniendo las soluciones se procedió a preparar la varilla de acero al carbón 1010, ésta fue decapada con una solución de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}:1:1$ con 3.5 gr de Hexametilentetramina.

La Hexametilentetramina funciona como un inhibidor de la corrosión en la varilla.

La varilla será colocada en un recipiente de plástico por un periodo de 5 minutos entre cada medición.

PREPARACIÓN DE LA CELDA.

Con la solución y la varilla limpia se procederá a armar la celda en la forma que se muestra a continuación.

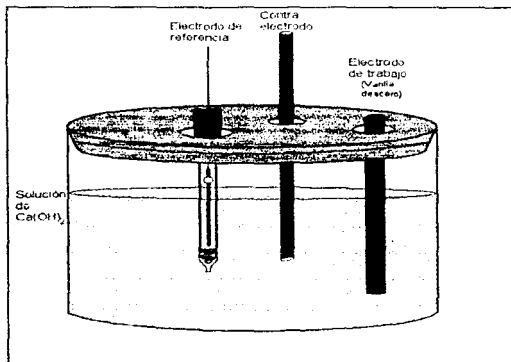


Fig. 4.2.1. Esquema de la celda utilizada para el experimento No.1

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

Para la obtención de las curvas de polarización catódicas se utilizó el siguiente equipo.

- ACM Autotafel versión 1.5

Costa de un procesador matemático, además de tres cables que sirven para conectar los tres electrodos de la celda.

Requiere de una computadora 386 con procesador matemático.

Cuenta con un cable para conectar el equipo a la toma de corriente y otro para ser conectado a una computadora.

Para las mediciones de impedancia se utilizó:

- Auto AC versión 3.0

Cuenta con un procesador matemático.

Este equipo tiene los mismos 5 cables que el equipo de Autotafel.

Se requiere de una computadora 486 con procesador.

- Se utilizó un pH-metro para medir los pH(s) deseados.

DEFINICIÓN DE PARÁMETROS PARA LOS EQUIPOS UTILIZADOS

A) Autotafel ACM

- Potencial Inicial (mV) : 0
- Potencial Final (mV) : -2000
- Area de corrección (Cm²) : 3.19
- "Sweepometer" (mV/ min) : 60

B) Auto AC

- Frecuencia Final (Hz) : 0.001
- Frecuencia inicial (Hz) : 10,000
- Amplitud (mV) : 8
- Puntos por prueba : 40

4.2. PROCEDIMIENTO**4.2.1. EXPERIMENTO No.1**

Se prepararon cinco soluciones de Ca(OH)_2 a estas soluciones se les agregó NaHCO_3 hasta obtener los pH(s) decaídos, lo anterior, se logró con ayuda de un pH-metro. Los valores de pH para cada una de estas soluciones fueron: 12.02, 11.02, 10.01, 9.00 y 8.45.

Con cada una de estas soluciones se realizó el siguiente procedimiento.

4.2.1.1 - CURVAS DE POLARIZACIÓN.

- ⇒ Se armó la celda (fig. 4.2.1).
- ⇒ Se procedió a colocar los cables del equipo en los electrodos de la celda.
- ⇒ Se colocaron los parámetros ya descritos en la pantalla de la computadora.
- ⇒ Se esperó 1 hora para que el potencial no sufriera grandes variaciones.
- ⇒ Se dejó correr el programa en la computadora.

Este procedimiento se realizó tres veces para cada pH.

4.2.1.2.- MEDICIONES DE IMPEDANCIA

- ⇒ Se armó la celda (fig. 4.2.1).
- ⇒ Se esperó una hora para que la variación del potencial no fuera muy grande.
- ⇒ Se conectaron los cables del equipo en los electrodos de la celda.

- ⇒ Se conectaron los cables destinados a la computadora y a la toma de corriente
- ⇒ Se colocaron en la pantalla de la computadora los parámetros ya descritos.
- ⇒ Por último se procedió a correr el programa.

El procedimiento arriba descrito se realizó tres veces para cada valor de pH.

4.2.2.- EXPERIMENTO No 2.

PARTE A

- ⇒ Se procedió a armar una celda como se muestra en la fig.4.2.2.1, se utilizará para este caso únicamente la solución a pH=12.02
- ⇒ Se burbujeó aire, con el fin de airear la solución durante 30 minutos.
- ⇒ Sin dejar de burbujear aire se procedió a obtener las curvas de polarización como se indica en la sección 4.2.1.1.
- ⇒ Se midió impedancia aireando la solución conforme la sección 4.2.1.2.

PARTE B

- ⇒ Para esta parte del experimento se utilizó la misma celda que en la parte A.
- ⇒ Con el fin de retirar la mayor cantidad posible del oxígeno presente en la solución se burbujeó Argón durante 30 minutos previos a las pruebas y durante éstas.
- ⇒ Se procedió a obtener las curvas de polarización (sección 4.2.1.1)
- ⇒ Se obtuvieron los diagramas de impedancia según la sección 4.2.1.2.

