

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE
CARBONATACION DEL CONCRETO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
ILIANA ARTEAGA REYES

MEXICO, D. F.

AÑO 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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).

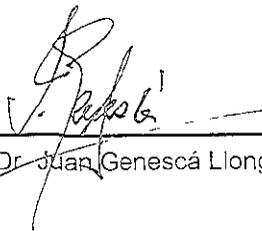
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Junta organizadora

Presidente Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
Vocal Prof. Juan Genescá Llongueras
Secretario Prof. Ana Isabel Carranco Pérez
1^{er} Suplente Prof. Aurora de los Angeles Ramos Mejía
2^{do}. Suplente Prof. Carlos Rodríguez Rivera

Síto donde se desarrolló el tema

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Edificio D
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Laboratorio de Corrosión.


Asesor Dr. Juan Genescá Llongueras

Iliana Arteaga R.
Sustentante: Iliana Arteaga Reyes

DEDICATORIA

A mi Padre, Ramón Arteaga, y a mi Madre, Ma del Carmen Reyes, por su amor y apoyo incondicional.

A mis Hermanas, Tizbe y Carmen, por brindarme su cariño

A mis Abuelos:

José A. Reyes y Elena Rodríguez

Ramón Arteaga y Genoveva Ramirez

A mis Tíos, Tías, Primos y Primas A mi Tío Ignacio Vélez, gracias por encaminarme en el tema de la Corrosión

A Marco A. Talavera por su comprensión y cariño.

A mis Amigo(a)s por estar en cualquier momento conmigo.

A mis Compañero(a)s por brindarme su amistad

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Juan Genescá Llongueras por las valiosas sugerencias realizadas en la elaboración de la tesis, por los conocimientos que me brindó y las atenciones otorgadas.

A los Profesores Carlos Mauricio Castro Acuña y Ana Isabel Carranco Pérez por las recomendaciones que me dieron en la revisión de la tesis

Al Prof. Carlos Rodríguez Rivera por la ayuda brindada en el laboratorio.

Al Grupo de Corrosión. Miguel Angel Hernández Gallegos, José Luis García Villalobos y J. Trinidad Pérez Quiroz.

A todos mis Profesores.

A la Facultad de Química.

A la UNAM.

INDICE

INTRODUCCIÓN

Justificación	1
Objetivo	1
Alcances y limitaciones	2
Método experimental	2
1. GENERALIDADES	
1.1 Corrosión	3
1.2 Termodinámica de la Corrosión	
1.2.1 Serie Galvánica	3
1.2.2 Serie Electroquímica	4
1.2.3 Ecuación de Nernst	6
1.2.4 Diagramas de Pourbaix	10
1.3 Cinética de corrosión	
1.3.1 Técnicas Electroquímicas	
1.3.1.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	12
1.3.1.2 Método de extrapolación de Tafel	17
1.4 Corrosión del acero en el concreto	
1.4.1 Constituyentes del concreto reforzado	18
1.4.2 Factores de corrosión del acero reforzado	19
1.4.3 Causas de la corrosión del acero embebido en concreto	20
1.4.4 Pila de corrosión en el concreto reforzado	21

1.1.6 Carbonatación	22
1.4.6 Reacidificación	23
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Equipo empleado	24
2.2 Material	24
2.3 Soluciones	25
2.4 Acondicionamiento del electrodo de trabajo	25
2.5 Justificación del diseño de celda	25
2.6 Experimentación	27
3 RESULTADOS	
3.1 Potencial de Reposo	29
3.2 Curvas de Polarización	31
3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	33
4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	51
5 CONCLUSIONES	64
BIBLIOGRAFÍA	65

INTRODUCCION

Justificación.

La realización de esta tesis se debió principalmente a que la mayoría de las construcciones utilizan el concreto reforzado, por lo tanto, resolver el problema que se presenta cuando el concreto se carbonata, es de gran interés para la sociedad.

La corrosión de la varilla de refuerzo se presenta cuando el concreto al reaccionar con el CO_2 atmosférico se carbonata, provocando así que el pH disminuya y la varilla de refuerzo se empiece a despasivar

El tener diagramas de Impedancia, así como, curvas de polarización, para un concreto en buenas condiciones y carbonatado, permitirá aplicar la técnica de realcalinización, es decir, se podría saber en que momento se tiene que dejar de aplicarla, puesto que se llevaría a cabo hasta obtener los diagramas representativos para el concreto en buenas condiciones.

Objetivo.

- Obtener el diagrama de Nyquist y de Bode representativo para la varilla de refuerzo que se encuentre en un concreto carbonatado y en buenas condiciones, así como, las curvas de polarización para ambos casos.

Alcances y limitaciones.

Este trabajo se centro en sustituir al concreto por una solución que simulara a la que contiene el mismo en buenas condiciones y la que se encuentra en un concreto carbonatado, para un fácil manejo y evitar problemas relacionados con el tiempo, puesto que un concreto necesita de varios años para que el frente de carbonatación sea considerable para que se lleve a cabo la corrosión de la varilla de refuerzo. Por lo tanto este trabajo es solo una aproximación a la realidad.

Método experimental.

- Preparar soluciones que simulen tanto al concreto carbonatado como al que se encuentra en buenas condiciones
- Emplear la técnica de extrapolación de Tafel para obtener las curvas de polarización
- Llevar a cabo la técnica de Impedancia Electroquímica para obtener los diagramas de Nyquist y de Bode

I. GENERALIDADES

1.1 Corrosión.

La mayoría de los metales se encuentran combinados en la naturaleza

Para extraer un metal de su mineral es necesario suministrar una cierta cantidad de energía, realizando así un proceso de reducción. Con el tiempo, el metal tenderá a regresar a su estado original (combinado) puesto que es el de mínima energía, llevándose a cabo un proceso de oxidación, a excepción de los metales llamados nobles

En estos términos podemos decir entonces que la corrosión es el proceso inverso a la metalurgia extractiva.

Se puede definir a la corrosión como un proceso de deterioro y destrucción de un material o de sus propiedades debido a la reacción de este con su medio ⁽¹⁾

1.2 Termodinámica de la Corrosión.

1.2.1 Serie Galvánica. ⁽²⁾

Esta serie muestra la tendencia relativa de ciertos metales o aleaciones a corroerse en una solución conductora común

Se construye conectando eléctricamente pares de distintos metales y aleaciones, teniendo un electrólito común y ordenándolos de acuerdo a su mayor o menor tendencia a corroerse.

Se puede observar que ciertos metales o aleaciones aparecen dos veces en la serie (tabla 1.1), esto es debido a la condición en que se encuentra su superficie. Cuando la superficie del metal está cubierta por una capa de óxido o hidróxido se dice que está pasiva, en cambio si se encuentra desnuda está activa.

Noble	Acero inoxidable 316 (pasivo)
	Ni (pasivo)
	Cu
	Bronce aluminio
	Ni (activo)
	Latón naval
	Sn
	Acero inoxidable 18 / 8 (activo)
	Hierro colado
	Hierro forjado
	Acero al carbono
	Al
	Zn
Activo	Mg

Tabla 1.1 Serie Galvánica para Agua de Mar

1.2.2 Serie Electroquímica.⁽³⁾

Esta serie muestra el equilibrio electroquímico que existe entre un metal y una solución que contenga sus iones en condiciones estándar (25°C, 1 atmósfera de presión y a una concentración de un gramo-mol por litro de solución), así como el potencial estándar de electrodo

Hay que tener en cuenta que no podemos medir el potencial absoluto de un metal sumergido en una solución de sus propias sales, se tiene que utilizar una interfase como patrón de referencia, contra la cual se pudieran medir relativamente todos los demás potenciales de electrodo. Para esta serie se empleó como electrodo de referencia al electrodo normal de hidrógeno, ENH, que se le asigna un valor de 0 00 volts (tabla 1 2)

	Reducción en medio ácido	Potencial estándar
	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H$	0.0000
	$H_2O + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H + O$	1.7700
	$Au^+ + e^- \leftrightarrow Au$	1.6800
	$Ce^{IV} + e^- \leftrightarrow Ce^{III}$	1.6100
	$MnO_4 + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{II} + 4H_2O$	1.5200
	$Ce^{IV} + e^- \leftrightarrow Ce^{III}$	1.4400
	$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1.3595
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{III} + 7H_2O$	1.3300
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.2300
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.2300
	$Pt^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pt$	1.2000
	$Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$	1.0652
	$Hg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg$	0.8540
	$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	0.7790
	$Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow 2Hg$	0.7900
	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	0.7710
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2$	0.6820
	$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$	0.5355
	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	0.3370
	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.3338
	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$, KCl saturado	0.2415
	$AgCl_{(s)} + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^-$	0.2224
	$Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$	0.1530
	$Sn^{4+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^{2+}$	0.1500
	$HgO + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Hg + 2OH^-$	0.0977
	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0.0000 (por definición)
	$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb$	-0.1260
	$Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn$	-0.1360
	$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$	-0.2570
	$Co^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Co$	-0.2800
	$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0.4402
	$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr$	-0.7440
	$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$	-0.7618
	$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$	-1.6620
	$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mg$	-2.3630
	$Na^+ + e^- \leftrightarrow Na$	-2.7142
	$Ca^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ca$	-2.8660
	$K^+ + e^- \leftrightarrow K$	-2.9250

ACTIVO*

*Se entiende por noble el metal con potencial más oxidante y por activo el metal menos oxidante.

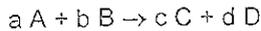
Tabla 1.2 Serie Electroquímica. ⁽¹³⁾

1.2.3 Ecuación de Nernst.

Se puede calcular el valor del ΔG para cualquier temperatura dada empleando la siguiente ecuación termodinámica

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J$$

Para la reacción,



J se define como,

$$J = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Cuando el sistema se encuentra en equilibrio no hay un cambio neto de energía libre, $\Delta G = 0$. Entonces, $J = K$, donde K es la constante de equilibrio.

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

Otra forma de conocer el cambio de la energía libre de un proceso de corrosión es en función de la diferencia de potencial y la carga transportada

$$\Delta G = -zFE_e$$

Para condiciones estándar (25°C, 1 atmósfera de presión y a una concentración de un gramo-mol por litro de solución), se tiene,

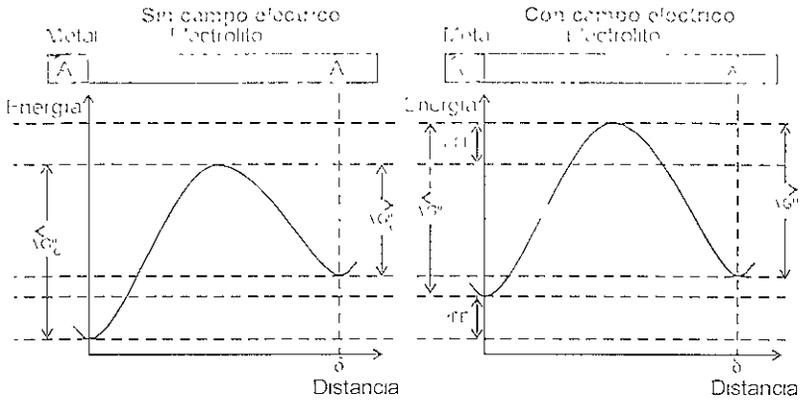
$$\Delta G^\circ = -zFE_e^\circ$$

Por lo tanto,

$$E_e = E_e^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\text{productos}}{\text{reactivos}} \right]$$

Esta es la famosa Ecuación de Nernst, la cuál es un caso especial de la Ecuación de Butler – Volmer como se ve a continuación.

→ Describen los fenómenos de transporte de masa



(a) (b)
Figura 1.1 Perfil energía potencial – distancia

$A^{z+} + ze^- \leftrightarrow A$	
Reducción de la especie A^{z+}	Oxidación de especie A
Sin campo eléctrico (figura 1.1 a)	
$\bar{v}_c = \bar{k}_c C_{A^{z+}}$	$\bar{v}_o = \bar{k}_o C_A$
$\bar{k}_c = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_c^0}{RT}}$	$\bar{k}_o = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^0}{RT}}$
$\bar{v}_c = \frac{kT}{h} C_{A^{z+}} e^{-\frac{\Delta G_c^0}{RT}}$	$\bar{v}_o = \frac{kT}{h} C_A e^{-\frac{\Delta G_o^0}{RT}}$
Con campo eléctrico (figura 1.1 b)	
$\Delta \bar{G}^0 = \Delta G_c^0 + \beta zFE$	$\Delta \bar{G}^0 = \Delta G_o^0 - (1-\beta)zFE$
$\bar{v}_e = \frac{kT}{h} C_{A^{z+}} e^{-\frac{\Delta G_c^0}{RT}} e^{-\frac{\beta zFE}{RT}}$	$\bar{v}_e = \frac{kT}{h} C_A e^{-\frac{\Delta G_o^0}{RT}} e^{\frac{(1-\beta)zFE}{RT}}$
$\bar{v}_e = \bar{v}_c e^{-\frac{\beta zFE}{RT}}$	$\bar{v}_e = \bar{v}_o e^{\frac{(1-\beta)zFE}{RT}}$
$\bar{v}_e = \bar{k}_c C_{A^{z+}} e^{-\frac{\beta zFE}{RT}}$	$\bar{v}_e = \bar{k}_o C_A e^{\frac{(1-\beta)zFE}{RT}}$
$\bar{i} = zF\bar{v}_e$	$\bar{i} = zF\bar{v}_e$

$$zFk_c C_A e^{-\frac{(1-\beta)zFE_e}{RT}} = zFk_c C_A e^{-\frac{\beta zFE_e}{RT}}$$

Cuando $i=0$, $E=E_e$, $i_0 = i = zFk_c C_A e^{-\frac{(1-\beta)zFE_e}{RT}} = zFk_c C_A e^{-\frac{\beta zFE_e}{RT}} = i$

$$\frac{i_0}{zFk_c C_A} = e^{-\frac{(1-\beta)zFE_e}{RT}} = e^{-\frac{\beta zFE_e}{RT}}$$

Definición de sobrepotencial $\eta = E - E_e$

$$i = i_0 \left\{ e^{\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta zF\eta}{RT}} \right\}$$

Tabla 1.3 Deducción de la Ecuación de Butler – Volmer

➤ Deducción de la Ecuación de Nernst a partir de la Ecuación de Butler –Volmer.

