



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

12

REJ

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DEL EFECTO COMBINADO DE LOS IONES CLORURO Y LA CARBONATACION EN LA VELOCIDAD DE CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO"

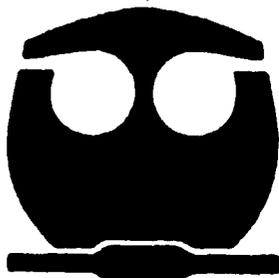


T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

JORGE GUTIERREZ GARCIA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

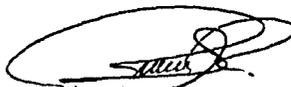
Presidente: Prof. Joan Genescá Llongueras
Vocal: Prof. Antonio Huerta Cerdán
Secretario: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
1er. Suplente: Prof. Carlos Rosendo Arganis Juárez
2do. Suplente: Prof. Tezozomoc Pérez López

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Corrosión del edificio "D",
Facultad de Química, UNAM.



Dr. Joan Genescá Llongueras

Asesor del tema



IQM. Carlos Rodríguez Rivera

Supervisor Técnico



Jorge Gutiérrez García

Sustentante

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres, quienes siempre me han apoyado e impulsado a seguir adelante con mis sueños y por no haber dejado de creer en mí en ningún momento.

A mis hermanas, quienes en todo momento me han ayudado a sentirme bien y por todo el apoyo que jamás me han dejado de brindar.

A todos mis amigos, con quienes he compartido momentos inolvidables y por haberme brindado su compañía y apoyo durante toda la carrera.

A la Universidad que de manera incondicional me ha formado como profesionalista para hacer de México un mejor país.

Al Dr. Genescá por todo el apoyo ofrecido para la conclusión de esta tesis.

"...sólo puede darnos dignidad una profesión en la que no nos convertimos en instrumentos serviles, en la que actuamos en nuestro propio medio; una profesión que no exija acciones reprobables, ni siquiera en apariencia, y que hasta el mejor pueda ejercerla con orgullo. La profesión que proporciona todo esto al máximo no siempre es la más elevada pero sí siempre la mejor"

Karl Marx

" El aspecto más triste de la vida actual es que la ciencia gana en conocimiento más rápidamente que la sociedad en sabiduría"

Isaac Asimov

RESUMEN

El concreto es un excelente protector para el acero de refuerzo. Debido a ello, muchas estructuras de concreto se muestran exentas de corrosión después de periodos de servicio muy largos. Cuando por cualquier circunstancia (carbonatación del concreto o presencia de cloruros, principalmente), la situación se altera, la pasividad desaparece y entonces se inicia el proceso de corrosión del acero; lo cual se ha convertido en el principal factor en la reducción del tiempo de vida de servicio del concreto.

Este trabajo intenta establecer el efecto combinado de los iones cloruro y la carbonatación del concreto por medio de la simulación química del proceso, utilizando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para llevar a cabo las pruebas; y así aportar información cualitativa sobre el efecto y mecanismos de la corrosión del acero.

Los datos obtenidos son presentados en forma de diagramas de Nyquist, Bode y a un valor fijo de frecuencia; estos últimos con el objetivo de presentar un tipo de diagramas alternativos para un análisis menos complicado de los datos.

Los iones cloruro son muy agresivos desde concentraciones muy pequeñas, que en combinación con el fenómeno de carbonatación hacen que este último no tenga grandes efectos en la corrosión del acero.

De esta forma, con los resultados obtenidos, poder evaluar los riesgos de corrosión de una estructura en presencia de cloruros y/o carbonatación.

ÍNDICE

RESUMEN	i
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Efectos de la corrosión del acero de refuerzo en concreto	2
1.2 Causas de la corrosión del acero en concreto	3
1.3 Métodos de evaluación y control de la corrosión	4
1.4 Alternativas para la protección de la corrosión	5
2. OBJETIVOS	7
3. MARCO TEÓRICO	8
3.1 Fundamentos del sistema electroquímico acero-concreto	8
3.2 Corrosión del acero de refuerzo en concreto	10
3.3 Mecanismos que promueven la corrosión en el concreto	12
3.4 Carbonatación del concreto	14
3.5 Contaminación con cloruros	16
3.5.1 Penetración de cloruros	18
3.5.2 Relación $[Cl^-]/[OH^-]$ para prevenir riesgos	20
3.5.3 Mecanismos de la ruptura de la película pasivante	21
3.5.4 Modelo del defecto puntual	21
3.5.5 Modelo de nucleación y crecimiento	22
3.5.6 Determinación de cloruros	24
3.6 Evaluación de la velocidad de corrosión	26
3.6.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	33
3.6.2 Seguimiento de la corrosión del acero en concreto con EIS	37

4. TÉCNICA EXPERIMENTAL	42
4.1 Metodología	42
4.2 Condiciones experimentales	43
4.3 Obtención y captura de datos	45
4.4 Procedimiento experimental	46
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	48
5.1 Diagramas de Nyquist y Bode	49
5.2 Diagramas [Z] vs %NaCl y pH	59
5.3 Valores del circuito equivalente	66
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	68
6.1 Diagramas de Nyquist y Bode	68
6.2 Simulación de los datos experimentales	71
6.3 Potenciales de corrosión	76
7. CONCLUSIONES	77
BIBLIOGRAFÍA	78

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El Concreto es el material de construcción más utilizado actualmente. Su popularidad se debe a su durabilidad. Generalmente el concreto se refuerza con varillas de acero que proporcionan la resistencia a la tensión que necesita dicho material. Éste provee al acero de refuerzo tanto protección física como química. La protección física se debe a que cuando se construye adecuadamente forma una barrera poco permeable, la cual retarda el ingreso de agentes agresivos. La protección química se debe a la elevada basicidad del líquido contenido en sus poros que garantiza la pasividad de la estructura. Es decir, se forma una capa microscópica de óxido de hierro en la superficie del acero. La integridad y la calidad protectora de esta capa depende de la alcalinidad del medio. La alcalinidad de la masa de concreto se debe al hidróxido de calcio [Ca(OH)_2] producido durante la reacción de los constituyentes del cemento con agua.

La capa pasiva evita que los iones de hierro pasen a la solución en el electrólito y, además actúa como una barrera que evita que los iones oxígeno entren en contacto con la superficie del acero [2].

No obstante, en la práctica pueden darse condiciones tales que provoquen el paso de las armaduras del estado pasivo al activo. La carbonatación y la presencia de cloruros en el concreto son la causas más frecuentes de la pérdida de pasividad, iniciando así, el proceso de corrosión del acero de refuerzo.

1.1 Efectos de la corrosión del acero de refuerzo en concreto.

Cuando las condiciones de servicio cambian y el concreto se altera o a través de él penetran sustancias agresivas, la corrosión de las armaduras se desencadena con las siguientes consecuencias [3]:

- a) El acero disminuye su sección o incluso se convierte completamente en óxido, disminuyendo así su capacidad mecánica.
- b) Los productos de corrosión del acero, debido a que son más voluminosos que sus elementos de partida, generan tensiones que pueden agrietar al concreto (fig 1.1.1).
- c) La adherencia acero-concreto disminuye o desaparece debido a la naturaleza expansiva de los productos de corrosión.

Un concreto con una buena relación agua-cemento, bien ejecutado y con un adecuado espesor de recubrimiento, es la mejor garantía de una protección estable y duradera del acero de refuerzo. Existen determinados ambientes, especialmente agresivos, o estructuras que son muy delgadas, que no es posible darles el suficiente espesor de recubrimiento.

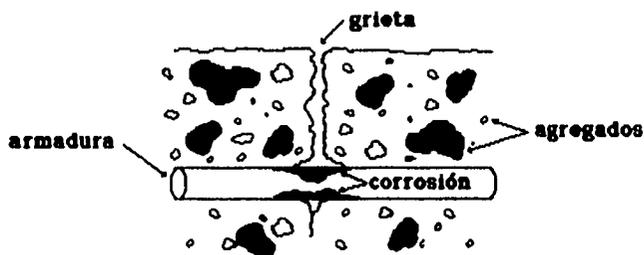


Fig. 1.1.1 Efectos de la corrosión del acero de refuerzo en concreto.

1.2 Causas de la corrosión del acero en concreto.

Dejando aparte, por el momento, la presencia de cloruros u otros iones despasivantes en el concreto, existe otro fenómeno que es la causa más frecuente de la pérdida de la pasividad y además responsable de la corrosión en estructuras situadas en ambientes industriales o con escaso espesor de recubrimiento. Este fenómeno es conocido como carbonatación, debido a que el agente más habitual que lo provoca es el CO_2 atmosférico [9].