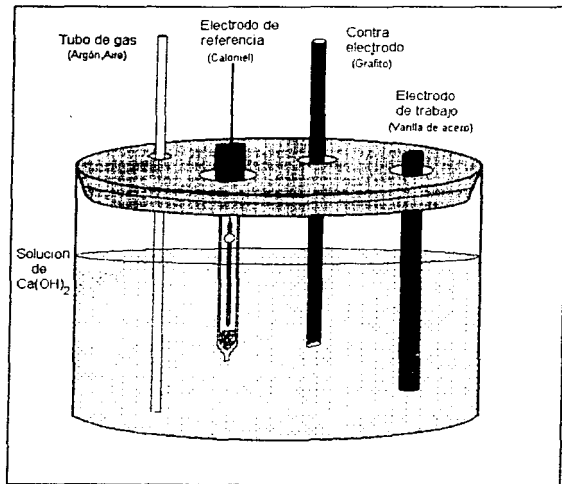


Fig.4.2.2.1. Esquema de la celda utilizada para el experimento No.2

5.0. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

5.1. CURVAS DE POLARIZACIÓN (EXPERIMENTO No.1)

Se presentaran en primera parte las curvas de polarización, cada curva obtenida fue convertida a Excel, con el fin de presentar las cinco curvas a los diferentes valores de pH.

En la gráfica No 1, se muestran las curvas de polarización a diferentes valores de pH. Esta gráfica muestra las escalas originales a las que se realizó el experimento.

En la gráfica No 2, se muestran las mismas curvas que en la gráfica No 1, pero en esta gráfica se disminuyó la escala del sobrepotencial con el fin de observar mejor el rango en el que se observa la reducción del oxígeno.

5.2. DIAGRAMAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EXPERIMENTO No.1).

En la curva No 3 se muestran los cinco diagramas de Nyquist a los diferentes valores de pH.

En la gráfica No 4 Se observan los cinco diagramas de Bode, obtenidos a los diferentes valores de pH.

5.3. CURVAS DE POLARIZACIÓN (EXPERIMENTO No.2)

En la gráfica No 5 se observan tres curvas de polarización, obtenidas a pH=12.02, la primera curva se obtuvo aireando la solución, la segunda se obtuvo al burbujear Argón y la tercera se obtuvo a condiciones normales, es decir, las mediciones se realizaron sin variar la cantidad de oxígeno que se encuentra en forma natural en la solución.

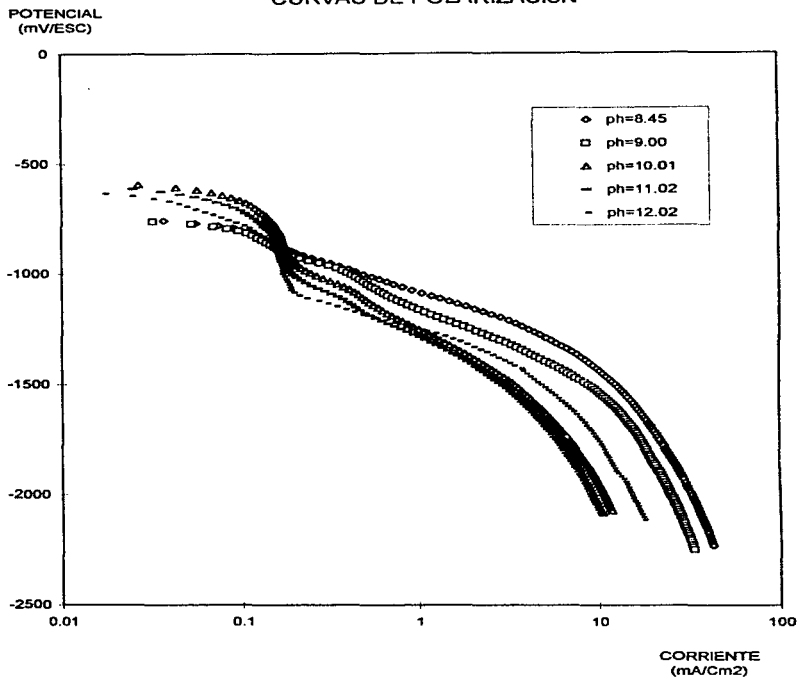
5.4. DIAGRAMAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EXPERIMENTO No.2).

En la gráfica No 6 se observa los diagramas de Nyquist que se obtuvieron a las mismas condiciones experimentales de las curvas de la gráfica No 5.

En los siguientes diagramas se pueden observar las cinco simulaciones obtenidas para los diagramas de Nyquist a los diferentes valores de pH.

Por último se observa una tabla que contiene los valores de la simulación.