Cuando $i=0$, $E=E_e$, $i_0 = i = \bar{i}$ de aquí que,

$$\frac{\bar{i}}{i_0} = \frac{i_e}{i_0} = 1 = \frac{zF\bar{k}_c C_{A^{z+}} e^{-\frac{\beta zFE_e}{RT}}}{zF\bar{k}_c C_A e^{-\frac{(1-\beta)zFE_e}{RT}}}$$

$$\frac{\bar{k}_c C_{A^{z+}}}{\bar{k}_c C_A} = e^{\frac{(1-\beta)zFE_e}{RT}} = e^{-\frac{\beta zFE_e}{RT}} = e^{-\frac{zFE_e}{RT}}$$

Utilizando logaritmo natural y despejando E_e ,

$$E_e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{k}_c}{\bar{k}_c} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{A^{z+}}}{C_A}$$

Cuando la relación de concentraciones C_A^0 / C_A se pone $E = E^0$ en

donde, $E^0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_c}{k_o}$, por lo tanto

$$E_c = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_A}{C_A^0}$$

Símbolo	Cantidad	Unidad SI
A^{z+}	Especie oxidada	-
A	Especie reducida	-
z	Número de equivalentes transferidos	eq mol ⁻¹
E	Potencial	V
->	Sentido de la reducción	-
<-	Sentido de la oxidación	-
v_c	Velocidad de reacción de transferencia de carga en condiciones de campo eléctrico nulo	mol m ⁻² s ⁻¹
k_c	Constante de velocidad	s ⁻¹
C_i	Concentración de la especie i	mol m ⁻²
k	Constante de Boltzmann	1.380x10 ⁻²³ J K ⁻¹
h	Constante de Planck	6.626x10 ⁻³⁴ J s
R	Constante de los gases	8.314 J K ⁻¹ mol ⁻¹
F	Constante de Faraday	9.649x10 ⁴ C eq ⁻¹
T	Temperatura	K
ΔG_c^0	Energía libre de activación con campo eléctrico nulo	J mol ⁻¹
ΔG^0	Energía libre de activación en presencia de campo eléctrico	J mol ⁻¹
β	Factor de simetría	-
v_e	Velocidad de reacción de transferencia de carga en presencia de campo eléctrico	mol m ⁻² s ⁻¹
i	Densidad de corriente	A m ⁻²
E_e	Potencial de equilibrio	V
i_o	Densidad de corriente de intercambio	A m ⁻²
η	Sobrepotencial	V
E_e^0	Potencial estándar de equilibrio	V

Tabla 1.4 Símbolos y unidades en el SI empleados en la tabla 1.3

1.2.4 Diagramas de Pourbaix.

En estos diagramas, los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas (disuelto, como óxido o hidróxido, como metal, etc)

Los diagramas se elaboran utilizando cálculos electroquímicos, datos de solubilidad y constantes de equilibrio. Contienen una división natural del cuerpo gráfico en tres regiones, las cuales son clasificadas de acuerdo a su comportamiento corrosivo en pasividad, corrosión e inmunidad (figura 1.2)

➤ Pasividad

En esta región el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión

➤ Corrosión

Zona donde el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles.

➤ Inmunidad

Región donde el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones muy especiales de potencial y pH.

entre los principales usos de los diagramas de Pourbaix se encuentran los siguientes: ⁽¹⁾

- 1 Predecir si hay corrosión o no
- 2 Estimar la composición de los productos de la corrosión, y
- 3 Pronosticar cambios del medio que ayuden a prevenir o reducir el ataque corrosivo

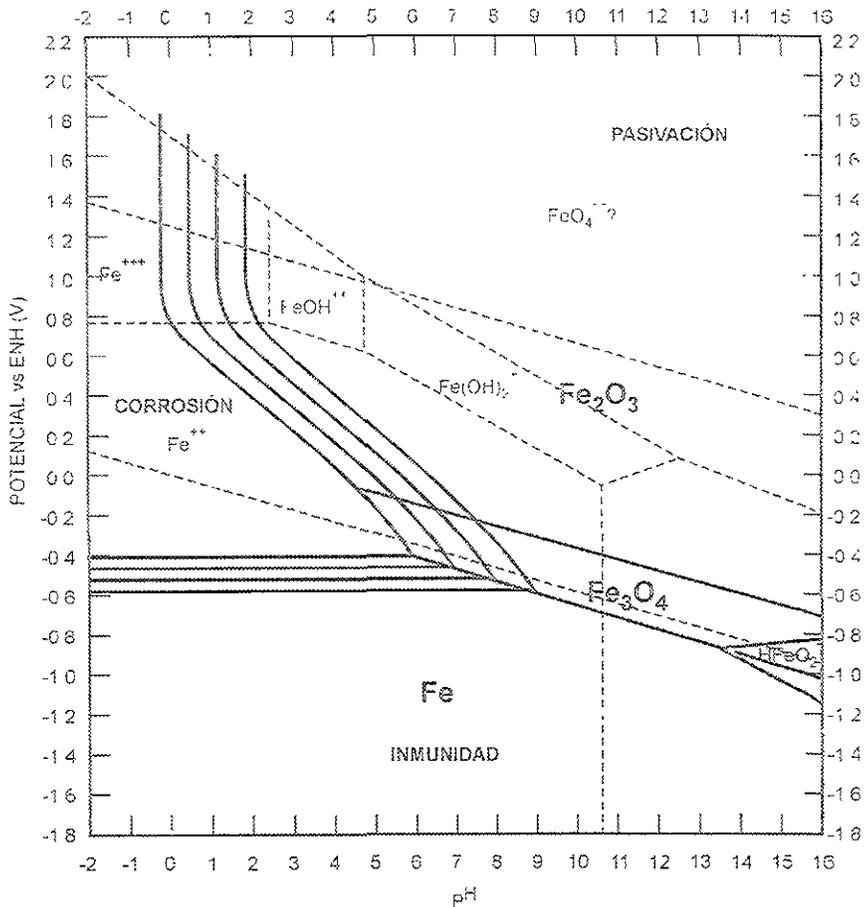


Figura 1.2 Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua ⁽¹⁴⁾

1.3 Cinética de corrosión.

1.3.1 Técnicas Electroquímicas. (13)

Las técnicas electroquímicas nos sirven para analizar y evaluar el proceso corrosivo de distintos sistemas. Los métodos electroquímicos experimentales se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida.

El parámetro más universal y útil en la caracterización y estudio de un proceso de corrosión es la velocidad de corrosión. Para su obtención se emplean diferentes métodos electroquímicos, como los que se describen a continuación.

1.3.1.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La impedancia de un sistema electroquímico está completamente definida por una magnitud o módulo, $|Z|$, y un ángulo de fase o argumento, θ .

Utilizando notación compleja, el vector impedancia se expresa

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

Siendo $j = (-1)^{1/2}$, la unidad imaginaria; $\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia impuesta;

$Z' = |Z| \cos \theta$, la parte real; y $Z'' = |Z| \sin \theta$, la parte imaginaria.

El comportamiento de un electrodo cuando se le aplica una corriente alterna se puede visualizar mediante su circuito equivalente.

Para analizar los datos de impedancia y determinar los elementos de un circuito equivalente podemos recurrir al diagrama de Nyquist y al diagrama de Bode.

La variación de Z en función de ω , cuando se representa en el plano complejo, forma lo que se conoce como diagrama de impedancia, o diagrama de Nyquist

La impedancia del sistema electroquímico está constituida por la resistencia de la disolución, R_e , en serie con la impedancia del electrodo. Esta última está formada por la capacitancia de la doble capa eléctrica, C_{dc} , en paralelo con la resistencia que presenta la reacción del electrodo, conocida como resistencia faradaica, R_p , también llamada resistencia de transferencia de carga. Este circuito se le conoce como Randles, el primer investigador en esta área (figura 1.3)

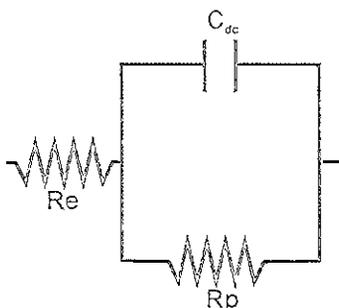


Figura 1.3 Circuito de Randles.

La figura 1.4 muestra el diagrama de Nyquist correspondiente al circuito de Randles de la figura 1.3. El diámetro de la semicircunferencia resulta ser R_p . El punto de corte de la semicircunferencia con el eje real a frecuencias elevadas, lado izquierdo del diagrama, equivale a R_e . La frecuencia, $\omega_{m\acute{a}x}$, a la cual la semicircunferencia alcanza el punto más alto en el eje imaginario, está dada por

$$\omega_{m\acute{a}x} = 1/\tau = 1/R_p C_{dc}$$

depende de la constante de tiempo del sistema, expresada en forma de número de Debye, la capacidad de la doble capa electroquímica

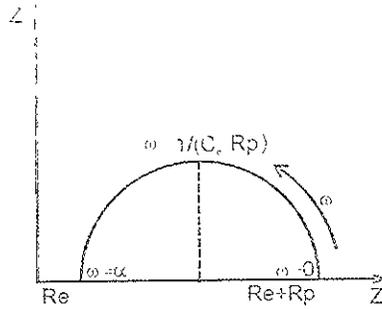


Figura 1.4 Diagrama de Nyquist correspondiente al circuito equivalente de Randles

Cuando la reacción está controlada por transferencia de carga y por difusión aparece una impedancia de Warburg, W , que en el circuito equivalente se encuentra en serie con la resistencia de transferencia de carga, y en paralelo con la doble capa (figura 1.5) En este caso, a frecuencias bajas se origina una línea recta de pendiente unidad (figura 1.6)

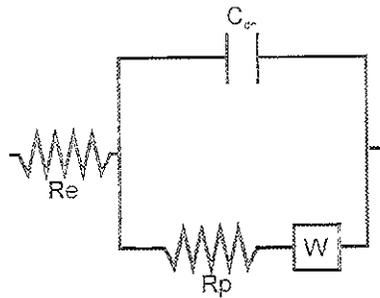


Figura 1.5 Circuito Equivalente para el caso de actuar la impedancia de Warburg, en serie con la resistencia de transferencia de carga.

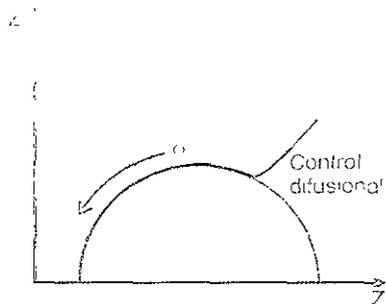


Figura 1.6 Tramo en línea recta de pendiente 45°, que identifica el control por difusión en el diagrama de impedancia

Si el proceso de electrodo lleva consigo la formación de una película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudocapacidad, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial (figura 1.7 y figura 1.8)

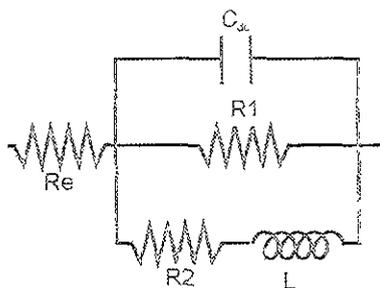


Figura 1.7 Circuito Equivalente cuando el proceso de electrodo lleva consigo la formación de una película superficial

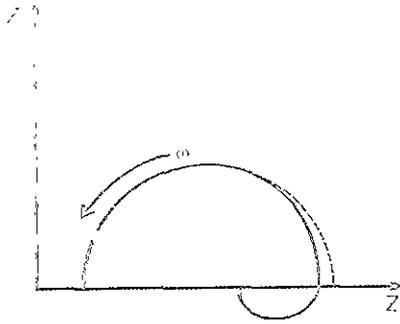


Figura 1.8 Diagrama de Impedancia cuando el proceso de electrodo lleva consigo la formación de una película superficial

El diagrama de Bode consiste en dos gráficas, la primera muestra $|Z|$ contra ω en una escala log-log y la segunda el ángulo de fase contra el logaritmo de la frecuencia (figura 1.9).

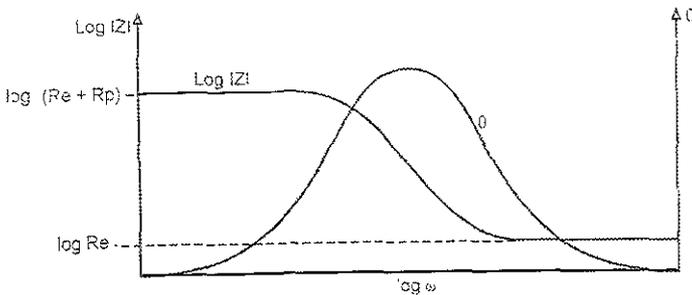


Figura 1.9 Diagrama de Bode.

Las técnicas de impedancia permiten obtener información sobre el mecanismo de la reacción de corrosión a partir de la forma del diagrama de impedancia. La principal desventaja consiste en que sólo puede determinarse directamente el valor de R_p , mientras que las pendientes de Tafel y por tanto el parámetro B deben de obtenerse por otros medios.

1.3.1.2 Método de extrapolación de Tafel.

Este método nos permite conocer la velocidad de corrosión a partir de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} .

El método consiste en extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel hasta el potencial de corrosión o de reposo, E_{corr} , obteniendo así la i_{corr} (figura 1.10)

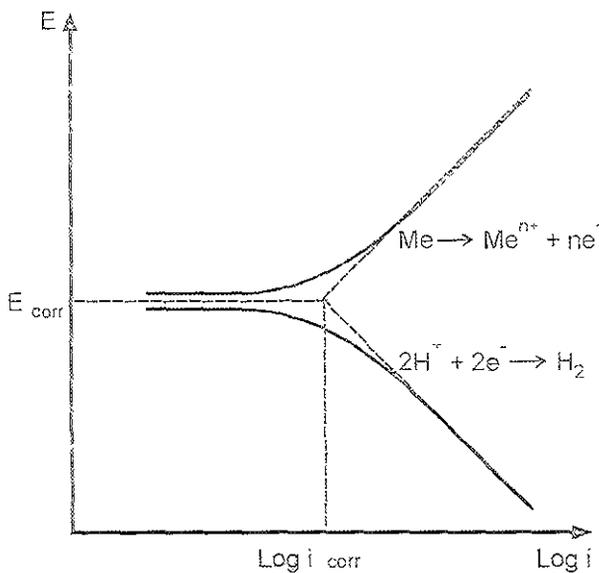


Figura 1.10 Diagrama de Tafel de un electrodo mixto.

Su principal ventaja y desventaja se deriva de la necesidad del trazado completo de las curvas de polarización que, por una parte, posibilitan un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión y, por otra, pueden dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevadas polarizaciones.

1.4 Corrosión del acero en el concreto.

Debido a que el material de construcción más utilizado es el concreto reforzado, es muy importante prevenir y controlar la corrosión del acero de refuerzo, para así evitar pérdidas económicas e inclusive humanas.