Debido al carácter alcalino del concreto, éste puede reaccionar con los constituyentes ácidos del medio. La carbonatación supone, principalmente la transformación de los hidróxidos del concreto en carbonatos y agua.

Esta neutralización del concreto produce una transformación de su textura cristalina, y en cuanto a riesgo de corrosión se refiere, desencadena la despasivación de las armaduras y por tanto su corrosión [1].

Es muy conocida la capacidad de ciertos iones, como los halogenuros, para destruir localmente la pasividad de metales y aleaciones que, en su ausencia, exhiben una pasividad perfecta frente a muchos medios naturales.

También en el concreto la corrosión por picaduras de las armaduras se debe principalmente a la presencia de este tipo de iones, concretamente los cloruros, que provienen: del agua de amasado, de ciertas impurezas de los distintos constituyentes del concreto, de aditivos que se emplean como acelerantes de fraguado, o de sustancias que se esparcen sobre el concreto para favorecer el deshielo.

Otro factor importante, por cuanto puede condicionar la cinética de ataque de las armaduras, es la presencia de celdas de aireación diferencial. El oxígeno como en la mayoría de los fenómenos de corrosión juega también un papel

complejo. En su ausencia no deben atacarse las armaduras, al no poder realizarse la reacción catódica del proceso de corrosión consistente en la reducción del oxígeno disuelto en la solución de los poros. Sin embargo, en su presencia son las zonas menos aireadas las que actúan como ánodos y se corroen [3].

Si bien la carbonatación del concreto o la presencia de cloruros en él pueden ser factores desencadenantes del ataque, la facilidad de acceso del oxígeno atmosférico es otro factor determinante para el progreso de la corrosión.

1.3 Métodos de evaluación y control de la corrosión.

Los resultados de los métodos electroquímicos son más útiles cuanto mayor sea la exactitud con que el medio elegido simule las condiciones ambientales del concreto. Debido a que el acero se encuentra dentro del concreto, se deben realizar mediciones externas no-destructivas de la velocidad de corrosión como estimaciones indirectas.

La inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión suceden gracias a la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica. Se comprende pues, que pueda medirse indirectamente la velocidad de corrosión a través del control de variables eléctricas [9].

Los métodos electroquímicos van desde la simple medida de los potenciales de electrodo (que pueden suministrar indicaciones sobre el estado activo o pasivo del acero, pero no sobre la cinética de corrosión), a la medida de las velocidades instantáneas de corrosión por el método de la resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy).

Esta última técnica, hoy en día, sólo es utilizada a nivel laboratorio; esto se debe principalmente a que existen dos problemas para utilizar a la técnica de EIS para el seguimiento de la corrosión. El primer problema se refiere al tiempo requerido para obtener un diagrama completo de impedancia. El segundo problema, más que de tipo económico, es de tipo de interpretación, ya que se tienen bastantes dificultades para interpretar los datos de EIS.

Todos estos ensayos dan indicaciones cuantitativas sobre el fenómeno de la corrosión. Las mediciones de potencial nos pueden alertar sobre la posible corrosión por picaduras. Estas mediciones nos indican un peligro potencial de corrosión, pero no significan que la estructura se vaya necesariamente a corroer.

Es importante mencionar que de la corrosión, en cuanto a vida útil de una estructura, siempre hay que hablar en términos de riesgo. La corrosión es un fenómeno estadístico [1] en el que influyen numerosas circunstancias y en el que queda siempre un porcentaje de no cumplimiento de las predicciones teóricas.

1.4 Alternativas para la protección de la corrosión.

Cuando se prevén situaciones como las mencionadas en la sección anterior, capaces de romper la pasividad natural del acero en el concreto, surge la necesidad de recurrir a una protección suplementaria de las armaduras.

Los métodos van desde recubrimientos impermeables de la superficie del concreto a la protección catódica del acero. Esta última ha sido aplicada con gran éxito en algunos casos especiales, pero sus especiales características hacen necesario decidir, ya en la etapa de diseño, si se va o no a emplear este tipo de protección, ya que los criterios para la protección catódica en concreto son diferentes de los aplicables al acero protegido con recubrimientos orgánicos. La

forma más difundida de protección consiste en el uso de recubrimientos orgánicos o inorgánicos tales como pinturas, lacas, resinas, etc [3].

Un inconveniente común de todos los recubrimientos, aparte de suponer un costo adicional, es que interfieren con el efecto pasivador del medio sobre el acero. Su empleo, normalmente, sólo resulta justificable en aquellos casos en que, desde un principio, se sabe que existe la posibilidad de la pérdida de la pasividad del acero, por ejemplo a causa de una inevitable penetración de cloruros en el concreto, como puede ser el caso de las construcciones sumergidas en el mar.

Se presenta muy prometedor el empleo de inhibidores de corrosión, en particular de los nitritos de sodio o de calcio [9], por su relativamente pequeño costo y facilidad de puesta en obra (se manejan como un aditivo cualquiera). Se ha encontrado que de con un 2 a 3% de NaNO_2 (con relación al peso de cemento) se inhibe perfectamente la acción de los cloruros y que su efecto se mantiene largo tiempo. Sin embargo, quedan muchos aspectos por investigar como son, por ejemplo, su eficacia en concreto fisurado o agrietado y su capacidad protectora frente al agrietamiento por corrosión bajo tensiones.

Entre los métodos suplementarios se encuentra la galvanización de la estructura de acero, la cual ha causado gran polémica debido a que como recubrimiento se utiliza zinc [3], con el cual se tienen problemas de desprendimiento de hidrógeno el cual fragiliza al acero, además de la formación de un par galvánico.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

1. Determinar el efecto combinado de los iones cloruro y la carbonatación (disminución del pH) en el proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto por medio de la simulación química del proceso y, la obtención y análisis de datos experimentales por medio de la técnica de EIS:
 - a) Diagramas de Nyquist y Bode
 - b) Diagramas de impedancia a un valor de frecuencia

2. Postulación del mecanismo de corrosión del acero de refuerzo en concreto carbonatado y contaminado con iones cloruro, con el fin de determinar los mecanismos participantes en el proceso, para un mejor entendimiento del sistema acero-concreto, por medio de:
 - a) Utilización del software "Equivalent Circuit" de Boukamp para la proposición del circuito equivalente que simule el comportamiento electroquímico del sistema.

3. Proponer a la técnica de impedancia electroquímica como una herramienta de gran utilidad en el estudio del sistema acero-concreto a nivel práctico.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 Fundamentos del sistema electroquímico acero-concreto.

La función protectora del concreto al acero de refuerzo se debe a la sustancia alcalina contenida en los poros, que lo mantiene en un estado de pasividad (fig. 3.1.1) debido a la formación de una capa de óxido en su superficie, conocida como capa pasiva, la cual mantiene protegido al acero. La solución está constituida principalmente por hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1].

Microscópicamente, el concreto actúa como un electrólito no homogéneo. Macroscópicamente, el concreto puede ser visto como un medio de resistividad homogénea la cual varía considerablemente con el contenido de humedad. El concreto saturado con agua muestra resistividades del orden de algunos Kohm-cm mientras que un concreto seco puede presentar valores de resistividad típicos de aisladores eléctricos.

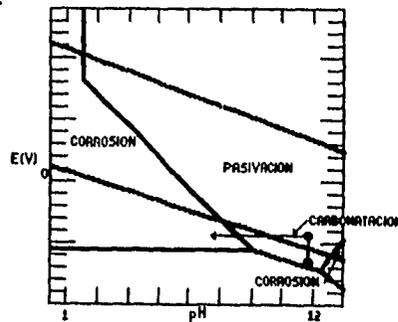


Fig. 3.1.1 Diagrama esquemático de Pourbaix del acero.

Los silicatos del cemento producen con el agua el principal cementante e hidróxido de calcio de acuerdo con la siguiente reacción:



o bien:



donde los silicatos del cemento producen la reacción de interés en la fabricación de concreto.

La despasivación de la estructura se debe principalmente por el descenso del pH (sus causas serán tratadas más adelante) que hace pasar al acero desde la zona de pasividad a la de corrosión tal y como se muestra en la figura 3.1.1, donde se aprecia el cambio de potencial de corrosión que se produce durante el proceso de carbonatación.

Esta variación de potencial sigue la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + 0.059 \log [\text{H}^+]$$

es decir, cambia 59 mV en dirección positiva por cada unidad de descenso de pH. Hasta que se alcanza un pH alrededor de 8 en el que según Pourbaix desaparece la capa pasiva si no hay iones oxidantes en el medio [9].

La desaparición de la capa pasiva desencadena el proceso de corrosión activa y la intensidad de corrosión aumenta uno o dos órdenes de magnitud.