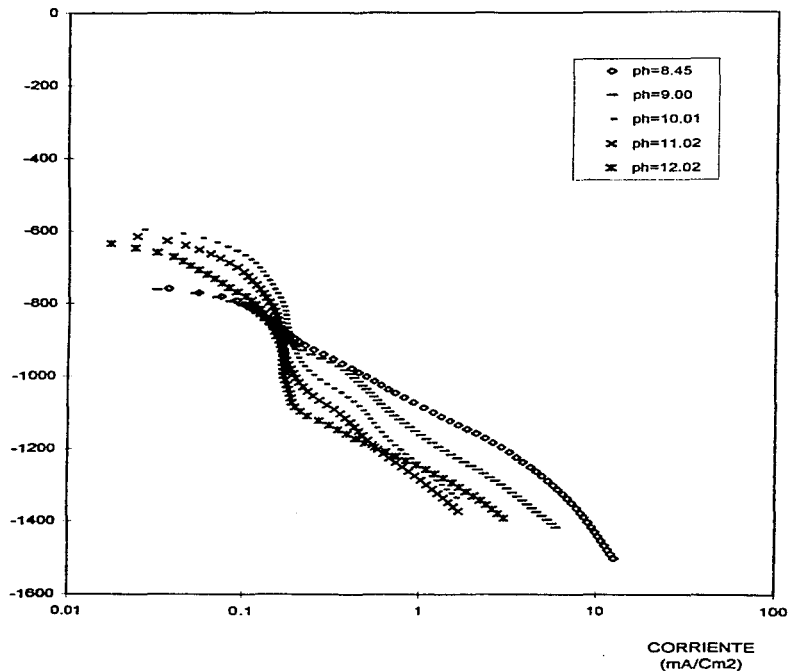
CURVAS DE POLARIZACIÓN



Graf.No.1 Curvas de potencial Vs corriente a diferentes valores de pH

POTENCIAL
(mV/ESC)

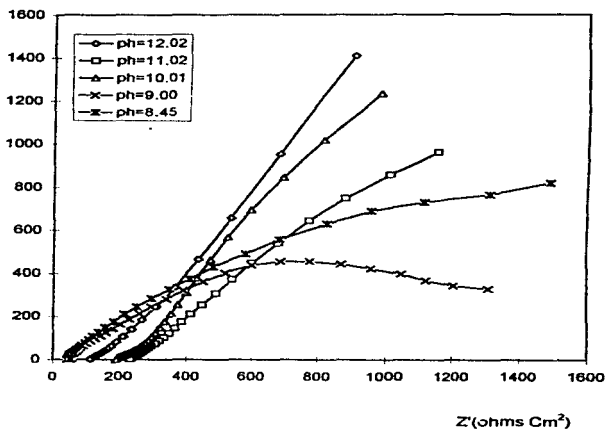
CURVAS DE POLARIZACIÓN



Graf.No.2 Curvas de potencial Vs corriente a diferentes valores de pH

DIAGRAMA DE NYQUIST

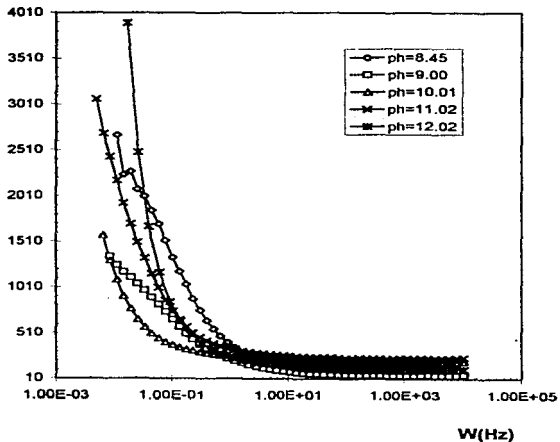
Z'' (ohms cm^2)



Graf.No 3. Diagramas de Nyquist a diferentes valores de pH

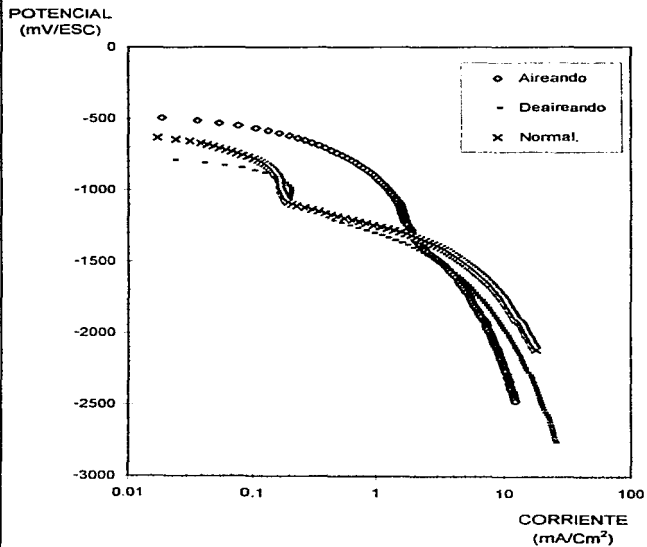
DIAGRAMA DE BODE

Z (OhmsCm²)