El concreto tiene una alta resistencia a los esfuerzos de compresión pero baja resistencia a los de tensión. Para contrarrestar esta baja resistencia, se le embeben al concreto varillas de acero de bajo carbono como material reforzante.

1.4.1 Constituyentes del concreto reforzado. ^{(6) y (7)}

➤ Acero de refuerzo.

Las varillas de refuerzo se hacen de muchos grados.

Para aumentar la adherencia entre el concreto y el acero, se forman corrugaciones en la superficie de la varilla al laminarla, la forma de éstas varía según el fabricante.

➤ Cemento

La composición química del cemento portland es extremadamente compleja, sin embargo, hay cuatro componentes principales:

Aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)

Silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

Silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

Aluminoferrita tetracálcica ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

➤ Agregado

El agregado se compone de finos y gruesos, generalmente se utiliza arena para los finos y grava o piedra triturada para los gruesos.

➤ Agua

La cantidad de agua con relación a la de cemento es el factor más importante para determinar la resistencia del concreto

1.4.2 Factores de corrosión del acero reforzado.

La corrosión del acero embebido en concreto depende de diversos factores entre los que se encuentran los siguientes ⁽⁶⁾

➤ Factores dependientes del concreto

- 1 Permeabilidad (relación agua/cemento, compactación y curado)
- 2 Porosidad
- 3 Espesor del recubrimiento
- 4 Tipo de cemento
- 5 Agregados (arena y grava)
- 6 Aditivos
7. Puesta en obra

➤ Factores dependientes del acero.

1. Naturaleza química (composición)
- 2 Naturaleza física (microestructura, dureza)
- 3 Condición superficial (óxido superficial, metalizados, recubrimientos orgánicos)
- 4 Solicitaciones mecánicas. tensión, compresión y torsión

➤ Factores dependientes del medio en el acero

1. Humedad relativa
2. Degradación biológica
3. Acción de diversas sustancias como Cl^- , O_2 , SO_2 , CO_2 ,
4. Corrientes parásitas
5. Protección catódica

1.4.3 Causas de la corrosión del acero embebido en concreto.

Debido a que la solución que se encuentra en los poros del concreto es fuertemente alcalina (pH aproximadamente entre 12.5 y 13.5) se propicia la formación de una capa de óxido en el acero, llamada capa pasivante, que lo protege contra la corrosión.

Entre las principales causas de que el concreto no proporcione la protección adecuada al acero contra la corrosión se encuentran ⁽¹⁾

➤ Presencia de agrietamientos

Los agrietamientos constituyen un camino que facilitan el ingreso de humedad, oxígeno y contaminantes que aceleran la corrosión.

➤ Carbonatación.

El bióxido de carbono que está presente en el aire al estar en contacto con el concreto reacciona con los hidróxidos que hay en éste (sección 1.4.5), reduciendo la alcalinidad del concreto y por lo tanto se reduce su eficacia como medio protector

➤ Cloruros

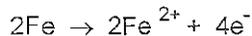
Cuando los cloruros están presentes desde el agua de amasado o penetran desde el medio ambiente, el concreto deja de proteger al acero iniciándose la despasivación cuando aquellos tienen contacto con éste

1.4.4 Pila de corrosión en el concreto reforzado. ⁽¹⁾

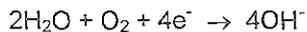
La corrosión del acero de refuerzo embebido en el concreto ocurre por medio de un proceso de tipo electroquímico, así se forma en el acero de refuerzo una pila de corrosión, es decir que debe existir un ánodo y un cátodo conectados eléctricamente y un conductor iónico debe cerrar el circuito.

Durante el desarrollo del proceso de corrosión del acero embebido en concreto, ocurren las siguientes reacciones electroquímicas parciales:

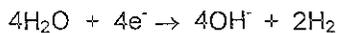
En las zonas anódicas formadas en la superficie del acero de refuerzo ocurre la siguiente reacción de oxidación.



Dicha reacción libera electrones que fluyen a través de la misma barra metálica hacia las zonas catódicas, donde se consumen en una reacción de reducción, la cual dependiendo de la disponibilidad de oxígeno y del pH de la solución acuosa de los poros del concreto puede ser:



ó



El proceso electroquímico se crea a través de la presencia de las iones cargadas (iones hidroxilo y ferrosos) presentes en la solución acuosa de los poros del concreto

En la figura 1.11 se puede ver un esquema del mecanismo de corrosión en el concreto reforzado en ausencia de cloruros

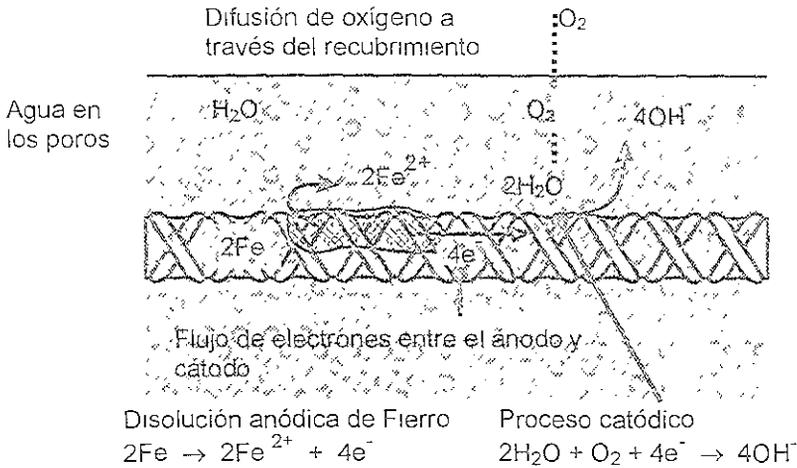
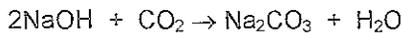
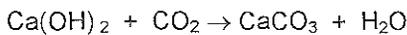


Figura 1.11 Formación de la pila de corrosión en el concreto reforzado

1.4.5 Carbonatación. ^{(1) y (9)}

El proceso de carbonatación se lleva a cabo cuando el aire que está en contacto con la superficie del concreto penetra por los poros capilares y el CO₂ que contiene reacciona rápidamente con los hidróxidos en la solución de poro:



El agua que entre en los poros del concreto al carbonatarse de la CO_2 se crea una diferencia de concentración de CO_2 entre el aire del exterior y el del interior, llevándose a cabo la difusión de más CO_2 atmosférico hacia el interior de los poros.

1.4.6 Realcalinización. ⁽¹⁾

Una técnica que se emplea para rehabilitar el concreto carbonatado es la realcalinización. Consiste en convertir al acero de refuerzo en cátodo y obligar a los iones agresivos a emigrar desde el acero hacia la solución. Cuando se convierte al acero de refuerzo en cátodo, este genera iones OH^- que ayudan a restablecer la alcalinidad del medio.

En la práctica el electrolito se coloca entre el concreto a rehabilitar y otro elemento que será el ánodo inerte (malla de titanio). La solución más utilizada para llevar a cabo la realcalinización es el carbonato de sodio.

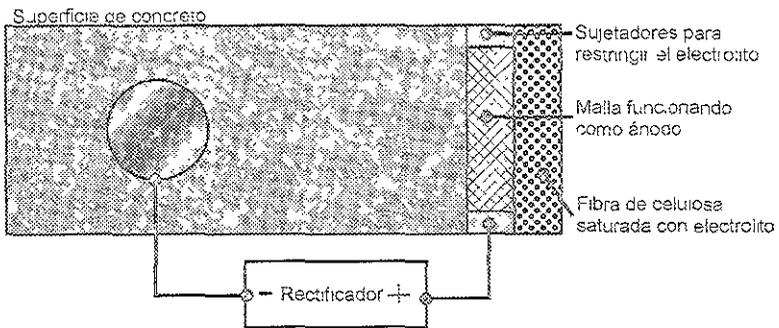


Figura 1.12 Esquema para ilustrar la realcalinización

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Equipo empleado.

- Multímetro digital

Para obtener el potencial de reposo de la varilla de acero con la ayuda del electrodo de referencia

- Potenciostato (ACM AUTO TAFEL)

Obtener las curvas de polarización

- Equipo de Impedancia (GAMRY DSP)

Para obtener los diagramas de Nyquist y de Bode

- Computadora Personal

- Software empleados

CMS 100 (Control del Equipo GAMRY DSP y obtención de datos)

Zview (Análisis y simulación de datos)

- pHmetro

2.2 Material.

- Electrodo de trabajo, varilla de acero 1018 [0.15-0.20%C, 0.60-0.90%Mn, 0.040%P_{max}, 0.050%S_{max}].⁽¹¹⁾
- Electrodo de referencia, electrodo de calomel saturado (ESC).
- Contraelectrodo, malla de acero inoxidable 304 [0.08%C_{max}, 2.0%Mn, 18-20%Cr, 8.0-12%Ni]⁽¹²⁾

2.3 Soluciones.

Se preparó una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un pH aproximadamente de 12 con la finalidad de simular el medio alcalino que contiene la solución de poro del concreto en buenas condiciones

Solución de Na_2CO_3 de un pH cercano a 10, para simular la carbonatación del concreto reforzado

2.4 Acondicionamiento del electrodo de trabajo.

Se preparó una solución de 500 ml de agua destilada y 500 ml de HCl empleando 3.5 g de hexametilentetramina como inhibidor de la corrosión, el cual se disolvió previamente en el agua destilada

Se agregó de esta solución a un tubo de ensayo y se sumergió la varilla de acero el tiempo necesario para quitarle los productos de corrosión (decaparla), después se retiró la varilla con la ayuda de unas pinzas y se limpió con agua destilada y enseguida con acetona

Este acondicionamiento se realizó al empezar cada prueba

2.5 Justificación del diseño de celda.

En esta tesis se simplificó una estructura de concreto reforzado por los siguientes elementos (figura 2.1).

- Dada la naturaleza fundamental de este trabajo, se simuló el concreto por una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que es la predominante en los poros del mismo

- Debido a que los procesos de estos tipos de concreto a menudo producen sales se decidió eliminarlo y sustituirlo con un electrolito acuoso disminuyendo así la resistencia del mismo
- Para llevar a cabo una comparación cuando se aplique la técnica de realcalinización a la estructura de concreto reforzado y observar si la capa pasiva se ha formado otra vez y la varilla se encuentra protegida o no, es necesario utilizar soluciones alcalinas, una con pH cercano a 10 y otra con pH cercano a 12, para simular al concreto carbonatado y al concreto en buenas condiciones
- Como contraelectrodo se utilizó una malla de acero inoxidable 304 debido a que en la práctica de la realcalinización se emplean mallas de titanio ó acero inoxidable (materiales inertes), con el fin de obtener datos que se acerquen más a la realidad

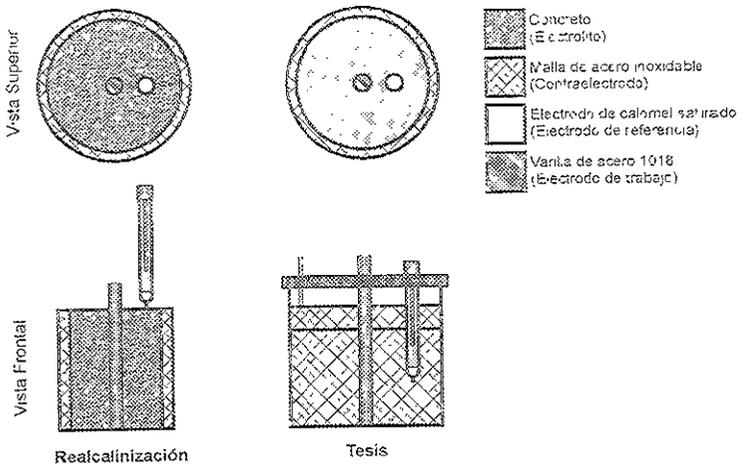


Figura 2.1 Justificación del diseño de celda.

2.3 Experimentación.

PROBETA 1

Se colocó 350 ml de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la celda y se sumergió la varilla de acero. Se midió aproximadamente cada 24 horas el pH y el potencial de reposo.

PROBETA 2

Se colocó 350 ml de la solución de Na_2CO_3 en la celda sumergiendo una varilla de acero y se realizaron las mismas mediciones que en la probeta 1 durante 14 días.

PROBETA 3,4,5 Y 6

Para obtener las curvas de polarización y realizar las pruebas de impedancia electroquímica se utilizó como electrodo de trabajo una varilla de acero 1018, como electrodo auxiliar una malla de acero inoxidable 304 y como electrodo de referencia, ESC, el de calomelanos saturado.

A cada probeta (probeta 3 y 4) se le realizaron dos pruebas, primero la de Tafel y enseguida se llevó a cabo la de Impedancia. Estas pruebas se hicieron aproximadamente cada 24 horas durante 12 días y se midió el pH de la solución al terminar la prueba de Impedancia.

El experimento se llevó a cabo en las siguientes condiciones

Tafel

Barrido de -300 a 300 mV

Vel. 60 mV/s

Area sumergida del electrodo de trabajo 14.77 cm²

Impedancia

Frecuencia inicial 10000 Hz

Frecuencia final 0.1 Hz

Amplitud de la señal 10 mV

Potencial de ensayo al de reposo

Sin agitación

La probeta 3 utilizó como electrólito una solución de Ca(OH)_2 , mientras que la probeta 4 contenía una solución de Na_2CO_3

Después se repitió el experimento pero esta vez sólo se realizó a cada probeta (probeta 5 y 6) pruebas de impedancia aproximadamente cada 24 horas durante 12 días midiendo diariamente el pH. La probeta 5 utilizó una solución de Ca(OH)_2 y la probeta 6 una solución de Na_2CO_3 .

3. RESULTADOS

3.1 Potencial de Reposo.

PROBETA 1 Varilla de acero en $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Día	E vs ESC (mV)	pH
1	-317	11.5
2	-395	-
3	-489	-
4	-546	-
5	-654	9.7
6	-661	9.64
7	-641	9.89
8	-641	9.81
9	-688	9.35
10	-700	9.59
11	-719	9.4
12	-739	8.94
13	-740	8.89

Tabla 3.1 Potencial de reposo y pH para la probeta 1.