Ahora bien, la simple desaparición de la capa pasiva no garantiza el mantenimiento de elevadas velocidades de corrosión, ya que un mínimo de humedad es necesario para que el proceso de corrosión se mantenga activo.

El proceso de carbonatación consiste en la reacción de los constituyentes ácidos del medio con la fase líquida intersticial saturada de hidróxido de calcio del concreto [9] y con los compuestos hidratados del cemento, lo cual puede llevar al descenso del pH.

3.2 Corrosión del acero de refuerzo en concreto.

Dejando a un lado, por el momento, a la carbonatación y a la contaminación por cloruros, se ha encontrado que la corrosión del acero en concreto se debe también a la formación de celdas electroquímicas, lo cual nos puede llevar a un aumento en la velocidad de corrosión.

Existen dos diferentes configuraciones en las cuales el acero de refuerzo se puede corroer en estructuras de concreto [10]. La primera es conocida como microcelda de corrosión y ocurre cuando coexisten muy cerca un gran número de regiones catódicas y anódicas. Esto puede ocurrir cuando la capacidad de ataque del oxígeno es completamente uniforme y la despasivación, causada por ejemplo por la carbonatación del concreto o por la adición de cloruros a las masa de concreto, afectan a toda la varilla de acero. El movimiento iónico ocurre en el concreto entre los ánodos y cátodos, muy cerca del acero (fig. 3.2.1a).

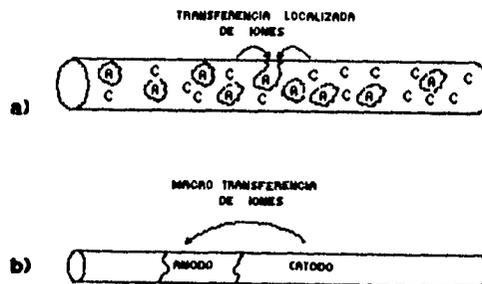


Fig. 3.2.1 Dibujo esquemático de la corrosión de acero en concreto.

La segunda forma de corrosión es conocida como macrocelda de corrosión, la cual ocurre cuando las regiones catódicas y anódicas se encuentran localizadas a gran distancia una de otra (fig. 3.2.1b). Esta distancia puede ser de unos pocos centímetros o de hasta varios metros. Esta macrocelda se forma normalmente cuando existe despasivación diferencial, la cual está presente en estructuras marinas que se encuentran parcialmente sumergidas. La velocidad de corrosión de este proceso es aumentada debido a la despasivación diferencial de la estructura. Un efecto similar tienen las estructuras en agua de mar, donde la diferencia de concentraciones de cloruros hacen que existan zonas de despasivación [10].

La facilidad de transferencia de iones entre las zonas catódicas y anódicas está determinada por la conductividad iónica del concreto, por lo cual la formación de la macrocelda sólo puede ocurrir a ciertos valores de alta conductividad.

En la práctica, la corrosión del acero de refuerzo ocurre como resultado de ambas, corrosión por formación de macro y microceldas. Las macroceldas formadas contribuyen de un 50 a un 80% de la corrosión en puentes de los Estados Unidos, mientras que de entre un 5 a un 20% se ha encontrado en estructuras europeas, ya que en Europa se hace un tratamiento especial para que las concentraciones de oxígeno y cloruros sean más uniformes [11].

Al igual que en los casos anteriores, la corrosión localizada se caracteriza porque la capa pasiva sólo se rompe puntual (picaduras o fisuras bajo tensión) o parcialmente (localizada). Estas zonas deterioradas actúan como ánodo frente al resto, que permanece pasivo y actúa como cátodo, por lo que el ataque progresa en profundidad. Cuanto menor sea la relación de áreas ánodo/cátodo mayor será el riesgo de una elevada velocidad de corrosión. Ciertos iones, como los cloruros, sulfuros, sulfatos, etc., pueden provocar una corrosión por picaduras, si se

encuentran en la masa del concreto por encima del límite que los hace agresivos en este medio específico.

3.3 Mecanismos que promueven la corrosión del acero en el concreto.

Desde el punto de vista de corrosión de acero en concreto, se ha definido un modelo muy sencillo de vida útil de un concreto [1], en el cual se identifican dos etapas. La primera se refiere a la iniciación de la corrosión, seguida por la etapa de propagación.

Los factores que influyen en el periodo de iniciación serían [9], por ejemplo:

- a) Concentración de sustancias agresivas (CO_2 , Cl^- , etc.) en la superficie del concreto.
- b) Dosificación en cemento y espesor de recubrimiento.
- c) Porosidad (permeabilidad) del concreto a la sustancia agresiva.
- d) Humedad ambiental
- e) Estado superficial del acero, etc.

Aunque teóricamente son muy numerosos los factores que influyen en la iniciación de la corrosión de las armaduras, son sólo unos pocos los que tienen la capacidad de alterar la pasividad natural del acero en concreto.

Estos factores o circunstancias desencadenantes de la corrosión se pueden enumerar como sigue [1]:

1. El CO_2 que neutraliza la alcalinidad de la solución contenida en los poros del concreto.
2. Los iones despasivantes, muy especialmente los cloruros.
3. La existencia de fisuras que llegan hasta la estructura de acero.

Todos ellos, excepto el primero que provoca una corrosión generalizada de toda la armadura [1], dan lugar a fenómenos de corrosión localizada, por picaduras o fisuras bajo tensión.

El periodo de propagación no indica que el ataque continúe con una velocidad apreciable, sino más bien significa que la corrosión se inicia y luego progresa lenta o rápidamente.

Los dos factores acelerantes por excelencia son la presencia en el concreto de ciertas cantidades de oxígeno y humedad. Sin la presencia simultánea de oxígeno y humedad en el concreto no es posible la corrosión.

Sobre la cantidad crítica de oxígeno que intensifica la corrosión, no existen datos cuantitativos. En cambio, con respecto a la humedad hay gran cantidad de datos entre los cuales se menciona que a partir de cerca de un 60% de humedad relativa, la corrosión se acelera.

La humedad no sólo resulta imprescindible para la reacción catódica [6]:



además, influye enormemente sobre la resistividad que resulta un factor controlante de la facilidad para moverse los iones en el medio.

Resulta claro que la corrosión del acero en concreto está influenciada por muchos factores de los cuales sólo la carbonatación y la contaminación por cloruros serán tratados con más detenimiento, ya que estos son los que tienen un efecto mayor en la corrosión.

3.4 Carbonatación del concreto.

Si se exceptúa la corrosión causada por cloruros, se acepta generalmente, que la carbonatación del concreto es la causa más frecuente de la corrosión del acero de refuerzo en concreto.

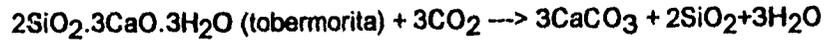
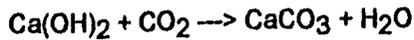
Cuando la humedad ambiental es suficiente, los poros del concreto están llenos por un líquido acuoso constituido principalmente por iones OH^- (alcalinidad elevada con un pH entre 12 y 14), Ca^{2+} , Na^+ , K^+ y SO_4^{2-} . La cantidad relativa de cada uno de ellos depende del tipo y proporción de cemento utilizado y de la relación agua/cemento. Además, esta composición varía con la edad del concreto [1], habiéndose demostrado que a partir de los 28 días de vida del concreto suficientemente curado, el ion Ca^{2+} prácticamente desaparece de la disolución, que pasa a estar constituida principalmente por NaOH y KOH .

Sobre la superficie del concreto pueden actuar los agentes atmosféricos reduciendo su alcalinidad. Los responsables de este fenómeno son los constituyentes ácidos de la atmósfera, particularmente el CO_2 y el SO_2 . La parte esencial la desempeña el CO_2 , por lo cual recibe el nombre de carbonatación.

Afortunadamente la carbonatación es un proceso lento que sólo se hace patente después de años o decenios. En él hay que distinguir (fig. 3.4.1):

1. Un proceso químico consistente en la reacción química del CO_2 con el hidróxido de calcio de la solución contenida en los poros del concreto y/o con los componentes hidratados del mismo.

Se ha propuesto como mecanismo de la carbonatación a la reacción siguiente [9]:



dando lugar a los aluminatos a:



2. la difusión del CO_2 a través del concreto ya carbonatado.
3. La difusión del agua formada en la primera etapa.

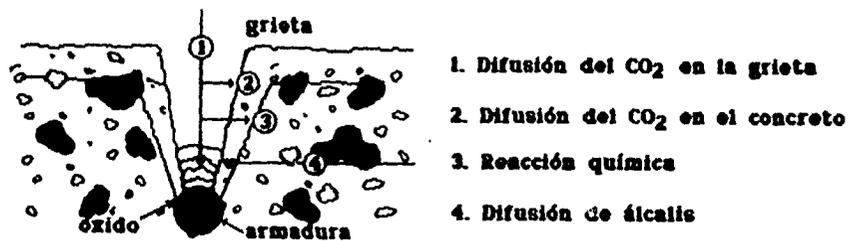


Fig. 3.4.1 Representación esquemática de la carbonatación en una región con grietas.