Graf.No 4. Curvas de impedancia Vs frecuencia a diferentes valores de pH

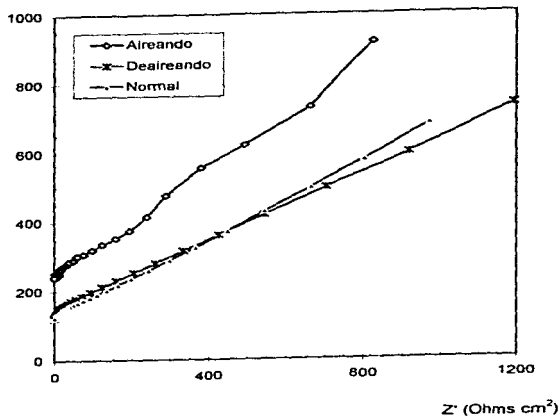
CURVAS DE POLARIZACI6N
pH= 12.02



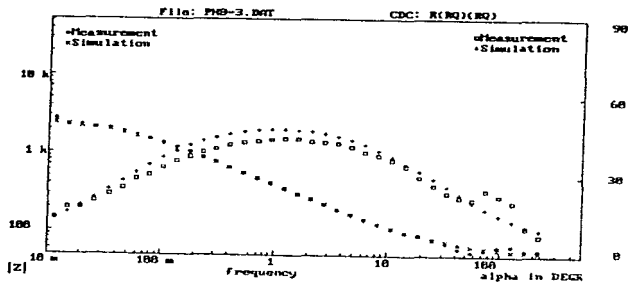
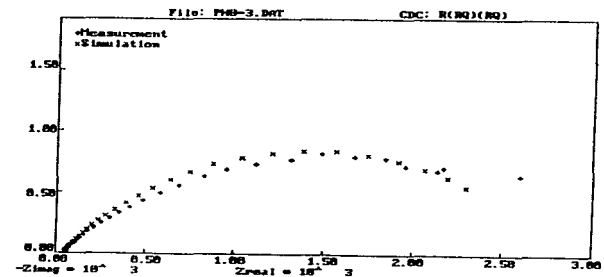
Graf. No.5 Curvas de potencial Vs corriente variando la cantidad de oxigeno presente

DIAGRAMA DE NYQUIST
pH=12.02

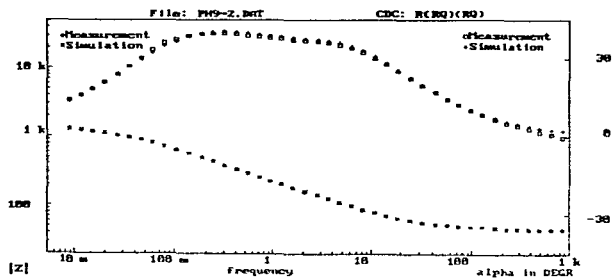
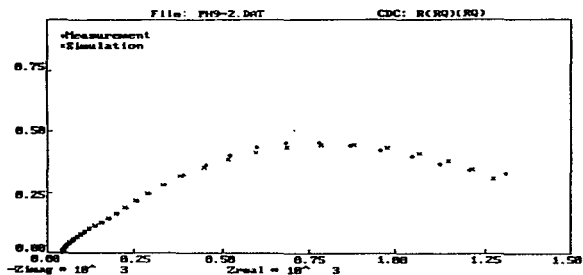
Z'' (ohms cm^2)



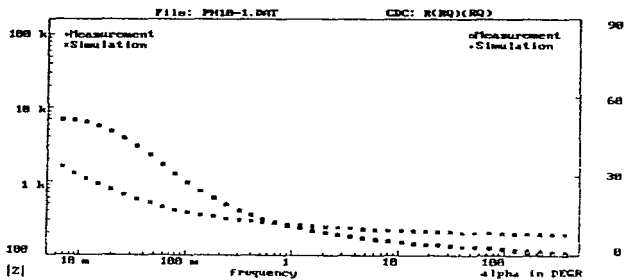
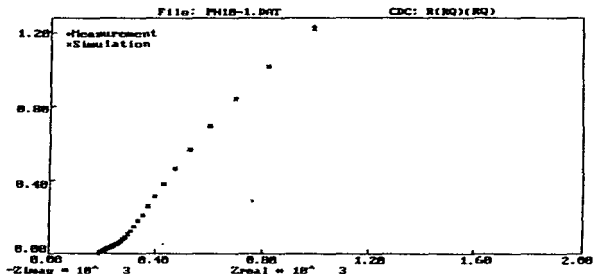
Graf.No.6 Diagramas de Nyquist a pH=12.02, variando la cantidad de oxígeno presente



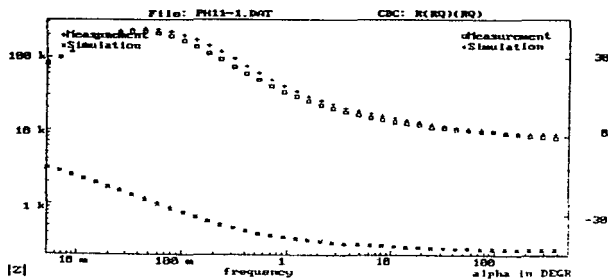
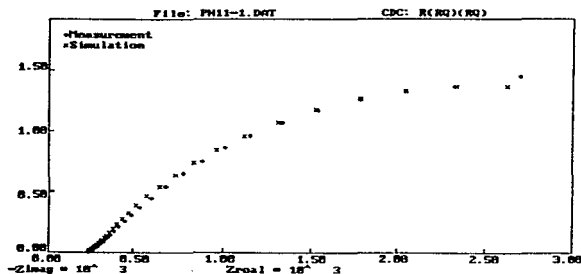
Graf.No.7. Diagramas de la simulación de Nyquist y Bode a pH= 8.45