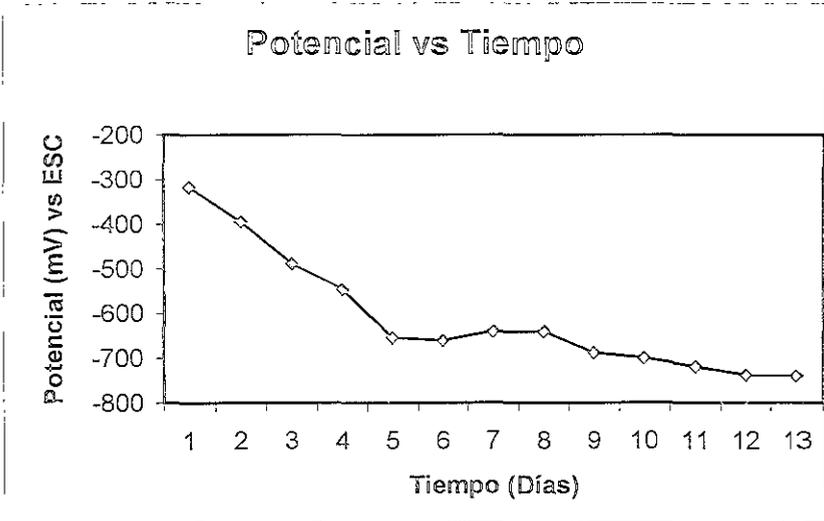


Figura 3.1 Potencial de reposo vs tiempo para la probeta 1.
Acero en $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

PROBETA 2: Variación de potencial en Na_2CO_3

Día	E vs ESC (mV)	pH
1	-579	7.2
2	-718	-
3	-728	-
4	-740	-
5	-720	7.19
6	-727	7.83
7	-726	7.08
8	-716	6.57
9	-714	6.19
10	-711	6.6
11	-711	7.57
12	-716	7.53
13	-718	7.9

Tabla 3.2 Potencial de reposo y pH para la probeta 2

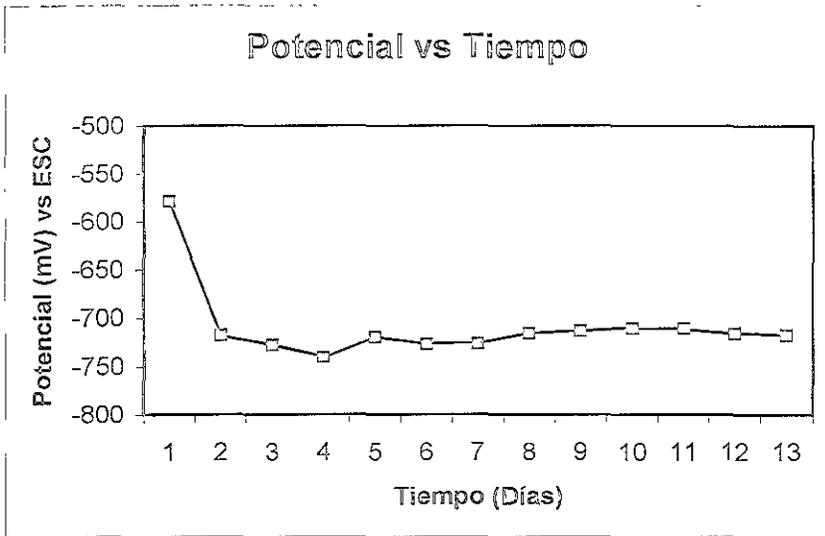


Figura 3.2 Potencial de reposo vs tiempo para la probeta 2
Acero en Na_2CO_3

3.2 Curvas de Polarización.
 PROBETA 3: Vanilla de acero en Ca_2O^{2+} .

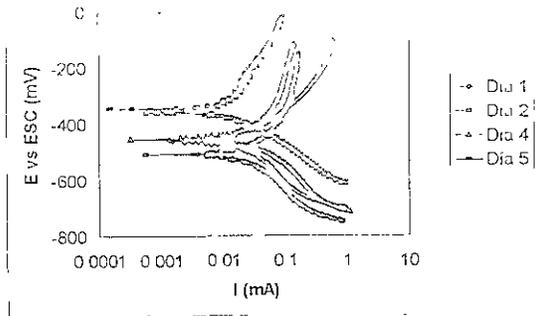


Figura 3.3 Diagrama de Tafel de los días 1,2,4 y 5 para la probeta 3

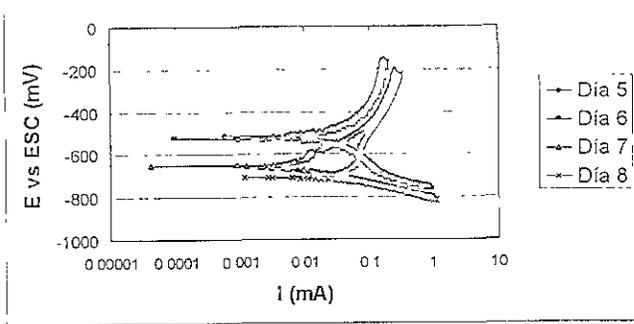


Figura 3.4 Diagrama de Tafel de los días 5,6,7 y 8 para la probeta 3.

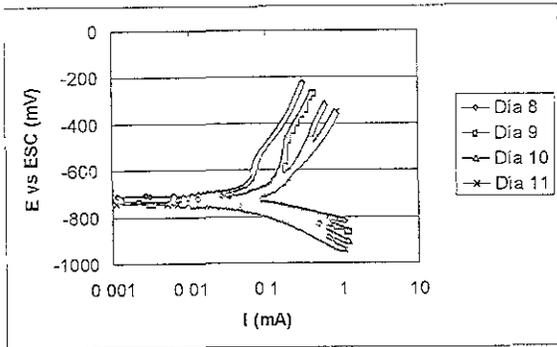


Figura 3.5 Diagrama de Tafel de los días 8,9,10 y 11 para la probeta 3.

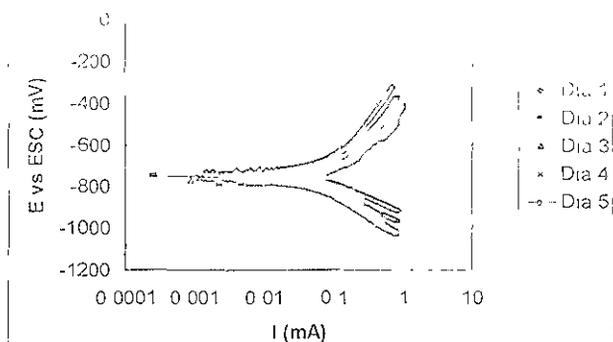


Figura 3.6 Diagrama de Tafel de los días 1,2,3,4 y 5 para la probeta 4

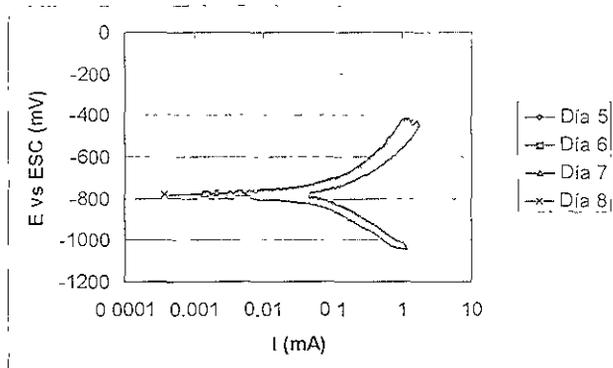


Figura 3.7 Diagrama de Tafel de los días 5,6,7 y 8 para la probeta 4

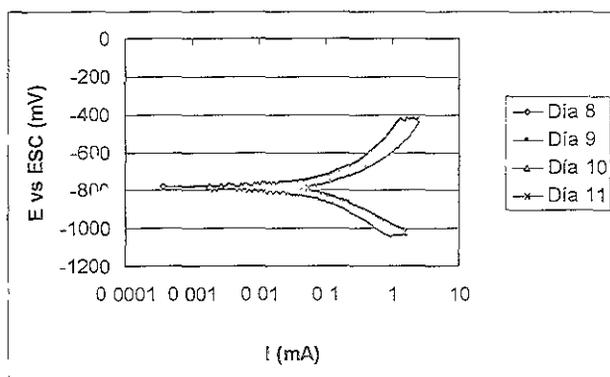


Figura 3.8 Diagrama de Tafel de los días 8,9,10 y 11 para la probeta 4.

3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

PROBETA 3 Varilla de acero 1018 sumergida en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

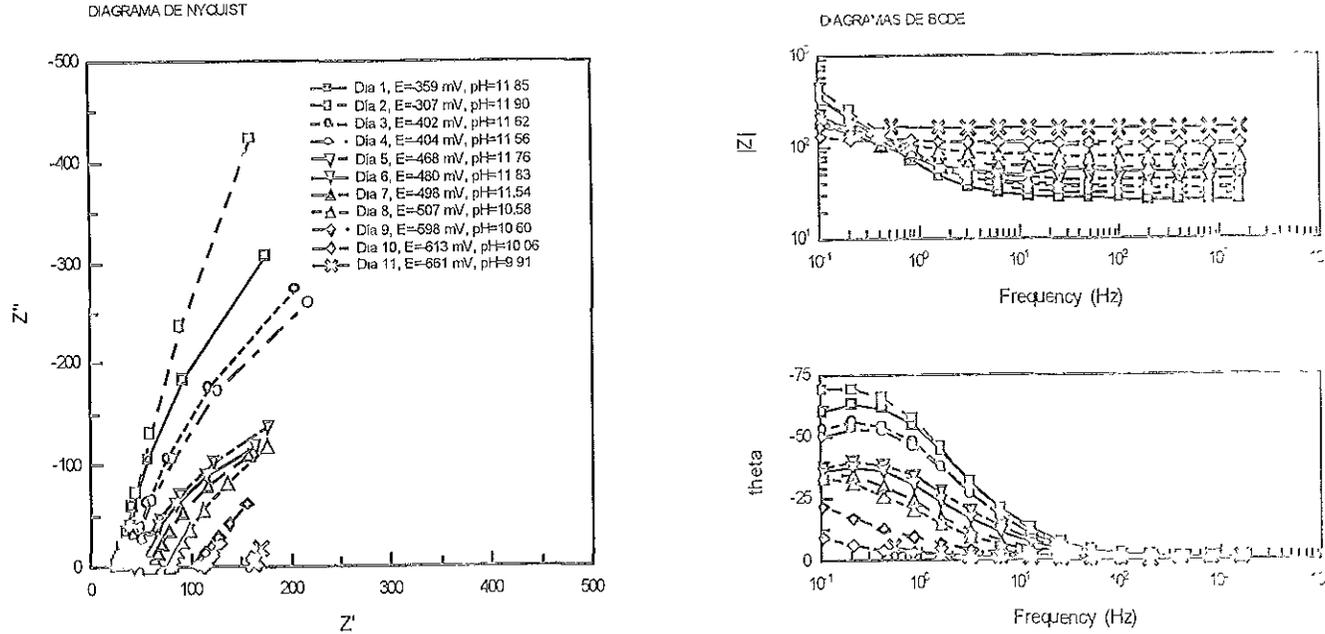


Figura 3.9 Diagrama de Nyquist y de Bode Resultados Experimentales Probeta 3

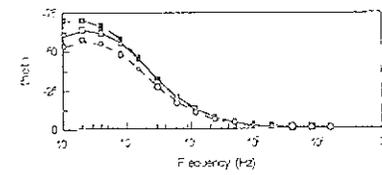
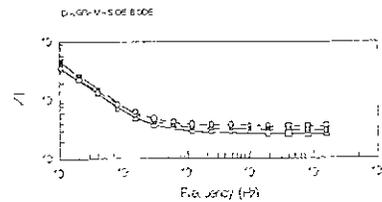
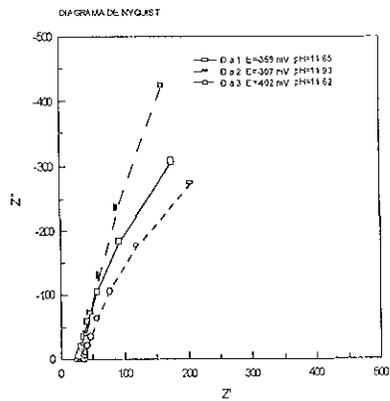


Figura 3.10 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 1,2 y 3 Probeta 3

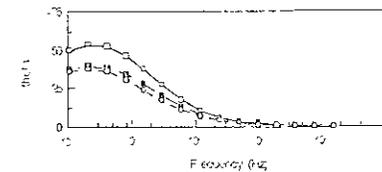
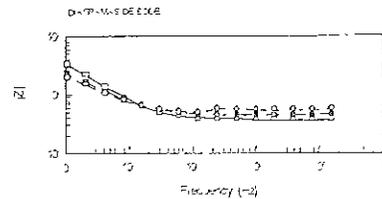
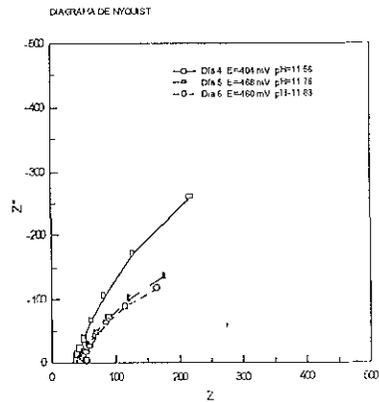


Figura 3.11 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 4,5 y 6. Probeta 3

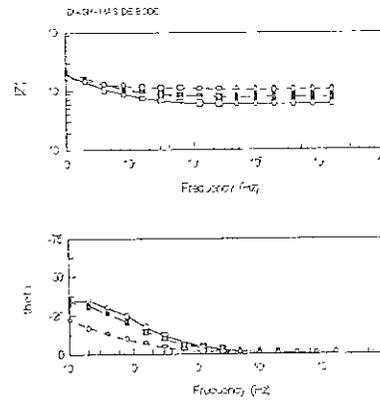
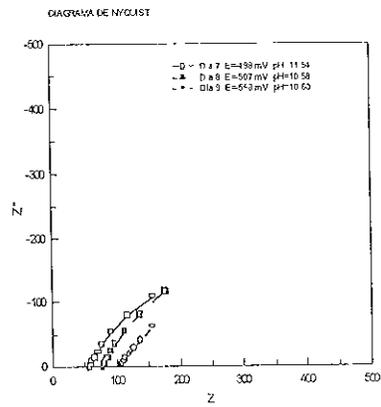


Figura 3.12 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 7,8 y 9 Probeta 3

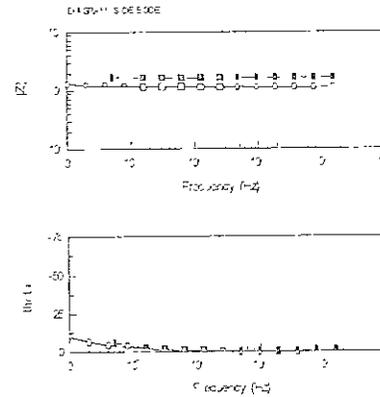
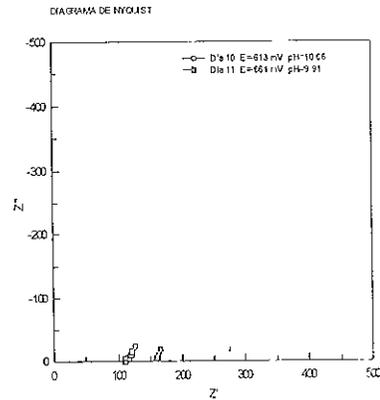