La etapa 1 ocurre muy rápidamente y son las etapas 2 y 3 la que determinan la velocidad de avance de la carbonatación.

Dado que los procesos de difusión tienen lugar en los poros del concreto, es evidente la importancia del volumen ocupado por los mismos. Dentro del margen práctico de relaciones agua/cemento (0.4-0.7), siempre existe en el concreto más

agua que la que se puede combinar químicamente con el cemento y es conocido que esto determina la porosidad del concreto.

En un concreto homogéneo y denso, el avance del frente de carbonatación suele producirse de una forma paralela a la superficie. Ahora bien, en un concreto poroso o mal compactado el avance del frente se produce de forma heterogénea con zonas de mayor penetración.

También en las fisuras que se originan por las acciones mecánicas, se genera un avance localizado del frente de carbonatación, el cual puede generar corrosión localizada, cuya importancia dependerá de la calidad del espesor de recubrimiento más que la anchura o número de fisuras.

Conocido como se produce la carbonatación y su efecto sobre el pH del concreto que puede llevar a la pérdida de la pasividad de la estructura, se plantea la pregunta de si puede ser o no considerada como causa suficiente para que se produzca la corrosión, a lo que se debe contestar negativamente [9]. Por ejemplo la práctica informa que en un ambiente interior seco no se producen, por lo regular, daños por corrosión aunque el recubrimiento este carbonatado. Los casos característicos de corrosión de las estructuras con agrietamiento del concreto suelen estar asociados con la carbonatación de concreto húmedo.

3.5 Contaminación con cloruros.

Los mecanismos de corrosión del acero de refuerzo en concreto son complejos y no totalmente entendidos. El acero en concreto es protegido contra la corrosión por una capa de óxido, formada en la superficie del metal debido al ambiente altamente alcalino producido por la hidratación del cemento. Para iniciar la corrosión, esta capa pasivada debe ser destruida. La despasivación es

usualmente causada por la presencia de iones cloruro en la intercara acero-concreto.

Esto puede ser explicado por medio del diagrama de Pourbaix (potencial vs pH) del hierro, el cual se muestra en la (fig. 3.1.1). La figura indica que el hierro expuesto entre un pH de 11 a 12 no se corroerá ya que mantendrá un capa pasiva estable. La influencia específica de los cloruros en la forma del diagrama aun no es conocida, y es posible que las regiones de pasividad y corrosión puedan cambiar.

Sin embargo, se ha encontrado que las zonas mostradas en la figura son validas para soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a la que se le han añadido cloruros [34]. Por lo que este diagrama se puede emplear para hacer predicciones sobre el estado del acero con una simple medida de potencial y pH.

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

Reacción anódica:



La reacción neta de la ecuación anterior es representada como:

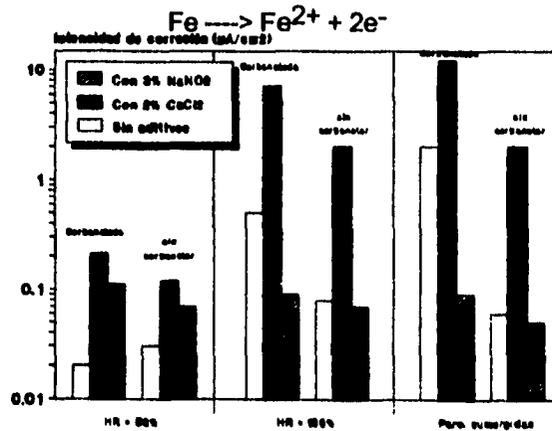
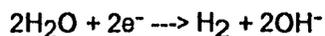
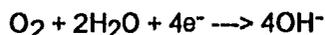


Fig. 3.5.1 Efecto de aditivos y de condiciones de exposición.

Reacciones catódicas:



La reacción anódica no implica necesariamente la formación del FeCl_2 , ya que éste es inestable, sino tan sólo como producto intermedio; y así poder entender el mecanismo de ataque de los cloruros al hierro.

La reacción catódica depende de la disponibilidad de oxígeno y del pH cercano a la superficie. En general la reducción del oxígeno es la reacción catódica principal, por que el concreto tiene un pH alto y el oxígeno es termodinámicamente un aceptor de electrones más poderoso que el H^+ del agua.

El oxígeno en los poros del concreto reacciona con la llegada de electrones a partir del ánodo y causa la reducción de oxígeno en presencia de agua. Considerando a las reacciones en el cátodo y en el ánodo, los factores primarios que controlan la corrosión del acero en concreto son la disponibilidad de oxígeno en los poros o disponibilidad de agua, pH y el grado de despasivación del acero por los iones Cl^- . El efecto combinado de ambos fenómenos, carbonatación y cloruros, es mostrado en la figura 3.5.1.

3.5.1 Penetración de cloruros.

Una causa muy frecuente de la pérdida de la pasividad es debida la penetración de iones agresivos, principalmente el ion cloruro hacia la intercara acero-concreto. Los cloruros pueden ser introducidos en el concreto de dos formas:

- a) Por medio de los ingredientes de mezclado

b) A través del medio ambiente que rodea la estructura

Además de los cloruros ya existentes en el concreto desde el momento de su fabricación, existe una serie de situaciones prácticas en las que los cloruros penetran en las estructuras desde el exterior con el transcurso del tiempo, tal es el caso, por ejemplo, de los puentes de concreto en regiones frías, en las que se emplean cloruros para provocar el deshielo, y de las estructuras salpicadas por agua de mar o sumergidas en ella. También se ha observado que los cloruros que se desprenden en los incendios del material eléctrico aislante de PVC pueden, al disolverse en agua e impregnar ésta las estructuras, penetrar en el concreto y ocasionar problemas de corrosión.

Únicamente los cloruros libres que entran a través del ambiente son los que tienen efecto corrosivo. De los que se introducen con los ingredientes, el 50% se enlazan con los productos de hidratación, y el porcentaje restante (en estado libre) no es significativo para producir corrosión. Por lo tanto, el mayor problema que se tiene en la corrosión de la varilla de acero de refuerzo es el ingreso de iones cloruro hacia la estructura de concreto a través del medio ambiente. Este ion alcanza la superficie del concreto como cloruro de sodio (NaCl) disuelto en los poros. Esto agrava un poco más el problema, puesto que el NaCl produce porcentajes mayores de cloruro libre y valores menores de pH que otras sales de este anión. Esto se debe a que, al parecer, los niveles de cloruro libre están afectados por el catión asociado. Además, aparentemente la habilidad del cemento a encadenar el NaCl en componentes estables decrece a porcentajes arriba del 1% de Cl⁻ en peso de cemento [9].

La severidad del ataque, debido a los cloruros que penetran por difusión en el concreto, no sólo depende de la cantidad de estos iones que alcanzan la superficie metálica, sino también de otros factores tales como la disponibilidad de

oxígeno y el número y tamaño de huecos adyacentes a la estructura. Afortunadamente en las estructuras sumergidas, el agua que llena los poros del concreto dificulta mucho la difusión del oxígeno hasta el metal, limitando la velocidad de corrosión.

Cuando un ion cloruro alcanza la capa pasiva que protege al acero rompe el enlace entre el hierro y el oxígeno, formándose una cavidad. Sin embargo, esta capa tiende a regenerarse "cubriendo" otra vez esta cavidad por acción de iones OH^- de la solución que rodea la varilla, formando de nuevo el enlace. Este proceso ocurre cada vez que alguna cantidad de iones cloruro llega a la varilla, pero cuando la reserva de OH^- se agota, entonces los cloruros crean cavidades en la capa pasiva hasta llegar a la superficie de la varilla propiciando que el acero quede expuesto al ambiente y se inicie la corrosión.

3.5.2 Relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ para prevenir riesgos.

Por esta razón, se considera importante conocer también la cantidad de iones hidróxido que hay en el concreto. Aquí se obtiene un parámetro de suma importancia en el estudio de la corrosión de la varilla de refuerzo: la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, la cual es la mejor manera de evaluar los riesgos por corrosión. Un cociente de 0.6 a pH entre 11.6 y 12.4, según reporta Andrade [1], es a menudo considerado como el parámetro aproximado arriba del cual la despasivación del acero empieza a ocurrir.