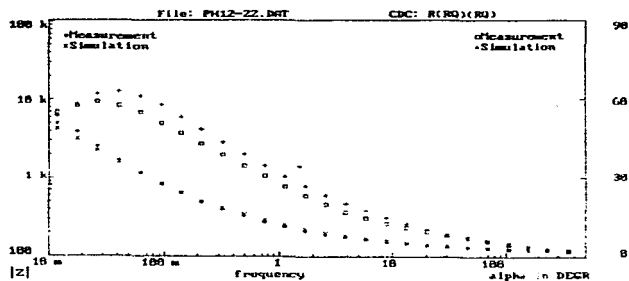
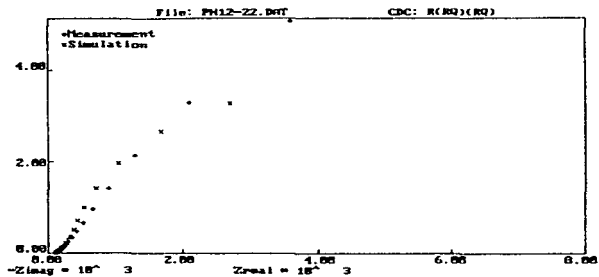


Graf.No.8. Diagramas de la simulación de Nyquist y Bode a pH= 9.00



Graf.No.9. Diagramas de la simulación de Nyquist y Bode a pH= 10.01

Graf.No.10. Diagramas de la simulación de Nyquist y Bode a $pH=11.02$



Graf.No.11: Diagramas de la simulación de Nyquist y Bode a pH= 12.02

VALORES DE LOS PARAMETROS CORRESPONDIENTES AL CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE R(R0)/(R0)							
pH	R1	R2	C1	n1	R3	C2	n2
8.45	4.8280E+01	1.0036E+03	2.5200E-03	1.0000	1.1687E+03	7.8700E-04	0.6660
9.00	9.1408E+01	9.1406E+01	1.3735E-03	0.7734	1.3837E+03	1.9557E-03	0.7313
10.011	1.8789E+02	1.6930E+02	4.8487E-03	0.4249	5.6309E+03	9.2841E-03	8.8354
11.02	2.3558E+02	4.9254E+01	2.1620E-03	0.6681	4.1178E+03	2.3546E-03	0.7173
12.02	1.1383E+02	8.1658E+02	2.5510E-03	0.4983	5.3774E+03	2.9122E-03	1.0000

Tabla No.1 Parámetros de la simulación

6.0. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

6.1.- EXPERIMENTO No.1

6.1.1.- CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICA

Análisis de las gráficas No.1 y No.2

Para el análisis de las curvas de polarización (graf No.1), se observó que el rango en el que ocurre la reducción del oxígeno no se distingue claramente, por lo que ya sabiendo el rango en el que se encuentra la reducción del oxígeno, se procederá a reducir la escala del potencial con el fin de obtener mayor claridad en dicho rango, así obtenemos la gráfica No 2.

Para comenzar el análisis de la gráfica No.2, se hace necesario el uso del diagrama de Pourbaix (Fig.3.4 1.2), el cual considera la formación de hidróxidos. Lo primero que se debe analizar son los valores del potencial de corrosión, para las cinco curvas se observa que los valores del potencial de corrosión (E_{corr}), se encuentran localizados en la zona pasivada por $FeCO_3$

Considerando la formación de óxidos en el diagrama de Pourbaix (Fig 3.4.1 1), los potenciales de corrosión para las curvas a $pH=12.02$ y $pH=11.02$ se encuentran en la zona pasiva por Fe_3O_4 , para las curvas a $pH=10.01$, $pH=9.00$, y $pH=8.45$ los valores de potenciales de corrosión se encuentran en la zona pasiva por $FeCO_3$.

Por lo anteriormente dicho, se hace notar la probable presencia de capas formadas por óxidos e hidróxidos.

En general, se observa que para $pH(s)$ 8.45 y 9.00, los potenciales de corrosión son más activos, probablemente porque la capa de óxidos o carbonatos formados son muy inestables a esos valores de $pH(s)$.

Continuando con el análisis de la misma gráfica, se observa claramente que a mayor pH , es más amplia la zona de reducción del oxígeno; se observa que para las curvas

a pH(s) de 10.01, 11.02 y 12.02 el rango de reducción del oxígeno se encuentra entre -700 y -1000 mV, para las curvas a pH(s) de 8.45 y 9.00 el rango observado es más pequeño, alrededor de -800 y -900 mV, este comportamiento pudiera deberse a una menor cantidad de oxígeno presente en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Para pH(s) mayores de 9.00 se observa un decremento de la corriente de reducción del oxígeno, para las curvas a pH(s) de 8.45 y 9.00, el cambio de pendiente no se puede apreciar con la misma claridad que en las demás curvas, la causa probable mencionada anteriormente es una menor cantidad de oxígeno presente a pH(s) de 8.45 y 9.00.

En esta misma gráfica se observa que a potenciales más negativos de -1100 mV existen cambios de pendientes para las cinco gráficas, lo que indicaría un cambio de mecanismo, que debido a las condiciones de trabajo muy probablemente se deba al mecanismo de descomposición del H_2O .