Figura 3.13 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 10 y 11 Probeta 3

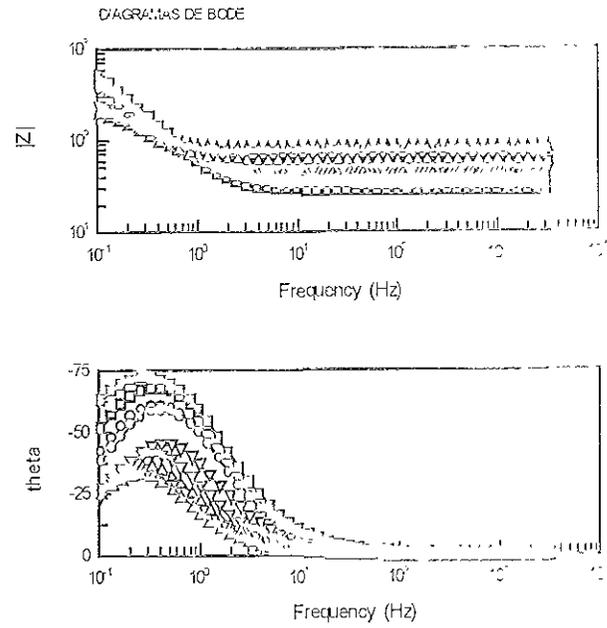
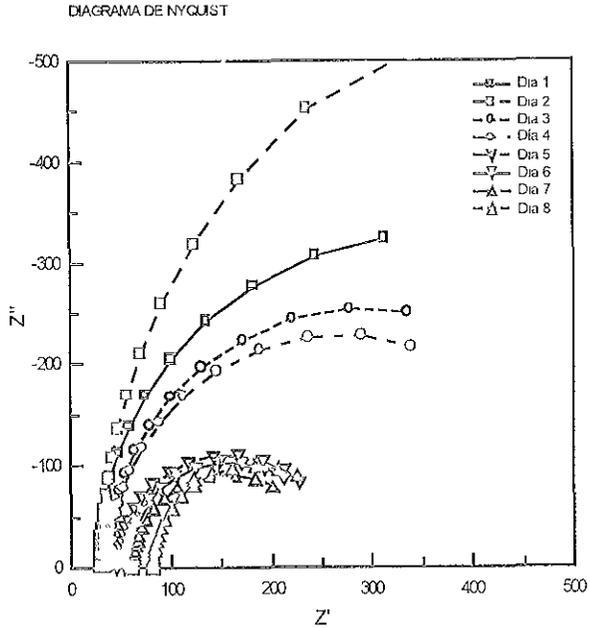


Figura 3.14 Diagrama de Nyquist y de Bode Simulación de los Resultados Experimentales Probeta 3

PROBETA 4 Varilla de acero 1018 sumergida en la solución de Na_2CO_3 .

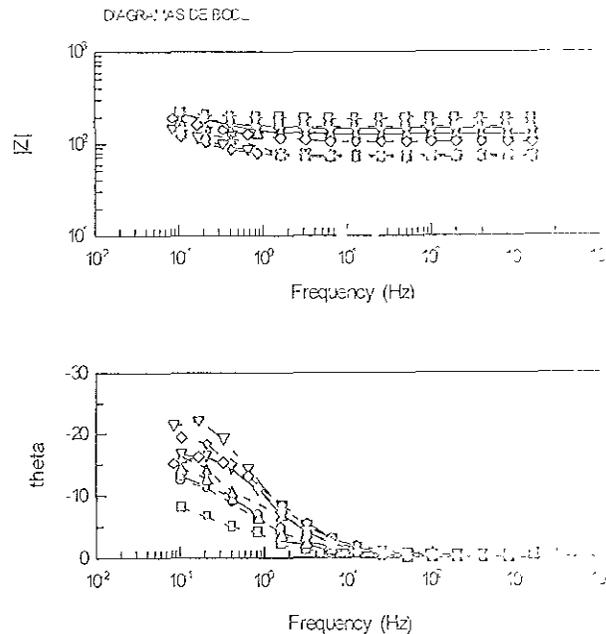
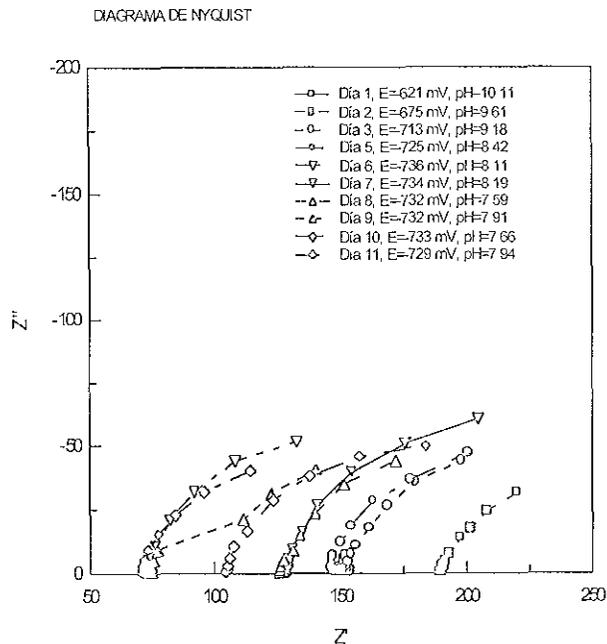


Figura 3.15 Diagrama de Nyquist y de Bode Resultados Experimentales. Probeta 4

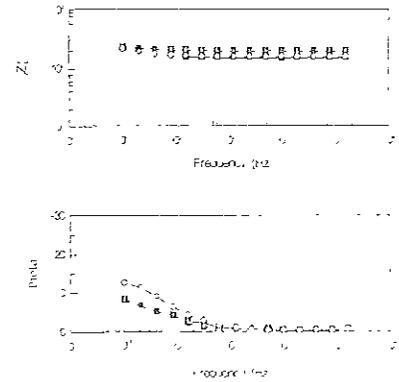
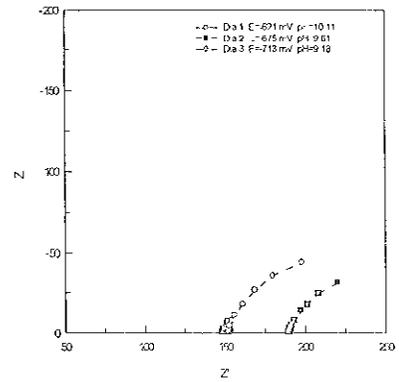


Figura 3.16 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 1,2 y 3 Probeta 4

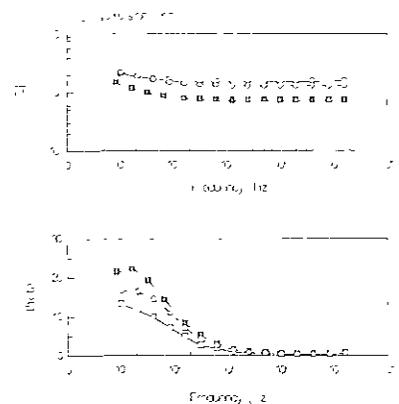
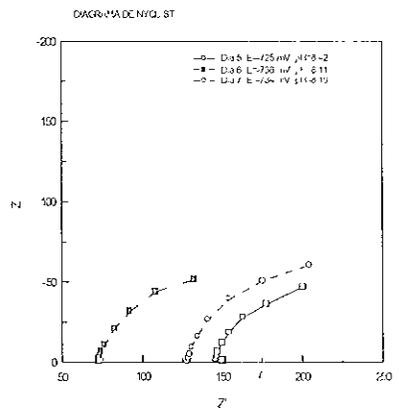


Figura 3.17 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 5,6 y 7 Probeta 4

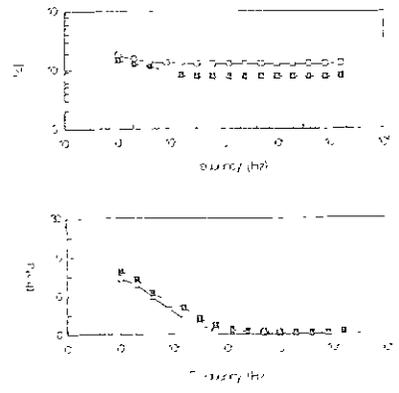
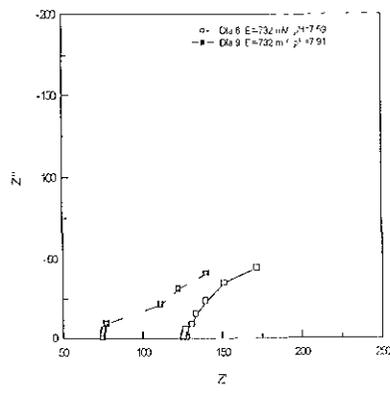


Figura 3.18 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 8 y 9. Probeta 4

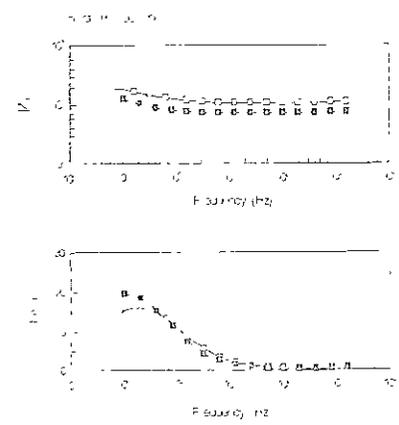
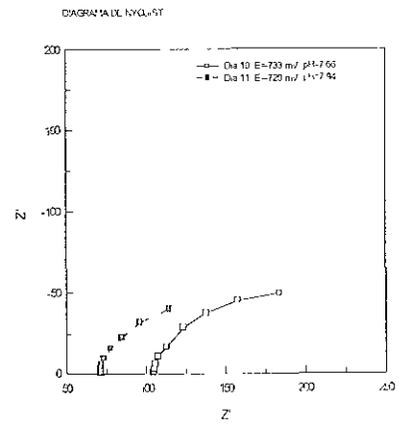


Figura 3.19 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 10 y 11. Probeta 4.

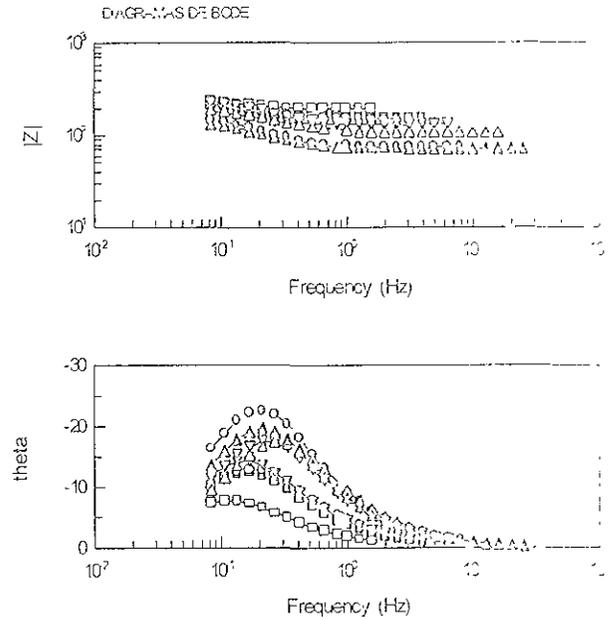
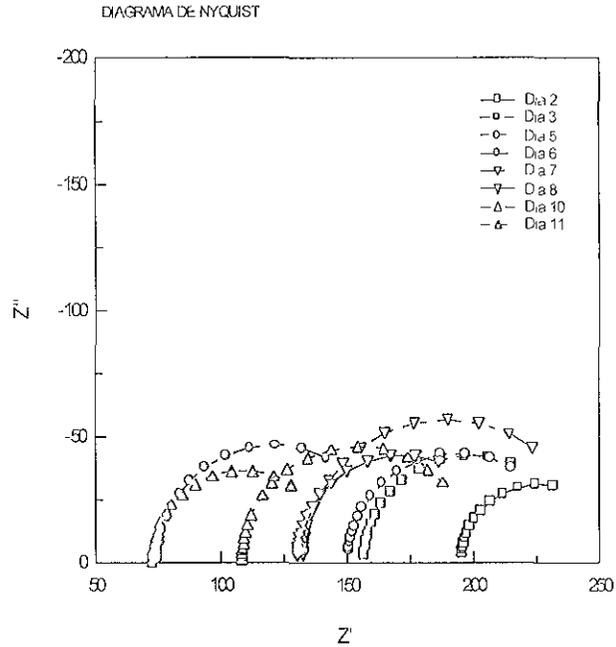


Figura 3 20 Diagrama de Nyquist y de Bode Simulación de los Resultados Experimentales Probeta 4