Sin embargo, una investigación realizada por Gouda, y reportada por Diamond en un estudio comparativo, demostró que el valor de $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ al cual empieza a ocurrir la corrosión es de 0.29 a un pH de 12.6, 0.27 a un pH de 13.0, y

0.30 a un pH de 13.3. Así, este último considera que el criterio de tomar 0.6 no es suficientemente restrictivo, y un criterio más práctico sería tomar el valor de 0.3.

3.5.3 Mecanismos de ruptura de la película pasivante.

La penetración de iones cloruro disminuye el pH de la solución que se encuentra en los poros del concreto [5] por hidrólisis del cloruro de hierro como producto de corrosión. Por encima de un cierta concentración límite de iones cloruro, la capa pasiva del acero se deteriora como resultado de las picaduras producidas por el ion cloruro, llevando así a una corrosión generalizada.

Para que la ruptura de la capa pasiva ocurra, varios procesos ocurren en la intercara película pasivante-solución, dentro de la película y, en la intercara película-metal.

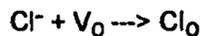
Existen varias hipótesis acerca de la corrosión de acero por cloruros, en seguida se mencionarán algunas de ellas:

3.5.4 Modelo del defecto puntual [5].

El modelo llamado de defecto puntual, supone que la pérdida de la pasividad es causada por difusión de vacancias de cationes de la intercara película-solución a la intercara metal-película, el catión asociado a la película es el Fe^{2+} principalmente. La adsorción de iones cloruro dentro de las vacancias de oxígeno en la intercara película-solución hace que sea más marcada esta difusión.

Si la velocidad de difusión catiónica es mayor a la cual, los cationes son consumidos en la intercara metal-película, entonces un grupo de vacancias en

exceso forman un grupo de vacancias de cationes; una vez que este sobrepasa un tamaño crítico, la película (pasivante) se vuelve inestable y sufre un deterioro local. Se puede suponer que los iones cloruro se incorporan dentro de la película, ocupando una vacancia de un ion según:



Esto lleva a una disminución en la concentración de vacancias de aniones junto con un incremento en la concentración de cationes.

Esto ha sido corroborado con experimentos realizados con la técnica de Impedancia en soluciones a diferentes contenidos de cloruros. A concentraciones menores de 1%, la reacción es controlada inicialmente por la transferencia de carga con una capa pasiva estable. Para contenidos de entre 1% y 6% de NaCl, la reacción es controlada por difusión y los cloruros inician la ruptura de la capa pasiva. Con contenidos mayores a 6%, ocurre la ruptura total de la capa pasiva, y la transferencia de carga de nuevo gobierna la reacción electroquímica.

3.5.5 Modelo de nucleación y crecimiento [23].

Se ha encontrado que al valor de corriente de picado (valor de la corriente en la cual el acero se corroe por picaduras) se inicia la nucleación y crecimiento de picaduras después de un periodo muy corto de tiempo. Este periodo es considerado como el tiempo necesario para la nucleación de picaduras, llamado tiempo de incubación. Este tiempo varía desde muy pocos segundos hasta varios múltiplos de 10 segundos, dependiendo del espesor de la capa pasiva, concentración de cloruros y la selectividad de iones.

Además, en este periodo, los iones cloruro pueden penetrar a través de finos poros hasta una capa de "depósito", la cual actúa como una membrana selectiva de iones, como se muestra en la figura 3.5.5.1a. En otras palabras, la incubación de picaduras puede ser explicada como el tiempo requerido por los poros en la capa de "depósito" para estar en equilibrio o estado estable con respecto a la adsorción o penetración de iones cloruro. Esto puede ser apoyado por el hecho de que el tiempo de incubación tiende a incrementarse con el incremento total del espesor de la capa y la disminución de la concentración de Cl^- .

La segunda etapa es la nucleación de picaduras, la cual continúa hasta que la capa es perforada por el ataque de los iones Cl^- , como se muestra en la figura 3.5.5.1b.

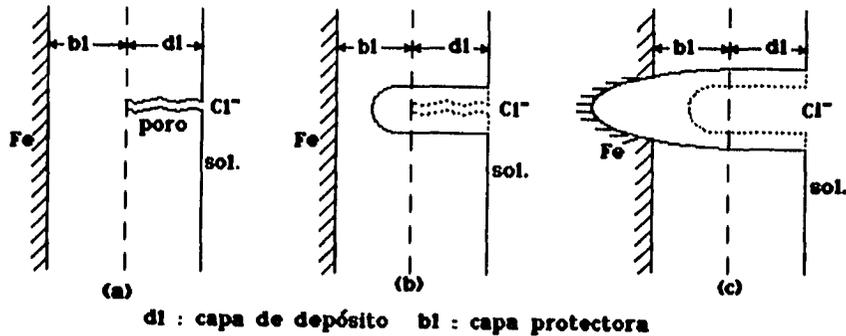


Fig. 3.5.5.1 Ilustración esquemática del mecanismo de ruptura de la capa pasiva.

El tiempo de esta etapa depende igualmente de los factores mencionados anteriormente para la etapa de incubación.

En esta etapa, además se cree que la repasivación, la cual repara la capa protectora, ocurre simultáneamente con su destrucción debido a la presencia de una concentración crítica. A esa concentración, la destrucción de la capa protectora es igual a la rapidez de repasivación.

La tercer etapa es la de crecimiento de picaduras, en la cual una parte desnuda del metal es expuesta a la solución como resultado de la destrucción de la capa protectora, como es mostrada en la figura 3.5.5.1c. En este período, se desarrolla un crecimiento estable de picaduras mientras que la rapidez de repasivación se vuelve despreciable comparada con su disolución.

3.5.6 Determinación de cloruros

El principal problema en la determinación del contenido de Cl^- en el concreto, es el método de extracción, aunque las técnicas para calcular la concentración de Cl^- en solución son sencillas, rápidas y precisas. Esto se debe a que la mayoría de estos métodos disocian los cloruros enlazados que en condiciones normales no contribuyen a la corrosión. Por lo tanto, con estos métodos se obtiene el contenido de cloruros totales (libres y enlazados) de la muestra. Un ejemplo es la técnica dada por la British Standards Institution (método por titulación de Volhard) que utiliza la extracción ácida para examinar directamente las soluciones acuosas de muestras de concreto pulverizado.

El método de extracción con agua es útil para determinar el contenido de cloruros libres nada más, pues el agua solvata los iones cloruro sin disociar aquellos que están enlazados. El mejor método para determinar Cl^- libres es el Método de la Solución del Poro (Pore-Pressing), con el cual se extrae la solución contenida en los poros del concreto mediante la aplicación de una presión alta

(hasta de 350 MPA). Sin embargo es una técnica muy costosa y no puede ser llevada a cabo directamente en el campo.

Así, con la extracción ácida se obtienen más cloruros que con la extracción acuosa y, por lo tanto, la determinación de cloruros en concreto, utilizando la extracción ácida, puede sobrestimar el riesgo de corrosión del acero de refuerzo en circunstancias normales. La extracción con agua provee un índice inmediato del riesgo de corrosión.

Sin embargo, todos estos métodos representan un gasto de materiales y de tiempo, lo que no resulta práctico por la necesidad de conocer resultados a tiempo para poder aplicar las medidas necesarias en caso de que exista la corrosión.

En el campo se debe contar con una técnica de extracción que reúna las ventajas de las anteriores, pero que sea ágil y económica. La utilización de un medio básico, como el NaOH, permite una mejor coexistencia del catión Na^+ con los Cl^- , facilitando su extracción. De la misma manera se impide que el CO_2 disuelto en el agua, ocasione que los poros se tapen y que no salga el Cl^- libre. La utilización del NaOH permite también establecer un equilibrio con los iones OH^- de la muestra y conocer la concentración de la misma a través de la diferencia al inicio y al final del experimento. De esta forma, y en el campo, se puede obtener una relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ indicadora del riesgo que se produzca corrosión.

Efecto del cloro disuelto. Aunque no es muy frecuente detectar la presencia de cloro disuelto en estructuras de concreto, ya que sólo se adiciona para prevenir la corrosión por bacterias, merece cierta atención para prevenir efectos contraproducentes.

El potencial redox para la reacción Cl_2/Cl^- sugiere que los metales son susceptibles a corrosión por picaduras, sólo si el cloro está disuelto en soluciones con cloruros disueltos, por ejemplo agua de mar. Se ha encontrado que a concentraciones de hasta 1 mg/l pueden producir corrosión por picaduras [17]. Esto ha sido atribuido a la reacción catódica debido a la reducción del oxígeno disuelto, lo cual puede llevar a la corrosión por picaduras.