6.1.2.- DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA

Análisis de la gráfica No.3

Lo primero que se puede observar en los cinco diagramas de Nyquist son dos tendencias o comportamientos diferentes, para pH(s) de 8.45 y 9.00 los semicírculos indican un estado activo debido probablemente a que las capas formadas sean inestables, el resto de las gráficas aparecen con otro comportamiento, lo que nuevamente ratifica la influencia del pH.

Con el fin de obtener mayor información se simuló las cinco gráficas, a partir de estas simulaciones se obtuvieron los parámetros de la tabla No.1, los que determinan un circuito equivalente igual a $R(\text{RQ})(\text{RQ})$.

El objetivo de realizar la simulación fue el de observar la variación de los parámetros al variar el pH, sin embargo, al comenzar el análisis de los valores de la tabla No. 1

se observó que los valores cambian sin presentar tendencia alguna con respecto al pH, por ejemplo, veamos que los valores de R_2 aumentan y disminuyen sin observar alguna tendencia, este mismo comportamiento se observa en los demás parámetros de la simulación (ver tabla No. 1).

Los parámetros de Q_1 y de Q_2 conocidos como elementos de fase constante, indican la presencia de inductores, capacitores o del elemento Warburg, estos elementos se identifican por medio de n_1 y de n_2 , en este caso observamos que n_1 presenta una tendencia a disminuir, mientras que n_2 tiende a aumentar, el hecho de que estos parámetros presenten estas tendencias implica que los mecanismos que se presentan para cada valor de pH son diferentes, esto explicaría el hecho de que los valores para cada pH no presenten tendencia alguna, es decir, se hablaría de diferentes mecanismos a diferentes valores de pH, por lo tanto el circuito equivalente sería diferente para cada pH.

Análisis de la gráfica N.4

Tratando de explicar mejor el comportamiento de los diagramas de impedancia se graficó los diagramas de Bode, sin embargo, no se pudo obtener mayor información, ya que los diagramas presentan el mismo comportamiento para todos los valores de pH, es decir, no presentan cambios significativos con la variación de pH, no porque no ocurran, sino porque esta representación no es suficientemente sensible.

6.2.- EXPERIMENTO No.2

6.2.1.- CURVAS DEPOLARIZACION CATÓDICA

Análisis de la gráfica No.5

Buscando el efecto que sobre el proceso de corrosión pueda tener la presencia de oxígeno y la posible depolarización en las curvas, se realizó un experimento en el cual se eliminó totalmente el oxígeno presente en la solución, burbujeando Argón

durante media hora. Simultáneamente se trabajó con una solución a la que se le hizo pasar un flujo de aire durante media hora previa y durante el experimento. Junto con estos ensayos se trabajó con una solución sin tratamiento a la cual desde este momento se le llamará solución normal.

Dado que el efecto investigado es la variación del oxígeno, se ha mantenido el pH constante en un valor de $\text{pH}=12.02$, debido a que en este valor fue en el que se observó mejor la zona de reducción del oxígeno.

En esta gráfica de curvas de polarización se procederá a hacer un análisis de los potenciales de corrosión, utilizando los mismos diagramas de Pourbaix mencionados en el análisis de las curvas de la gráfica No.2

Se observa para la curva con aireación un potencial de corrosión de aproximadamente -500 mV , este potencial en el diagrama de Pourbaix (fig 3.4.1.2) para el sistema en el que se considera la formación de hidróxidos muestra la posible existencia de capas formadas por FeCO_3 .

A estas mismas condiciones en un diagrama que considera la formación de óxidos, se ve que también existe la posibilidad de que haya una capa formada por Fe_3O_4 .

Para el E_{cor} en condiciones normales, se observa el mismo análisis que en la curva que se trabajó aireando la solución, debido a que el potencial cae dentro de las mismas zonas en los diagramas de Pourbaix.

Sin embargo, para la curva obtenida de aireando la solución se observa un E_{cor} de aproximadamente -800 mV , este valor se encuentra en el límite de la zona pasiva por $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y la zona pasiva por FeCO_3 , equilibrio determinado por la concentración de CO_2 en el medio (carbonatación).

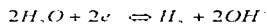
Para la curva a condiciones normales el potencial de corrosión es de aproximadamente -600 mV , por lo tanto, el potencial tiende a oxidarse, pero es más activo que el observado en la curva aireada, debido probablemente a una menor cantidad de oxígeno presente.

Las curvas de aireada y normal observan comportamientos similares, se puede decir que el rango en el que se observa la reducción del oxígeno ocurre en ambas curvas en los mismos potenciales en un rango entre -950 y -1100 mV Vs ECS, lo anterior se puede explicar si se toma en cuenta que la cantidad de oxígeno presente en la solución a condiciones normales es muy pequeña (8ppm), es decir al deaerarse no se logra variar apreciablemente la cantidad de oxígeno presente en la solución.

Se observa claramente el desplazamiento de la corriente de la curva aireada al compararse con las curvas de aireada y normal; en un rango de -700 a -1200 se observa la depolarización de la curva aireada.

Para los tres casos la corriente límite tiende a igualarse después de -1400 mV, puesto que la reacción y condiciones en la interfase son las mismas, lo que evidencia que se

trata de la descomposición del agua con evolución de Hidrógeno, reacción predominante a altos sobrepotenciales catódicos.