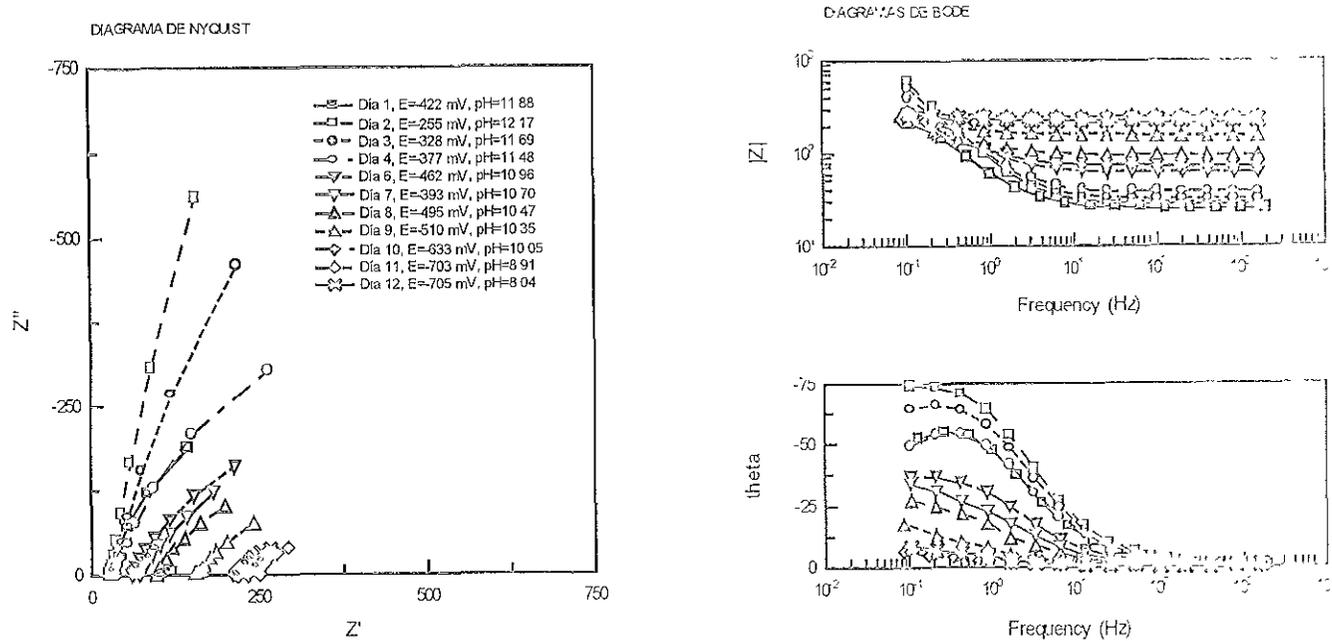


Figura 3.21 Diagrama de Nyquist y de Bode Resultados Experimentales Probeta 5

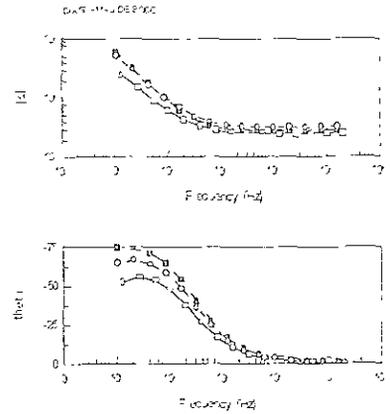
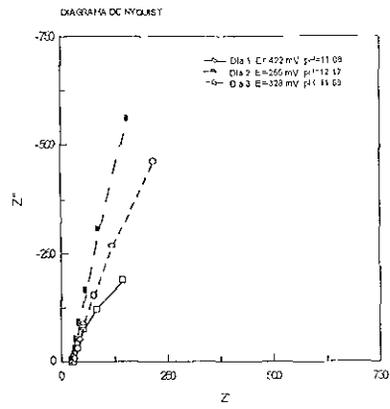


Figura 3.22 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 1,2 y 3 Probeta 5

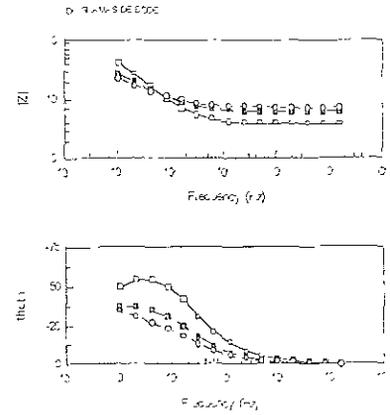
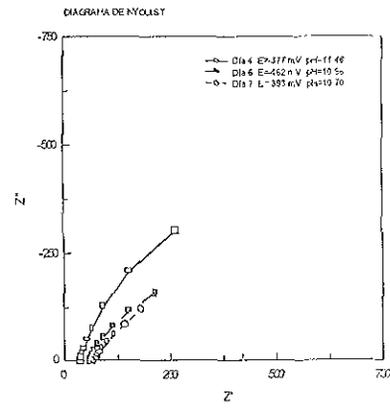


Figura 3.23 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 4, 6 y 7 Probeta 5

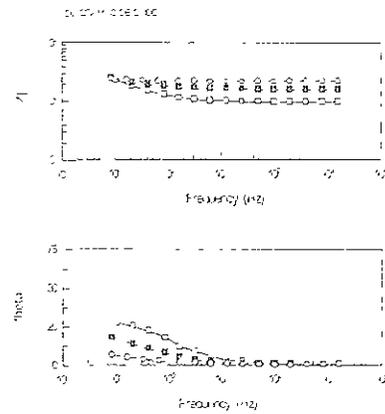
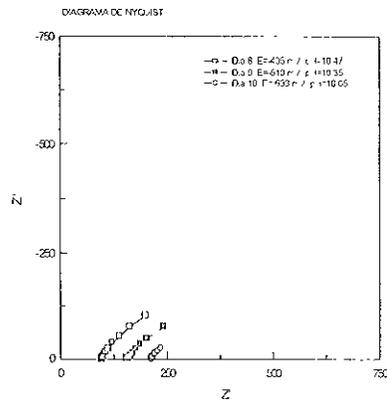


Figura 3.24 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 8,9 y 10 Probeta 5

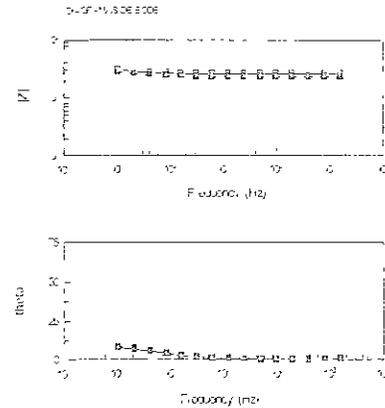
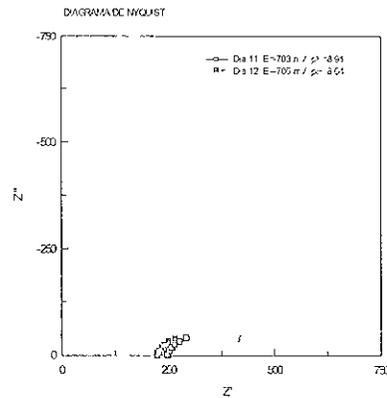


Figura 3.25 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 11 y 12. Probeta 5.

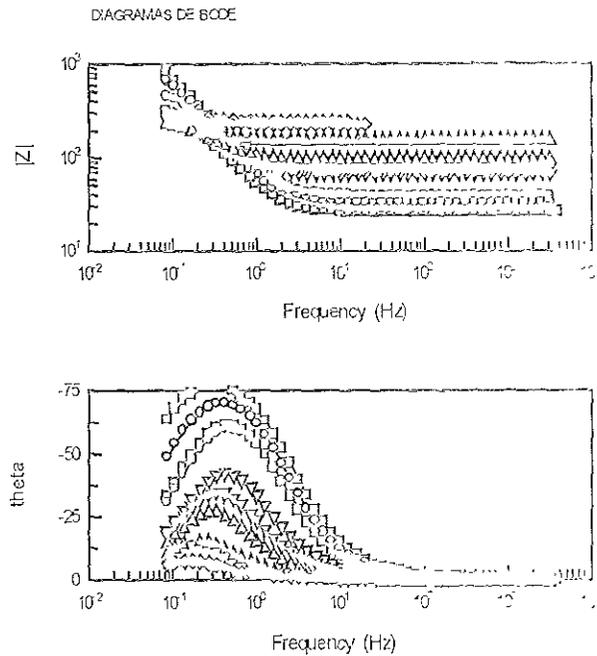
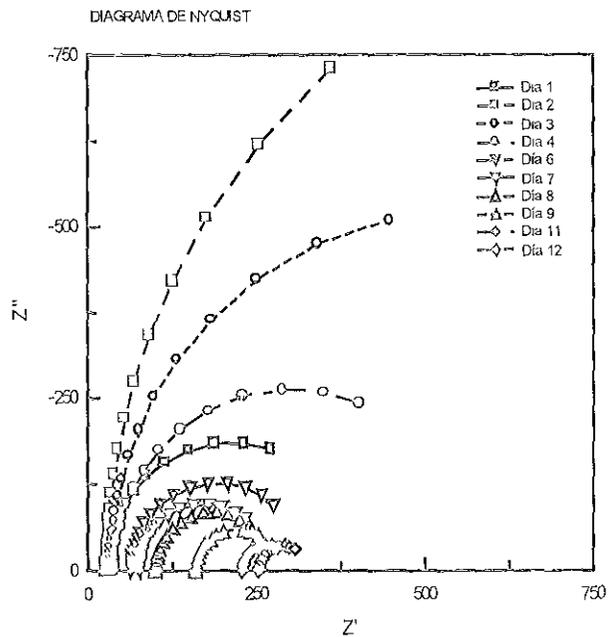


Figura 3 26 Diagrama de Nyquist y de Bode Simulación de los Resultados Experimentales Probeta 5

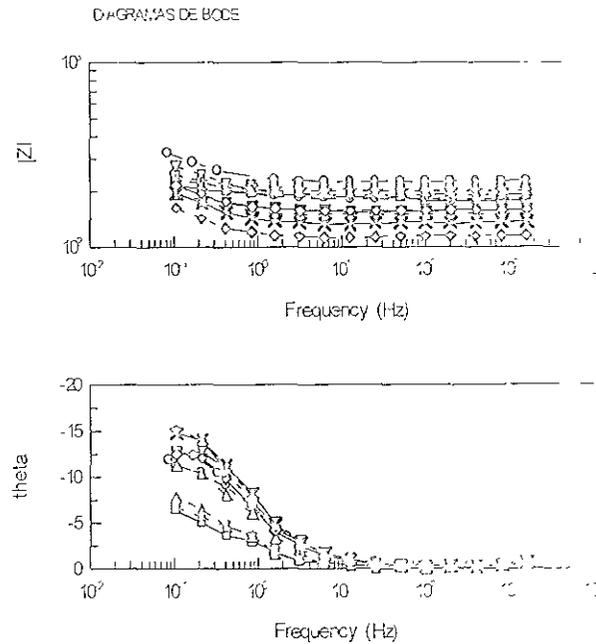
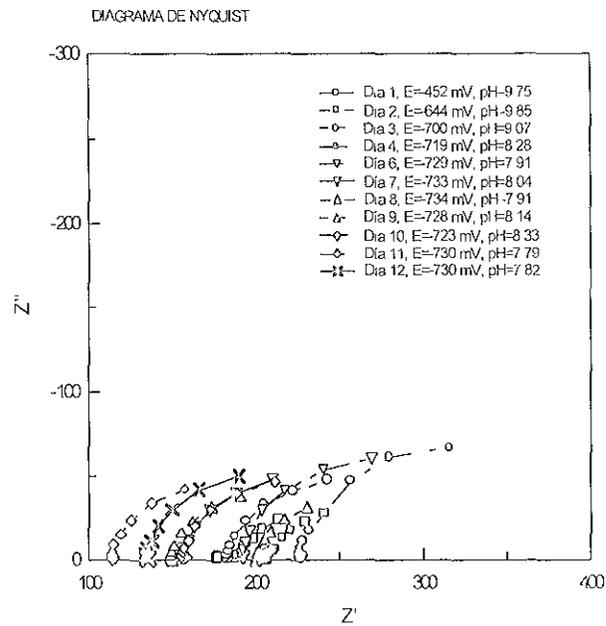


Figura 3.27 Diagrama de Nyquist y de Bode. Resultados Experimentales Probeta 6

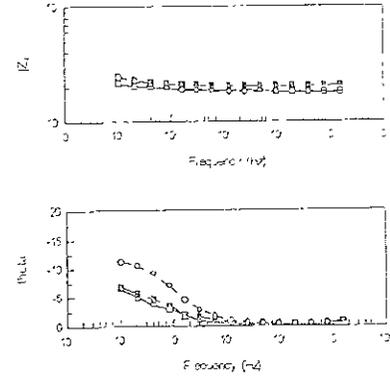
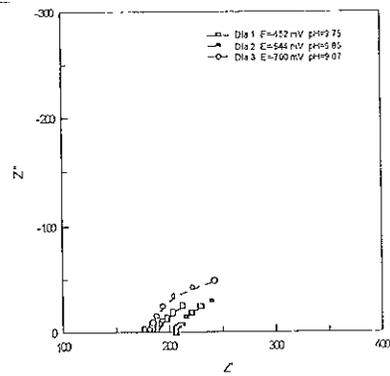


Figura 3 28 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 1,2 y 3 Probeta 6.

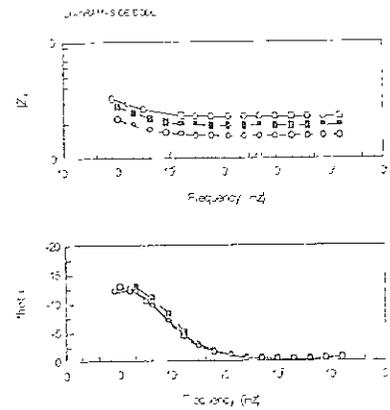
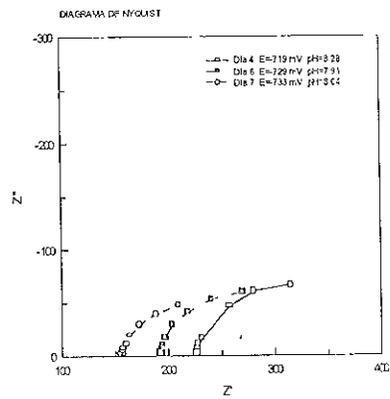


Figura 3 29 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 4,6 y 7 Probeta 6

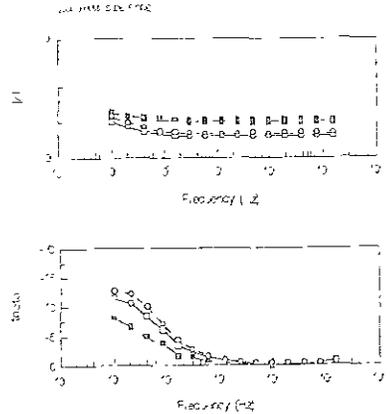
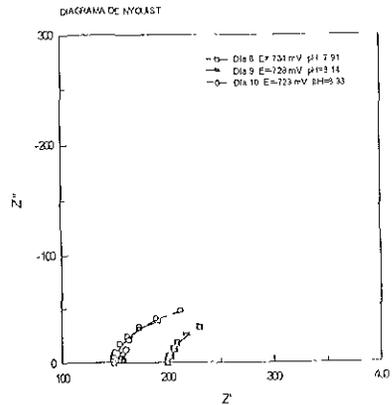


Figura 3.30 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 8,9 y 10 Probeta 6