3.6 Evaluación de la velocidad de corrosión en concreto.

La carbonatación y la contaminación con cloruros producen cambios espectaculares en las variables eléctricas del sistema, ya se trate de variables de estado, como el potencial de corrosión, o de tipo cinético, como la intensidad de corrosión. Esta afortunada coincidencia permite el seguimiento y control de la corrosión a través de la medida de tales magnitudes eléctricas. El valor del potencial informa, en combinación con el pH del medio, de los posibles estados de la estructura asociando los riesgos graves al estado activo (zonas de corrosión en la Fig. 3.1.1.) y las condiciones de inmunidad de los diagramas potencial-pH.

Resultará claro porque se utilizan métodos electroquímicos para estudiar el efecto de todos los factores mencionados. En esta sección se intentará mostrar de una manera muy simplificada los métodos actuales para la determinación de velocidades de corrosión de acero en concreto y, mencionar principalmente cuales son las ventajas y/o desventajas que se tienen cuando son aplicados a este tipo de sistemas.

Simulación del concreto con una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La solución producida en el concreto con el agua que penetra a través de los poros, o con el exceso de agua de amasado no ligada químicamente, se admite

que consiste esencialmente en hidróxido de calcio [8]. Por esta razón, una gran parte de las investigaciones encaminadas a predecir el comportamiento del acero en concreto, cuando se someten a la acción de aditivos agresivos como los cloruros, se han realizado en dicha solución [5].

Sin embargo existen grandes diferencias en el comportamiento del acero en soluciones de Ca(OH)_2 y en concreto. Se ha demostrado que el concreto provee una mejor protección al acero que las soluciones alcalinas [35].

Esto se debe a la acción protectora de algunos compuestos formados en la intercara acero-concreto debido a la reacción de ciertos componentes en el concreto [35]. La presencia de cristales de Ca(OH)_2 en la intercara protegen contra la corrosión y además sirven como un agente controlante del pH. Se han propuesto otros mecanismos de protección, los dos más aceptables son: ,

1. Ya que la difusión de los productos de corrosión es frenada debido a la alta densidad del concreto adherido al acero, la repasivación del acero puede ser más fácil que en una solución.
2. Además, los iones OH^- son proporcionados por los cristales de Ca(OH)_2 a la superficie del acero, y la velocidad de los iones Cl^- para producir picaduras es limitada por la alta densidad del concreto. Por lo que es más fácil la repasivación en concreto que en soluciones alcalinas.

Como ya se mencionó, una buena adhesión entre el acero y el concreto es esencial para mantener al concreto en buen estado sin que existan problemas de corrosión.

Con lo anterior no se pretende decir que los experimentos realizados en soluciones de hidróxido de calcio no provean de datos útiles, sino por el contrario,

proporcionan una herramienta más, cuando las condiciones no permiten hacer mediciones en el campo [34].

Resistencia a la polarización (R_p).

El método de resistencia a la polarización para la determinación de velocidades de corrosión fue desarrollado hace más de 30 años por Stern y Geary. Aplicando un sobrepotencial que no exceda los 20mV, la resistencia a la polarización R_p se aproxima al sobrepotencial aplicado dividido por el valor de la señal de corriente obtenida. La corriente de corrosión i_{corr} puede ser evaluada por la ecuación:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

donde β_a y β_c son las pendientes anódicas y catódicas de Tafel, de las cuales es calculada B, la cual es conocida como la constante de Stern-Geary. En la práctica B tiene un valor de aproximadamente 25mV para acero que se corroe y aproximadamente de 50mV para acero pasivado en concreto [10].

Una medición de R_p contiene necesariamente una resistencia óhmica R_s , debido a la resistencia de la solución entre el electrodo de trabajo (varilla de acero) y el electrodo de referencia [10]. En soluciones relativamente conductoras, normalmente $R_p \gg R_s$ y se puede considerar a R_s como despreciable. Sin embargo, en la medición de la corrosión de acero en concreto la resistencia no es siempre despreciable. La resistencia a la polarización, ahora R_t , en la intercara acero-concreto es dada por:

$$R_t = R_p - R_s$$

Cuando se utiliza el método de resistencia a la polarización para determinar la velocidad de corrosión, se deben de considerar dos aspectos importantes. La corriente total, I_{corr} , está integrada sobre toda la superficie del acero que está siendo polarizada. Por lo que si una pequeña varilla (como electrodo de trabajo) es colocada dentro del concreto, cuando se construye la estructura, la superficie total de la barra, A , puede ser polarizada efectivamente por un electrodo auxiliar colocada en la superficie del concreto (fig. 3.6.1). La velocidad de corrosión es entonces dada por:

$$i_{corr} = I_{corr}/A$$

Esto significa que se puede calcular la disminución del espesor de la varilla, o se puede comparar con los límites máximos de corriente en concreto [10] (tabla 3.6.1):

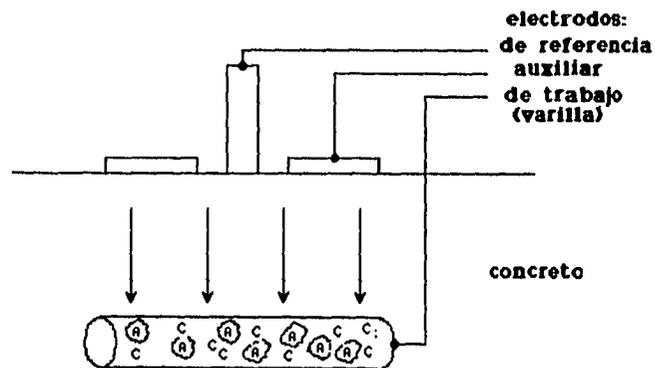


Fig 3.6.1 Electrodo de trabajo embebido en el concreto.

Velocidad de corrosión	Densidad de corriente $\mu\text{m/cm}^2$	Disminución de espesor $\mu/\text{año}$
Alta	10-100	100-1000
Media	1-10	10-100
Baja	0.1-1	1-10
Pasiva	< 0.1	< 1

Tabla 3.6.1 .Límites máximos de corrosión en concreto.

En condiciones donde el área de las varillas no es conocida, la gran parte del acero no es polarizado (fig. 3.6.2) y depende de la distancia y el tamaño del electrodo auxiliar.

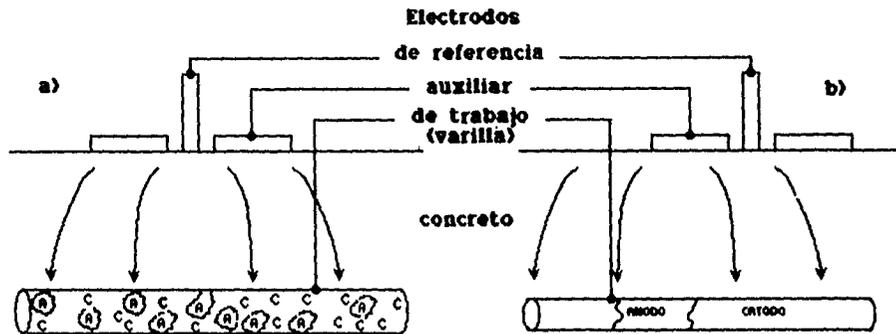


Fig. 3.6.2 Medición de R_p en diferentes condiciones de corrosión en concreto.

La segunda dificultad se encuentra cuando hay presencia de macroceldas (fig. 3.2.1b). La región anódica que es polarizada no se encuentra al potencial de equilibrio. Éste tiende a un potencial más positivo por la presencia de un cátodo alejado. En esta situación, la ecuación de Stern-Geary no es válida y no nos da información de la velocidad de corrosión verdadera.

Extrapolación de Tafel.

Esta técnica se refiere básicamente a la aplicación de una cierta diferencia de potencial y medir el valor de la corriente desarrollada por el sistema. Esta técnica ha sido utilizada con gran éxito en la determinación de velocidades de corrosión de metales en contacto con soluciones. Sin embargo, existen muchas dificultades al tratar de aplicarla en sistemas de concreto. Dependiendo de si se hace en dirección catódica o anódica, se pueden producir picaduras o surgir ciertos efectos debido a la capacitancia de la intercara y/o la difusión de especies [28].

Además de lo anterior, la resistencia del concreto suele ser muy grande, lo que produce caídas óhmicas que afectarán el valor de la corriente de respuesta. Debido a lo anterior, la extrapolación de Tafel ha tenido un uso muy limitado en la evaluación de la velocidad de corrosión en concreto.

Evaluación del efecto de los cloruros.

Las técnicas electroquímicas mencionadas permiten fijar el límite mínimo de concentraciones de cloruros para que se produzca la corrosión por picaduras de

la estructura de acero. En la tabla 3.6.2 se muestran algunos límites encontrados por distintos investigadores [9].