6.2.2 - DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA

Análisis de la gráfica No.6

Buscando obtener mayor información del comportamiento del oxígeno, en un sistema que simula al concreto reforzado, se realizaron mediciones de impedancia. Así se obtuvieron los diagramas de Nyquist que se muestran en la gráfica No.6, se esperaba que estos diagramas corroboraran el comportamiento observado en las curvas de la gráfica No.5 y que contribuyeran con mayor información, por lo tanto, las mediciones se realizaron en las mismas condiciones descritas en el análisis de la gráfica No.5.

Se comienza el análisis de los diagramas de Nyquist, mencionando el hecho de que los diagramas correspondientes a las soluciones de aireada y normal son prácticamente iguales, esto corrobora lo visto en la gráfica No.5 , en la cual se observa que las curvas de polarización catódica a condiciones de aireada y normal observan un mismo comportamiento.

Se mencionaba como causa probable el hecho de que a $\text{pH}=12.02$ en condiciones normales ,la disolución del oxígeno fuera mínima, por lo tanto el hecho de eliminar el oxígeno presente en la solución no implicaría un cambio apreciable en el comportamiento de las gráficas.

Continuando con el análisis observamos que el diagrama que se obtuvo aireando la solución presenta un comportamiento diferente al de las otras dos curvas, parece definirse un pequeño semicírculo de activación y luego una recta que podría ser un elemento de Warburg.

7.0. CONCLUSIONES

1.- Para las soluciones con pH(s) 10.01, 11.02 y 12.02, se observa que la zona en la que se lleva a cabo el proceso de reducción del oxígeno está dentro de un rango de -700 a -1000 mV/ESC. Con respecto a las soluciones con pH(s) 8.45 y 9.00 el rango es diferente y se encuentra entre -800 y -900. En general se observa que a mayor pH es mayor la zona de reducción del oxígeno.

2.- En la gráfica No 5 se observa claramente la depolarización del sistema cuando existe un aumento en la cantidad de oxígeno, es decir, se aprecia un aumento en la corriente al airear la solución. Las curvas de aireada y normal presentan el mismo comportamiento, no es apreciable la depolarización.

3.- Las capas que pueden estar presentes son la del FeCO_3 y la del Fe_2O_4 , en prácticamente todo el intervalo de pH, basado en los diagramas de Pourbaix.

4.0.- El circuito equivalente que simula el proceso del concreto es $R(RQ)(RQ)$, sin embargo, debido a que los elementos de fase constante representan diferentes parámetros (inductores, capacitores o elemento de Warburg) al variar el pH, se concluye que los mecanismos para cada valor de pH son diferentes.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. Avila Mendoza Javier.

Ponencia :Conducta electroquímica del acero en concreto.

I.N.I.N.

2. Kobayashi K y Uno Y

Influence of alkaline on carbonation of concreto, Part 1, preliminary tests with mortar Specimens.

Cement and Concrete Research.

Vol.19, pp 821-826, 1989

3. Kobayashi K. y Uno Y.

Influence of alkali on carbonation of concreto, part 2.

Cement and Concrete Research

Vol.20, pp.619-622, 1990

4. Hachani Leila, Fiaud Christian.

Steel corrosion in concrete deteriorated by chclorides and sulphates: Electrochemical study using impedance spectrometry and "Stepping down the current" Method.

Cement and Concrete Research

Vol. 22, pp.56-66, 1992

5. Ivan Alcocer Ortiz

Tesis:Carbonatación de Estructuras de Concreto

UNAM. 1994

6. Lopez Luis Humberto

Tesis. Comparación de inhibidores de corrosión de tipo filmico

UNAM 1995

7. Brian B Hope, John A

Corrosion Rates of Steel in Concrete

Cement and Concrete Research

Vol.16, pp 771-781, 1986

8. Xie Ping, Gu Ping.

A Rationalized A.C. Impedance Model For Microstructural Characterization Of Hydrating Cement Systems

Cement and Concrete Research

Vol.23, pp.359-367, 1993

9. Hubrecht J., Embrechts M., Bogaerts W.

The Metal/Coating/Electrolyte interfacial Impedance And Its Global Fractal Model

Electrochimica Acta

vol.38, No. 14, pp.1867-1875, 1993

10. Prava S., Joshi , Venkateswaran G., Venkateswarlu K. S.

Alternating-Current Impedance Measurements Applied To Corrosion Studies And Corrosion-Rate Determination.

Corrosion Science.

Vol.34, No.8 ,pp.1367-1379, 1993.

11. Hladky K., Callow L.M. and Dawson J.L.

Corrosion Rates From Impedance Measurements: An Introduction.

Corrosion

Vol 15, No 1,1980

12. McCarter W.J.

The A.C. Response of Hardened Cement paste

Cement and concrete Research

Vol.20, pp.891-900, 1990

13. Gu Ping, Yan Fu, Xie Ping.

Characterization of Surface Corrosion of Reinforcing Steel in Cement Paste by Low Frequency impedance spectroscopy.