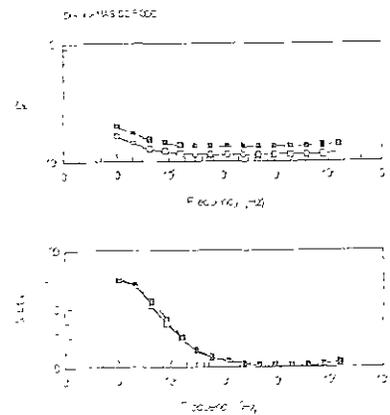
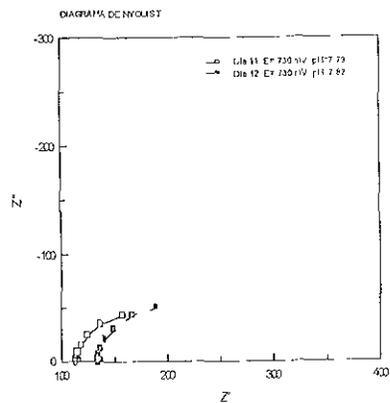


Figura 3.31 Diagrama de Nyquist y de Bode para los días 11 y 12 Probeta 6

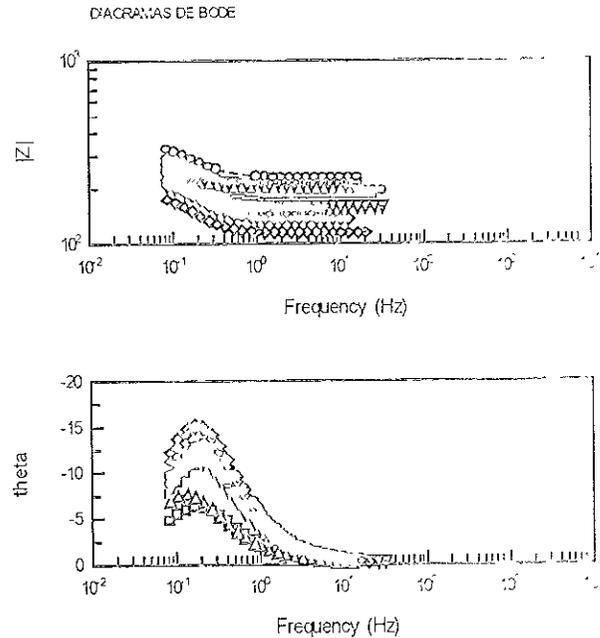
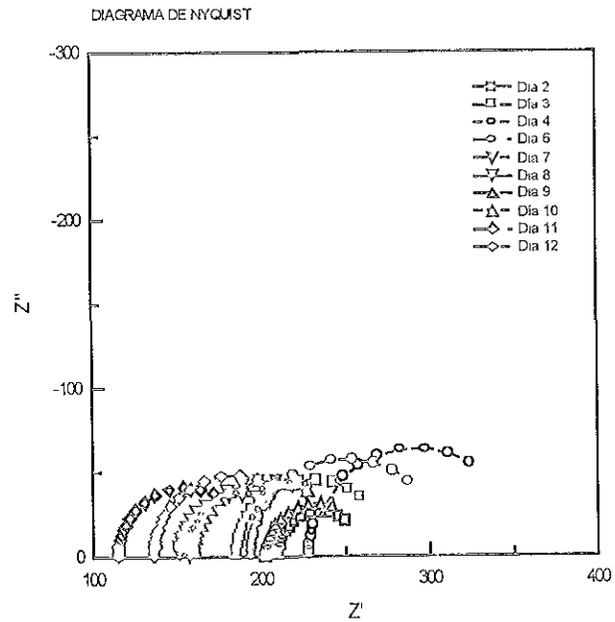


Figura 3.32 Diagrama de Nyquist y de Bode. Simulación de los Resultados Experimentales. Probeta 6

A continuación se muestra en las siguientes tablas un resumen de los datos experimentales y simulados para las probetas 3, 4, 5 y 6

Día	Experimentales		Simulados		
	E vs ESC (mV)	pH	Re	Rp	Cdc
1	-359	11.85	27.52	640.40	0.0032523
2	-307	11.90	32.16	1190.00	0.0027399
3	-402	11.62	37.21	500.90	0.0030998
4	-404	11.56	38.67	450.30	0.0029538
5	-468	11.76	45.56	218.80	0.0038616
6	-480	11.83	53.50	203.30	0.0050072
7	-498	11.54	61.66	182.10	0.0057421
8	-507	10.58	81.64	197.60	0.0058195
9	-598	10.60	108.70	106.90	0.0120730
10	-613	10.06	114.10	40.93	0.0423050
11	-661	9.91	161.40	43.15	0.0141510

Tabla 3.3 Probeta 3 Varilla de acero 1018 sumergida en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Día	Experimentales		Simulados		
	E vs ESC (mV)	pH	Re	Rp	Cdc
1	-621	10.11	-	-	-
2	-675	9.61	192.30	58.50	0.0216920
3	-713	9.18	153.70	80.96	0.0133280
5	-725	8.42	148.20	86.17	0.0119580
6	-736	8.11	73.31	94.76	0.0123080
7	-734	8.19	129.70	111.6	0.0076914
8	-732	7.59	127.50	81.73	0.014607
9	-732	7.91	-	-	-
10	-733	7.66	106.00	96.04	0.0077850
11	-729	7.94	72.01	72.95	0.0142910

Tabla 3.4 Probeta 4 Varilla de acero 1018 sumergida en la solución de Na_2CO_3 .

Día	Experimentales		Simulados		
	E vs ESC (mV)	pH	Re	Rp	Cdc
1	-422	11.88	26.13	336.70	0.0035780
2	-255	12.17	28.44	1898.00	0.0021402
3	-328	11.69	33.13	1020.00	0.0022150
4	-377	11.48	39.27	517.60	0.0023711
6	-462	10.96	63.70	250.50	0.0032805
7	-393	10.70	75.57	189.30	0.0045694
8	-495	10.47	159.60	128.50	0.0090071
9	-510	10.35	213.30	44.30	0.0336180
10	-633	10.05	-	-	-
11	-703	8.91	250.10	70.34	0.0138530
12	-705	8.04	226.60	69.57	0.0149860

Tabla 3.5 Probeta 5. Varilla de acero 1018 sumergida en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Día	Experimentales		Simulados		
	E vs ESC (mV)	pH	Re	Rp	Cdc
1	-452	9.75	-	-	-
2	-644	9.85	208.1	50.04	0.0173570
3	-700	9.07	184.3	89.35	0.0094656
4	-719	8.28	227.9	130.70	0.0086851
6	-729	7.91	193.2	115.00	0.0075531
7	-733	8.04	156.8	88.93	0.0112990
8	-734	7.91	150.0	71.59	0.0149880
9	-728	8.14	201.2	59.84	0.0220410
10	-723	8.33	157.5	89.16	0.0112590
11	-730	7.79	114.5	80.25	0.0149980
12	-730	7.82	135.4	94.25	0.0113630

Tabla 3.6 Probeta 6. Varilla de acero 1018 sumergida en la solución de Na_2CO_3 .

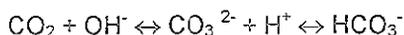
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

PROBETA 1 Y 2

En la tabla 3.1 y 3.2 se tienen los valores experimentales de potencial y pH que se obtuvieron durante trece días para la probeta 1 y 2

Las figuras 3.1 y 3.2 son la representación gráfica del potencial de corrosión contra el tiempo para estas probetas. En las dos figuras se observa que el potencial se hace más negativo conforme pasa el tiempo.

Para la probeta sumergida en hidróxido de calcio (figura 3.1), se observa que el potencial se vuelve más negativo y cae gradualmente hasta un valor de -740mV vs ESC y al parecer esta tendencia continua. Esta disminución del potencial hacia valores más activos es debida a la disminución del pH que se produce como consecuencia del proceso de carbonatación natural que tiene lugar en las soluciones alcalinas en contacto con la atmósfera. Una consecuencia inmediata es la despasivación de la varilla de acero.



En la probeta sumergida en carbonato de sodio (figura 3.2) se aprecia que el potencial disminuye hasta el cuarto día, para mantenerse después a un valor aproximado de -720mV vs ESC.

A continuación se representan los datos de potencial vs pH en el diagrama de Pourbaix del Fe-H₂O (figura 4.1 y 4.2).

La figura 4.1 muestra como la varilla de acero sumergida en Ca(OH)_2 pasa gradualmente de la zona de pasivación a la de corrosión. También se observa como el pH de la solución se vuelve más ácido por lo que la varilla continuara su proceso de corrosión sin formar una capa pasiva.

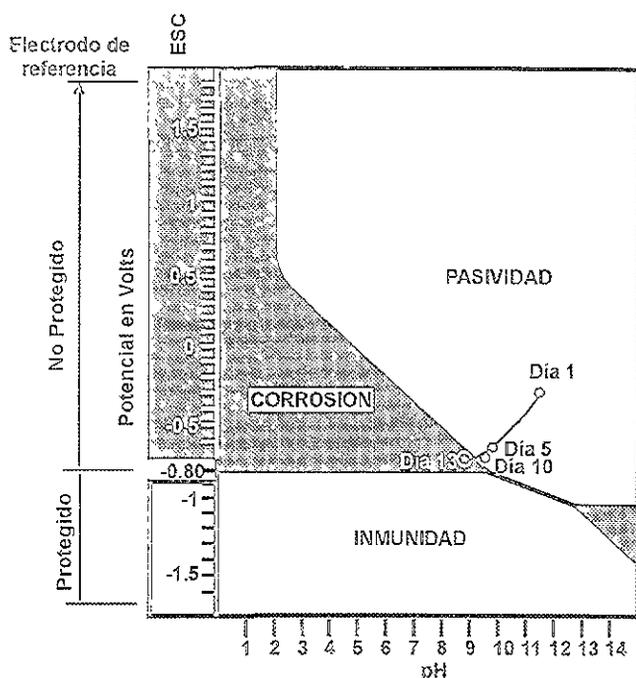


Figura 4.1 Representación del potencial de reposo y del pH en el diagrama de Pourbaix para el acero de los datos experimentales de la probeta 1. (Varilla de acero sumergida en Ca(OH)_2).

En la figura 4.2 se aprecia que el acero sumergido en una solución de Na_2CO_3 permanece en la zona de corrosión. Este sistema alcanza un estado estacionario y por lo tanto se espera que la velocidad de corrosión sea también constante, lo cual se demostrará en los diagramas de Nyquist.

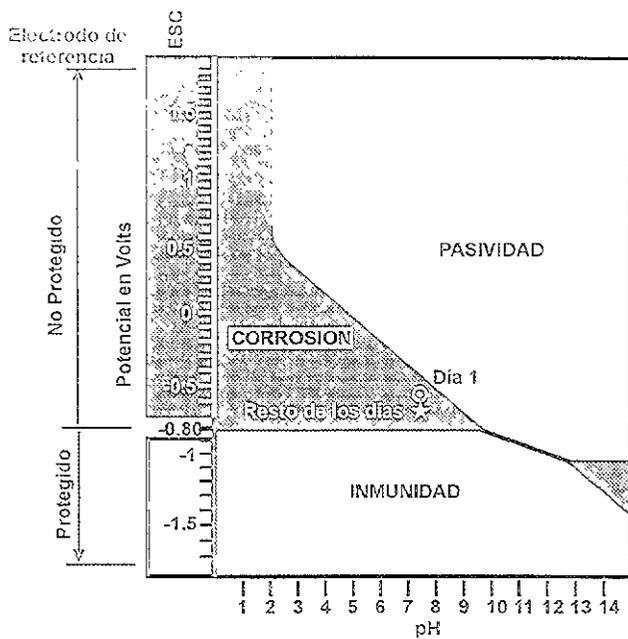


Figura 4.2 Representación del potencial de reposo y del pH en el diagrama de Pourbaix para el acero de los datos experimentales de la probeta 2. (Varilla de acero sumergida en Na_2CO_3).

PROBETA 3 Y 4.

Como se mencionó en la parte experimental las probetas a las cuales se les iba a aplicar la técnica de curvas de polarización fueron la 3 y la 4

De la figura 3.3 a la 3.5 se tienen las curvas de polarización para la probeta 3, en donde la varilla de acero se encontraba sumergida en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se puede observar que el potencial de reposo disminuyó con el tiempo de -400 a -800 mV aproximadamente. En los días 8 y 9 se aprecia que había

una tendencia parecida se observa en la capa pasiva. Sin embargo, los datos 12 y 13 muestran que esta tendencia no continuó.

Para la probeta 4 se tienen las curvas de polarización de la figura 3.6 a la 3.8. En estas se puede observar que el potencial de reposo prácticamente permaneció en un valor aproximado de -800 mV.

PROBETA 3, 4, 5 Y 6

Para analizar los resultados obtenidos con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se decidió emplear, en principio, el circuito R(CR), ya que éste representa un proceso de transferencia de carga simple (figura 1.2)

Debido a que la varilla de acero se decapó al inicio de cada experimento, el metal estaba libre de óxido. Al sumergirlo en la solución comienzan los procesos de óxido-reducción a lo largo de su superficie, los cuales son procesos de transferencia de carga simple.

Cuando se emplea la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH cercano a 12, en algún momento se debe formar la capa de óxido protectora en la superficie del acero, por lo que el circuito mencionado anteriormente cambiaría por uno que involucrara la resistencia asociada a esta capa de óxido, el más probable sería el parecido al circuito utilizado para estudiar a un metal protegido por una capa resistiva, y que se emplea para evaluar pinturas en un metal.

Debido a que en esta tesis sólo se presentó un semicírculo en todos los diagramas de impedancia y nunca se observó la presencia de algún cambio debido a la formación de la capa pasiva, el circuito empleado fue el R(CR).

Lo primero que se observa en ambas soluciones es la inmediata corrosión en la superficie, por lo que la velocidad de corrosión debe aumentar. Como se sabe el diámetro del semicírculo o resistencia a la polarización (R_p) es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, entonces, si la velocidad de corrosión aumenta la resistencia a la polarización disminuye.

PROBETA 3 Varilla de acero 1018 sumergida en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Antes de llevarse a cabo la prueba de impedancia se determinó la velocidad de corrosión por la técnica de extrapolación de Tafel.

En el diagrama de Nyquist de la figura 3.9 se observa que el diámetro del semicírculo disminuye conforme pasa el tiempo, aumentando así la velocidad de corrosión. De acuerdo con la figura 3.14 los valores de R_p pasan en los primeros días de $1200 \Omega\text{cm}^2$ hasta $40 \Omega\text{cm}^2$ aproximadamente. Se nota un desplazamiento de los semicírculos hacia la derecha indicando que la resistencia del electrolito aumenta de 27 a $160 \Omega\text{cm}^2$, lo cual se observa también en el diagrama de Bode de la magnitud de impedancia. El sistema que inicialmente presenta un comportamiento capacitivo, característico de un metal pasivo, con la disminución del pH como resultado del proceso de carbonatación natural, se vuelve resistivo. Así para el día 11, el diagrama de Bode presenta una variación de la impedancia con la frecuencia prácticamente nula, una línea horizontal (característica de un sistema óhmico puro) y consecuentemente, como se puede observar en el correspondiente diagrama del ángulo de fase, éste no presenta cambio con la frecuencia, indicando que no hay desfase entre el potencial aplicado y la corriente.

medida (figura 3.13). Este aumento es casi seguro que se debe a los productos de corrosión formados. En el diagrama de Bode del ángulo de fase se aprecia que éste cambia de -75° hasta llegar a los -10° aproximadamente. Para una mejor visualización de los resultados experimentales se presentan los diagramas de Nyquist y de Bode en una secuencia de tres días en las figuras 3.10 a la 3.13. La figura 3.14 muestra el diagrama de impedancia y de Bode para la simulación de los resultados experimentales empleando el circuito R(CR) utilizando el programa Zview de la compañía Scribner (tabla 3.3).