Autores	Condiciones	Limite mínimo de ensayo, mol/l	Observaciones
Shalon y Raphael, 1959	Sol. Ca(OH) ₂	0.017	
Kazache, 1965	Sol. Ca(OH) ₂	1-3x10 ⁻³	
Backstrom y Potter, 1966	Sol. Ca(OH) ₂	0.02	
Hausmann, 1967	Sol. Ca(OH) ₂	0.06 16%	problemas de picaduras.
Andrade y González, 1976	Sol. Ca(OH) ₂	2.8x10 ⁻³	100% prácticamente.
Kondo y col., 1959	En concreto	1% CaCl ₂	Pueden ocurrir daños por corrientes vagabundas.

Tabla 3.6.2 Límites de corrosión encontrados por algunos investigadores

Como se puede observar, los límites de cloruros difieren mucho de un medio a otro. En especial, el dato en concreto es muy distinto a los demás, a ello contribuye que los cloruros reaccionan con el aluminato tricálcico del cemento para formar complejos insolubles, tales como el $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ lo que reduce su concentración efectiva en dicho medio. Pero en realidad, la causa fundamental de las diferencias hay que buscarla en la total diferencia entre los factores físicos de la solución saturada de hidróxido de calcio y del concreto [6].

Tampoco existe concordancia total entre las indicaciones de distintos investigadores para el mismo medio, lo cual no debe extrañar puesto que las condiciones de los ensayos, su duración y los materiales utilizados en los mismos

no siempre coinciden. Además, debería de hablarse en términos de probabilidad como hace Hausmann y sin olvidar que la susceptibilidad al ataque por picaduras es función del pH, creciendo al disminuir la basicidad.

Sin embargo, como ya se había mencionado anteriormente, el comportamiento del acero en concreto es muy diferente al observado en solución. Esos resultados indican que el límite mínimo de cloruros para la corrosión del acero no puede ser expresado por un simple parámetro [35], como lo es la relación de $[Cl^-]/[OH^-]$.

Debido a lo anterior, una mejor forma de presentar los valores de contenidos mínimos de cloruros es tomando en cuenta si se trata de acero en concreto o en solución, además de considerar también a los materiales utilizados en su construcción, así como la proporción de cada uno de ellos. Se ha demostrado que los límites de cloruros pueden variar en muchos ordenes de magnitud sino se toma en cuenta lo anterior, lo que afectaría en la toma de decisiones para proteger una estructura contenga cloruros.

3.6.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

El objetivo de esta sección no es mostrar detalladamente los fundamentos eléctricos de EIS, puesto que existe gran cantidad de bibliografía que la describe muy detalladamente [6], sino en cambio, presentar las más recientes propuestas para proponer a EIS como una técnica de seguimiento de la corrosión que ofrece muchas ventajas. A manera de introducción se presentarán sólo los principios generales de impedancia.

Fundamentos de EIS [6].

Al aplicar al electrodo en equilibrio un voltaje sinusoidal, la respuesta de corriente es también sinusoidal. El voltaje aplicado es suficientemente pequeño para no alterar al electrodo de su estado de equilibrio, siendo ambos, la corriente y el voltaje de la misma frecuencia.

El método de impedancia se basa en la respuesta de impedancia (compuesta por todos aquellos elementos que pueden impedir u oponerse al paso de corriente) que presenta la reacción del electrodo al valor del voltaje aplicado. La impedancia del sistema electrodo está constituida por la resistencia de la solución en serie con la impedancia del electrodo, y esta última constituida por la capacidad de la doble capa en paralelo con la impedancia que presenta la reacción de electrodo, conocida como impedancia faradaica. El objetivo del método es determinar la impedancia faradaica.

Si por el electrodo pasa una corriente I de amplitud I_m , expresada por la relación:

$$I = I_m \text{ sen } (\omega t) \dots \dots \dots (1)$$

para una impedancia Z determinada, se tiene

$$V = V_m \text{ sen } (\omega t - p) \dots \dots \dots (2)$$

donde V_m es la amplitud, ω la frecuencia y p es el ángulo de fase (debido principalmente a capacitores y/o inductores en el sistema). Definiendo la impedancia como un vector:

$$Z = V_m / I_m \dots \dots \dots (3)$$

podemos escribir la ecuación (2) como:

$$\begin{aligned}
 V &= I_m Z (\sin(\omega t) \cos \phi - \cos(\omega t) \sin \phi) \\
 &= I_m (Z' \sin(\omega t) - Z'' \cos(\omega t))
 \end{aligned}$$

donde

$$Z' = Z \cos \phi$$

y

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

que son los dos componentes del vector impedancia.

La capacidad de la doble capa y la resistencia de la disolución se pueden calcular a partir de medidas de impedancia. Para analizar los datos de impedancia se suele representar el componente Z'' frente al componente Z' para los distintos valores de frecuencia. De este modo se obtiene un gráfico del componente real (el cual representa a las resistencias) contra el componente imaginario (relacionado con las capacitancias).

Los procesos sencillos de transferencia de carga dan una semicircunferencia sobre el eje de resistencia (fig. 3.6.1.1a), mientras que para procesos más complicados presentan dos o más circunferencias. En el límite de frecuencias altas, la intersección de la curva con el eje Z' corresponde al valor de la resistencia de la disolución, R_s , y el centro del semicírculo es igual a $R_s + R_t/2$, es decir, el diámetro de la circunferencia es igual a la resistencia de transferencia de carga (relacionada directamente con la velocidad de corrosión, como se verá más adelante) . Luego, en el máximo de la semicircunferencia $1/\omega C_{dl} = R_t$, permite calcular la capacidad de la doble capa. Cuando la reacción está controlada por transferencia de carga y por difusión aparece una impedancia de

Warburg. En este caso, a frecuencias bajas se origina una línea recta de pendiente igual a la unidad (fig. 3.6.1.1b). Si el proceso de corrosión lleva consigo la formación de la película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudo capacidad, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial. El gráfico puede representar la forma indicada en la figura 3.6.1.1c, debido al posible efecto de la película sobre los procesos faradaicos.

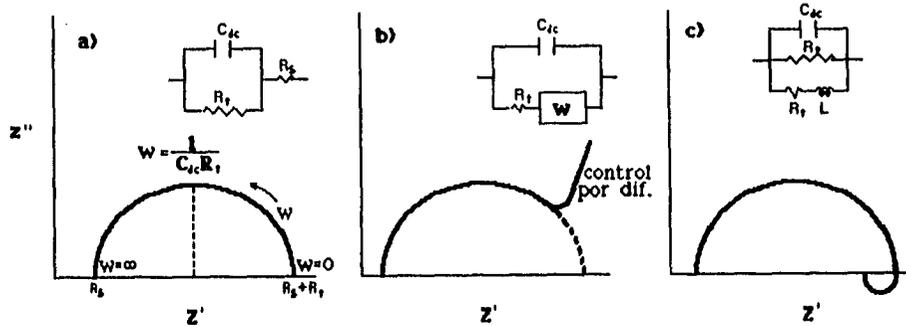


Fig 3.6.1.1 Representación de los componentes de impedancia para varios tipos de procesos.

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

1. **Diagrama de Nyquist.** Es una representación de Z'' vs Z' , la cual nos da información acerca de la resistencia óhmica del sistema, R_s y la resistencia a la polarización, R_t , la cual es de gran utilidad para determinar la velocidad de corrosión. En general son curvas semicirculares o fusiones de varios semicírculos.

2. **Diagrama de Bode.** Es la variación del valor absoluto de la impedancia, Z con respecto a la frecuencia, generalmente graficado en escala logarítmica. La presencia de resistencias en el circuito provocan mesetas horizontales, mientras que los capacitores arrojan pendientes negativas. Estos diagramas también ofrecen información acerca de R_s y R_t .

Aplicación de EIS en concreto.

Esta técnica ha sido muy útil para la investigación de reacciones electroquímicas en sistemas de corrosión por más de 20 años. La aplicabilidad de EIS en ambientes de baja conductividad ha hecho de ésta una excelente técnica para el estudio de la cinética de la corrosión. Otra ventaja importante de EIS sobre otras técnicas electroquímicas es la posibilidad de utilizar señales muy pequeñas de amplitud para medir las propiedades de la intercara.

Sin embargo, a pesar de sus ventajas, se considera a EIS como una técnica complicada. Existen principalmente 2 obstáculos que no han permitido utilizar a EIS como una técnica para el seguimiento de la corrosión. El primer obstáculo es el tiempo requerido para obtener un diagrama de impedancia completamente definido, y el segundo es la dificultad de interpretar los datos de EIS para transformarlos en información útil [26].