Cement and Concrete Research

Vol.24, No.2, pp.231-242, 1994

14. Walter G W.

A Review of Impedance Plot Methods Used For Corrosion Performance Analysis of /painted Metals

Corrosion Science

Vol.26, No.9, 1986

15. Victor Vega Resendiz.

Tesis: Efecto de los nitritos en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo en concreto

UNAM 1995

16. Gojkovic S.Lj, Zecevic S.K. and Drazic D.M.
Oxygen Reduction on Iron-Part VI Processes in Alkaline Solutions.
Electrochimica Acta.
Vol.39, No.7, pp.975-982, 1999
17. Hope Brian B., Page John A. and Alan K.C.
Corrosion Rates of Steel in Concrete.
Cement and concrete research.
Vol.16, pp.771-781, 1986
18. Afanasev , Shevchenko
Ukr. Khim. Zh
Vol. 28, pp.1061, 1962
19. Calvo E.J. and Shiffrin D.J.
J. Electroans. Chem.
23, 171, 1990
20. Acuna González Marco Antonio.
Tesis: Corrosion de un Acero Inoxidable de Uso Marino-Industrial (316I), en el Golfo de México: Estudio Comparativo.
21. Macdonald J.Ross.
Impedance Spectroscopy Emphasizing solid Materials and Systems.
Edit John Wiley and Sons
1987

22. Macdonald D.D.

Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy.
Corrosion

Vol.6, No.3, 1990.

23. Gojkovic S.L., Zecevic S.K. and Drazic D. M.

Hydrogen Peroxide Oxidation on Passive Iron in Alkaline Solutions.
Electrochimica Acta

Vol.37, No 10, pp.185-1850, 1992

24. Hop Brian, Alan K. Ip.

Corrosion and Electrical Impedance in Concrete.

Cement and Concrete Research.

Vol15, pp.525-53, 1985

25. Kranc S. C., and Sagues A. A.

**Polarization Current Distribution and Electrochemical Impedance Response of
Reforced Concrete When Using Guard Electrodes.**

Electrochimica Acta

Vol.38, No 14, pp.2055-2061, 1993

26. Zecevic S., Drazic D.M. and Gojkovic S.

**Oxygen Reduction on Iron-IV The Reduction of Hydrogen Peroxide as The
Intermediate in Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solutions.**

Electrochimica Acta

Vol 36, No.1 pp.5-14, 1991

-
27. Blengino J.M., Keddam M., Labbe J.P. Robbiola L.
Physico-Chemical Characterization of corrosion Layers Formed on Iron in Sodium Carbonate-Bicarbonate Containing Environment.
Corrosion Science
Vol.37, No.4, pp.621-63, 1995
28. Joshi S., Venkateswaran G., Venkateswarlu K.
Passivation of Alkaline pH Medio. The Effect of Various Additives.
Corrosion Science
Vol.3, No.8, pp.1367-1379, 1993
29. Rangel C.M., Fonseca I.T. and Leitao R.A.
Some Aspects of the Electrochemical Behaviour of Mild Steel in Carbonate/Bicarbonate solutions.
Electrochimica Acta.
Vol.31, No.12, pp.1659-1662 1986
30. Olguin Morin Victor Hugo.
Tesis: Propiedades Mecánicas y de Corrosión de Aleaciones de Magnesio Solidificadas Rápidamente.
UNAM 1993
31. Gorostiza Estevan Eduardo Manuel.
Tesis: Aplicación del Método de Tafel al Estudio de la Corrosión Metálica en Agua Potable.
UNAM 1994

32. Babic R., Metikos-Hukovic M.
Oxygen Reduction on Stainless Steel
Institute of Electrochemistry
1993

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. Haruyama S., Tsuru T.

A Corrosion Monitor Based on Impedance Method.

Electrochemical Corrosion Testing.

ASTM STP 727

pp. 167-186, 1981

2. Macdonald D.D., McKubre M.C.H.

Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science.

Electrochemical Corrosion Testing.

ASTM STP 727

pp.110-149 1981

3. Genesca Llongueras Juan

Métodos Electroquímicos para la Determinación de la Velocidad de Corrosión.

UNAM.

4. Lorbeer P., LorenzW.J.

The Kinetics of Iron Dissolution and Passivation in Solutions Containing Oxygen.

Electrochimica Acta

Vol.25, pp.375-381

5. Almendarez Saavedra José Guadalupe
Tesis: Seguimiento del Proceso de Carbonatación del Concreto por /métodos Electroquímicos
UNAM 1995
6. Alonso-Vante Nicolas
Electrocatalisis I, Teoría y Práctica
CINVESTAV 1996
7. Costa J.M.
Fundamentos de Electrónica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones
Edic. Segunda
Editorial Alhambra
España
8. Costas J.L. y Coeuret
Introducción a la Ingeniería Electroquímica
Edit. Reverte
España.
9. Bard A.J. and Faulkner L.R.
Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications.
Ed. Tercera
Edit. Jhon Wiley and Sons.
N.Y. 1980

10

**Errors in the Electrochemical Evaluation -of Very Small Corrosion Rates-II
Other Electrochemical Techniques Applied to Corrosion of Steel in Concrete.**

Corrosion Science

Vol.25, No.7, pp.519-530,1985