PRÓBETA 4 Varilla de acero 1018 sumergida en una solución de Na_2CO_3

Antes de llevarse a cabo la prueba de impedancia se determinó la velocidad de corrosión por la técnica de extrapolación de Tafel.

De acuerdo con la figura 3.20 en el Diagrama de Nyquist, el diámetro de los semicírculos se mantiene entre 70 y 100 Ωcm^2 , por lo que se infiere que la velocidad de corrosión no varía tanto como se observó en el caso de la probeta 3 que contenía una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por lo tanto se puede decir que nos encontramos con un sistema en estado estacionario. En el diagrama de Bode se aprecia como la resistencia del electrolito se encuentra entre 70 a 190 Ωcm^2 aproximadamente. Para el ángulo de fase se aprecia que el valor cambia con el tiempo de -9° a -20° aproximadamente. De la figura 3.16 a la 3.19 se muestran los diagramas de impedancia y de Bode presentando la secuencia por cada tres días para una mejor visualización de la figura 3.15. La figura 3.20 presenta la

simulación de los resultados experimentales utilizando el circuito $R_1(CR)$ empleando el programa Zview de la compañía Scribner (tabla 3.4)

PROBETA 5. Varilla de acero 1018 sumergida en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A esta probeta solo se le realizó la prueba de Impedancia.

Con relación a la figura 3.21 en el diagrama de Nyquist, el diámetro de los semicírculos decrece conforme pasa el tiempo, por lo tanto la velocidad de corrosión aumenta. De acuerdo con la figura 3.26 los valores de R_p pasan en los primeros días de $1900 \Omega\text{cm}^2$ hasta $70 \Omega\text{cm}^2$ aproximadamente. De acuerdo con el diagrama de Bode de la magnitud de impedancia, la resistencia del electrolito sube de 26 a $250 \Omega\text{cm}^2$. En el diagrama de Bode de ángulo de fase se aprecia que este cambia de -75° hasta los -10° aproximadamente. De la figura 3.22 a la 3.25 se presentan estos resultados desglosados en una secuencia de tres días para una mejor visualización de los mismos. La figura 3.26 muestra la simulación de los resultados experimentales empleando el circuito $R(CR)$ utilizando el programa Zview de la compañía Scribner (tabla 3.5).

PROBETA 6. Varilla de acero 1018 sumergida en una solución de Na_2CO_3 .

A esta probeta solo se le realizó la prueba de Impedancia.

En la figura 3.32 se observa en el diagrama de Nyquist que el diámetro de los semicírculos se mantiene entre valores de 70 a $100 \Omega\text{cm}^2$ aproximadamente, por lo que se infiere que la velocidad de corrosión no varía mucho. De acuerdo con el diagrama de Bode de la magnitud de impedancia, la resistencia del

capacitivo se sitúa en valores comprendidos entre -5° y -15° (valor aproximadamente). En el diagrama de Bode del ángulo de fase se aprecia que su valor cambia de -5° hasta -15° conforme pasan los días. De la figura 3.28 a la 3.31 se muestran los diagramas de impedancia y de Bode presentando la secuencia por cada tres días para una mejor visualización de la figura 3.27. La figura 3.32 ilustra los diagramas obtenidos de la simulación de la figura 3.27 empleando el programa Zview de la compañía Scribner (tabla 3.6)

De los resultados experimentales obtenidos puede observarse que la técnica de impedancia puede resultar una buena herramienta para estudiar el proceso de carbonatación del concreto. En efecto y tomando para el análisis los diagramas de Bode del ángulo de fase, se ha podido comprobar que para una probeta de acero pasivada sumergida en un electrolito, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en este caso con un pH que corresponde al del concreto, se obtiene un comportamiento capacitivo, con un ángulo de fase de aproximadamente -75° para una frecuencia de 200 mHz. El proceso de carbonatación, con la consiguiente disminución en el valor del pH, produce un cambio en el comportamiento capacitivo de la varilla de acero, volviéndose éste progresivamente más resistivo, lo cual se refleja en el valor del ángulo de fase, que va aumentando hasta idealmente alcanzar un valor cero (resistencia óhmica pura)

Para una solución de Na_2CO_3 , el ángulo de fase toma valores en el intervalo de -20° a -10° , que parecen característicos del acero en este medio, pH entre 7 y 9. Bajo estas condiciones, si bien el comportamiento es aún pseudo-capacitivo, la tendencia hacia uno resistivo es clara.

Podría entonces pensarse en utilizar el diagrama de impedancia de Bode del ángulo de fase como una herramienta para determinar el grado de carbonatación del concreto. Valores del ángulo de fase, θ , inferiores a -20° indicarían que el concreto no estaría carbonatado, siendo un valor óptimo el de -75° . Por el contrario, valores de θ superiores a -20° indicarían que el concreto se encuentra carbonatado, la armadura de acero despasivada y por tanto en condiciones de corrosión.

Los experimentos realizados con la técnica de extrapolación de Tafel confirman los resultados obtenidos con la de impedancia. Para la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ el E_{corr} va disminuyendo al volverse el pH menos alcalino hasta alcanzar valores de aproximadamente -800 mV (ESC), mientras que en la solución de Na_2CO_3 , los valores del potencial de corrosión de la varilla de acero son de este orden durante todo el tiempo de experimentación.

Los valores de la R_p obtenidos de los diagramas de impedancia presentan una clara tendencia a disminuir a medida que la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se carbonata y el pH disminuye. Dado que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la R_p , según la ecuación de Stern-Geary

$$i_{\text{corr}} = B/R_p$$

cabría esperar un aumento en el valor de la velocidad de corrosión al disminuir el pH, hasta alcanzar un valor sensiblemente constante cuando el pH de la solución corresponde a la de carbonato.

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

Los valores de la R_p del acero en la solución de Na_2CO_3 oscilan entre 70Ω y $100 \Omega \text{cm}^2$.

Si bien inicialmente, cuando la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no está carbonatada, los valores de la resistencia del electrolito, R_e , son menores a los de la R_p , la técnica de impedancia discrimina perfectamente ambos parámetros, cabe señalar que a medida que aumenta el proceso de carbonatación, se incrementa el valor de la R_e , llegando a ser éste prácticamente igual al de la R_p . Cuando esto sucede, el diagrama de Bode presenta una línea horizontal y la técnica de impedancia muestra un comportamiento característico de un sistema resistivo, sin poder discriminar entre ambos valores.

De acuerdo con la figura 4.3 se observa que en la probeta 3 (varilla de acero sumergida en $\text{Ca}(\text{OH})_2$) al disminuir con el tiempo el pH debido al proceso de carbonatación natural, la resistencia a la polarización también disminuye, en cambio para la probeta 4 (varilla de acero sumergida en Na_2CO_3) se observa que el pH disminuye con el tiempo pero la R_p presenta una tendencia lineal.

Hay que aclarar que a estas probetas se les determinó primero la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel antes de realizar la prueba de impedancia, no obstante, la tendencia es la misma para las probetas 5 (varilla de acero sumergida en $\text{Ca}(\text{OH})_2$) y 6 (varilla de acero sumergida en Na_2CO_3) a las cuales sólo se les aplicó la técnica de impedancia (figura 4.4).

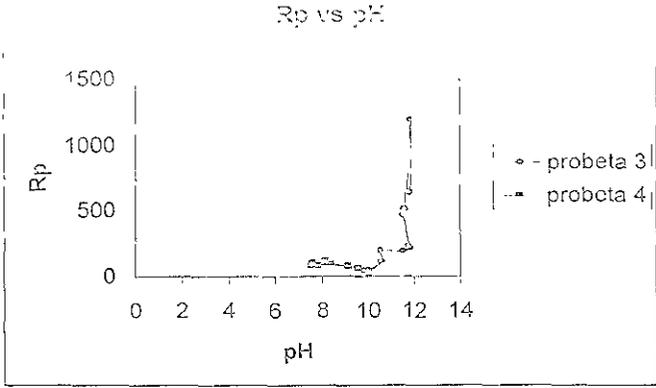


Figura 4.3 Rp vs pH para la probeta 3 y 4

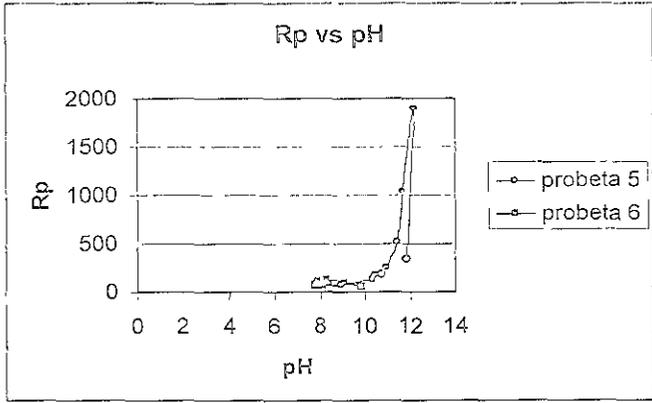


Figura 4.4 Rp vs pH para la probeta 5 y 6.

Las preguntas que deben contestarse en investigaciones posteriores son muchas. Algunas de ellas podrían ser:

- 1 ¿Por qué aumenta el valor de la R_e con la disminución del pH hasta alcanzar prácticamente el valor de la R_p ?
- 2 Se mantiene invariable el valor de la R_p para la solución de Na_2CO_3 , o bien debería realizarse un barrido de la frecuencia hasta alcanzar valores más pequeños, por ejemplo de 1 mHz?
- 3 ¿A qué mecanismo es debido el aumento de la velocidad de corrosión (disminución de la R_p) al volverse el pH menos alcalino?

Durante el proceso de carbonatación, y dado que mientras la R_p disminuye, la R_e aumenta, a medida que el pH se vuelve menos alcalino, parece alcanzarse una condición límite, aproximadamente cuando los valores de R_p son inferiores a los de R_e (tabla 3.3), en que la técnica de impedancia al no permitir discriminar entre ambos parámetros, no aporta más información.

La carbonatación, al menos de una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, parece alcanzar un estado estacionario que se produce cuando el valor de la resistencia del electrolito iguala el valor de la resistencia de polarización, R_p , del acero que esta sumergida en esta.

Solo la primera pregunta, al menos en lo que se refiere al aumento del valor de la R_e al disminuir el pH, tiene una contestación.

En efecto, la resistividad del agua es mucho mayor que la de una solución ácida o alcalina. Basta recordar los valores de la conductividad específica iónica del protón y de los iones hidroxilo a dilución infinita.

$$\lambda_0(\text{H}^+) = 349.82 \text{ mino-cm}^2/\text{equivalente}$$

$$\lambda_0(\text{OH}^-) = 199.6 \text{ mino-cm}^2/\text{equivalente}$$

Por último, el comportamiento resistivo que presenta el acero en soluciones de Na_2CO_3 , especialmente cuando los valores de R_p son inferiores a los de R_c , podría atribuirse a los productos formados en el acero como resultado del proceso de corrosión. La velocidad de corrosión estaría limitada por este control óhmico o resistivo y esto podría explicar el porque en los diagramas de Bode los valores de R_p son sensiblemente constantes, aproximadamente de $86 \Omega\text{cm}^2$.

5. CONCLUSIONES

1. La Técnica de Impedancia Electroquímica resulta una herramienta adecuada para estudiar y seguir el proceso de carbonatación
2. Los diagramas de impedancia del ángulo de fase son muy útiles ya que este parámetro es muy sensible al cambio de pH y por tanto al proceso de carbonatación
3. Se ha podido determinar que el proceso de carbonatación de una solución alcalina, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, presenta valores del ángulo de fase, para una frecuencia de 200 mHz, superiores a -20° , mientras que para una solución alcalina no carbonatada este parámetro tiene valores aproximados a -75° .
4. Se ha podido seguir el proceso de carbonatación natural de una solución alcalina de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mediante la técnica de impedancia electroquímica, observándose que este proceso produce un cambio en el comportamiento eléctrico del acero, que pasa de ser capacitivo (solución no carbonatada) a resistivo (solución carbonatada), cuando se igualan los valores de la resistencia del electrolito, R_e , y de la resistencia de polarización, R_p , del acero.

BIBLIOGRAFÍA

1. Castro Borges, Pedro Corrosión en estructuras de concreto armado (Teoría, inspección, diagnóstico, vida útil y reparaciones) IMCYC Primera edición México 1998
2. Avila, J. y Genescá, J. Termodinámica y cinética de los procesos de corrosión IMICORR. México. 1990
3. Avila, J. y Genescá, J. Más allá de la herrumbre. La ciencia desde México No.9. SEP-FCE Segunda reimpresión México 1996
4. Trethewey, K.R. y Chamberlain J. Corrosion for Science and Engineering Longman Segunda edición. 1995
5. Andrade, Ma Carmen y Feliu, Sebastián. Corrosión y protección metálicas. Vol II. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1991
6. Ferguson, Phil M Fundamentos del Concreto Reforzado CECSA México 1983.
7. Cowan, Henry J. Diseño de Estructuras de Concreto Reforzado CECSA Primera edición. México 1993.
8. Avila, J. "Estudios diversos de corrosión electroquímica en refuerzos metálicos embebidos en mortero" En 1er Taller Internacional de Corrosión (Mérida, Yuc CONACYT – CINVESTAV, 1992)
9. Neville, Adam M Tecnología del concreto IMCYC. Primera edición 1999.
10. Bockris, J. O'M y Reddy, A. Electroquímica Moderna Reverté. España. 1980
11. Harvey, Philip D. Engineering Properties of Steel. ASM. 1982
12. Peckner, Donald y Bernstein, I.M Handbook of Stainless Steels. McGraw-Hill. 1977
13. Laidler, Keith J. y Meiser, John H. Fisicoquímica. CECSA. Segunda reimpresión. México 1999.
14. Pourbaix, Marcel. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergamon Press. Primera edición en Inglés. 1966.