3.6.2 Seguimiento de la corrosión del acero en concreto con EIS

En esta sección se intentará mencionar algunas propuestas de ciertos investigadores, quienes han trabajado con concreto, lo que ayudará a comprender mejor el comportamiento del acero en concreto bajo condiciones de carbonatación

y/o contaminación con cloruros. El significado de cada componente del circuito eléctrico ha sido explicada más detalladamente en otros trabajos [11], por lo cual aquí se mencionarán muy brevemente.

Se ha desarrollado una nueva técnica para la interpretación de los datos [25]. Esta técnica consiste en la extrapolación geométrica del centro del semicírculo, el cual está definido siguiendo el modelo más simple que representa la intercara del sistema de corrosión. Al cual se le puede asociar un ángulo de depresión (fig. 3.6.2.1a), el cual está formado entre el eje real y la línea que une al origen con el centro del semicírculo. Este ángulo es asociado comúnmente a las picaduras del sistema [25]. La magnitud de este ángulo es un indicador de la profundidad y el número de picaduras por unidad de superficie.

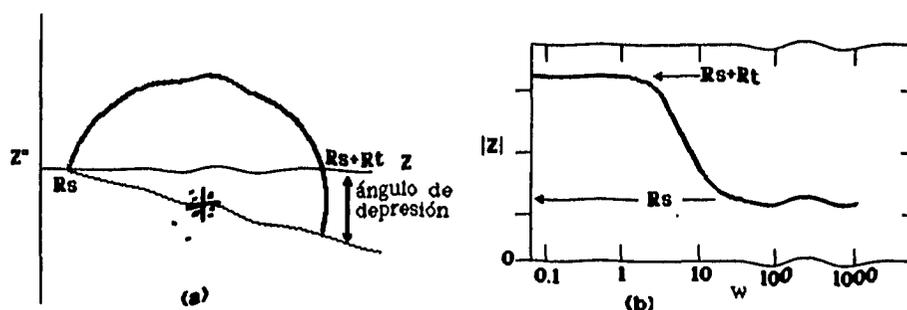


Fig. 3.6.2.1 a) Desviación de los datos de impedancia
b) Diagrama de Bode

Este análisis ha sido diseñado como una mejora al método propuesto por Tsuru en 1981, el cual requiere solamente dos mediciones a dos diferentes frecuencias para estimar la resistencia a la polarización. Una medición de impedancia debe ser hecha a una alta frecuencia que permita la evaluación de la

resistencia de la solución, R_s en la figura 3.6.2.1b, mientras que la segunda medición a una frecuencia baja nos permitiría obtener el valor de la intercepción con el eje real (R_t+R_s) en el diagrama de Nyquist.

Esta aproximación sólo es válida en aquellos casos donde el proceso de corrosión es muy simple. Ésta no puede ser utilizada en situaciones donde los procesos de corrosión son complejos o tienen elementos de difusión.

Con este método alternativo se puede optimizar el análisis de la sección de alta frecuencia que nos permitiría hacer mediciones exactas en condiciones que sean muy inestables.

Para la interpretación de los datos experimentales de impedancia, se suele asignar circuitos eléctricos equivalentes, los cuales son una combinación de elementos de circuito que se comportan de manera similar a la del electrodo.

Los principales componentes de estos circuitos eléctricos se refieren a resistencias, las cuales pretenden simular la resistencia de la capa pasiva, procesos de difusión, poros, etc.. Los capacitores intentan simular la intercara metal-electrolito, los cuales se comportan de una manera similar en cuanto a que ambos pueden acumular un cierto valor de carga. Este mecanismo es complejo, y puede involucrar por ejemplo reorientación de moléculas Polares, adsorción de sustancias, etc.[28]. La cantidad de carga acumulada es función del potencial aplicado y por esta razón afecta al sistema de una manera muy particular.

La complejidad que posee el sistema de acero en concreto es un gran desafío para desarrollar un modelo entendible de polarización para la determinación de la velocidad de corrosión. La naturaleza de la impedancia de los fenómenos que ocurren en la intercara acero-concreto no es muy entendida actualmente. Esto no permite el desarrollo de modelos que abarquen todos estos aspectos. Por ejemplo, es muy difícil distinguir la respuesta de un proceso

difusional, con uno que involucre una capacitancia de la intercara [29], debido a su similitud. Esta similitud crea ambigüedades cuando se intenta distinguir los mecanismos de polarización.

La corrosión de acero en concreto fue inicialmente modelada con un circuito de Randles (fig. 3.6.2.2a) en la cual la capacitancia es de alrededor <1.3 mF. Sin embargo, un modelo más exacto para el acero en concreto ha sido propuesto por McDonald que contienen elementos de difusión (fig. 3.6.2.2b).

El circuito más sencillo para simular un proceso eléctrico es el propuesto por Randles (fig. 3.6.2.2a), el cual ha sido muy utilizado para caracterizar muchos procesos electroquímicos. Este modelo ha sido de mucha ayuda para simular el proceso de carbonatación en soluciones de hidróxido de calcio. El significado de cada uno de sus elementos es de gran importancia para iniciar una investigación del comportamiento del acero en concreto.

La resistencia R_s representa a la solución y a la capa de productos de corrosión; la combinación en paralelo del resistor, R_t , y capacitor C_{dl} , representa la intercara de corrosión. C_{dl} intenta simular la doble capa electroquímica metal-solución, y R_t es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última magnitud determina la velocidad de corrosión como una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie.

En general, los valores de la capacitancia están entre 15 y 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ según Murray [22]. En muchos casos, el valor de la capacitancia es mucho mayor que el definido anteriormente, esto se debe a la probable existencia de una pseudocapacitancia de adsorción [22], debido a la posible adsorción de algún elemento intermedio formado en una etapa muy rápida de transferencia de carga.

La pseudocapacitancia causada por especies adsorbidas puede tener un valor tan grande como de 2000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Se ha reportado un circuito equivalente

que corresponde a una pseudocapacitancia de adsorción, donde R_1 es la primera etapa de corrosión y R_2 representa a las especies adsorbidas formadas en la etapa inicial. Sin embargo cuando $R_2 \gg R_1$, el circuito equivalente puede ser simplificado, en el cual la capacitancia del modelo de Randles corresponde a la suma de las capacitancias de doble capa y de especies adsorbidas.

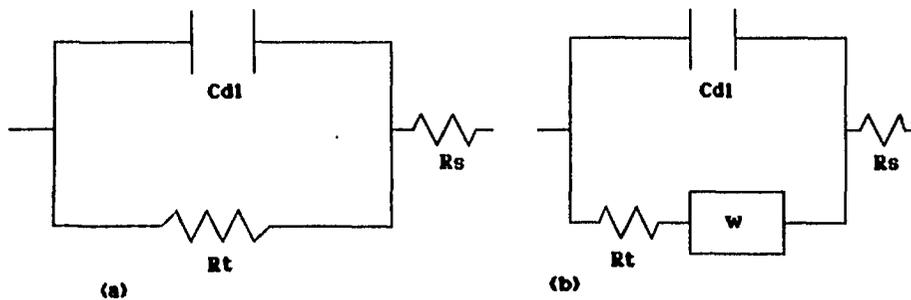


Fig. 3.6.2.2 Circuitos equivalentes utilizados en sistemas acero-concreto.

Se ha determinado que para ciertos aceros, el carbón es una especie adsorbida en la capa pasiva [21], al igual que el cloruro se encuentra en mayor cantidad en las picaduras.

Los valores de la resistencia a la transferencia de carga reportados por Boah [5], simulando al concreto con una solución de hidróxido de calcio por medio de un circuito de Randles, se encuentran entre 50 000 hasta valores de 520 000 ohms para diferentes tiempos de inmersión, lo cual indica la formación de la capa pasiva. Mientras que la resistencia de la solución, la reporta de un orden de 50 ohms.

CAPÍTULO 4

TÉCNICA EXPERIMENTAL

4.1 Metodología

En una primera etapa se simuló el concreto mediante una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de $\text{pH}=12.5$, que es la que se encuentra en los poros del concreto.

El proceso de carbonatación se simuló variando el pH hasta alcanzar la zona de despasivación ($\text{pH}=9$), considerando además la disminución del pH hasta un valor aproximadamente de 8 para asegurar que nos encontrabamos en la zona de corrosión.

El efecto de los iones cloruro, adicionados en forma de NaCl , se simuló fijando las concentraciones de cloruros a:

- 0% NaCl Libre de cloruros
- 0.5% NaCl Contenido bajo de cloruros
- 3.5% NaCl Simulando agua de mar
- 6% NaCl Asegurando que nos encontramos en la zona de corrosión

Se analizó el efecto combinado de ambos fenómenos variando el contenido de NaCl para cada valor de pH y viceversa.

La velocidad de corrosión se determinó por el método de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

4.2 Condiciones experimentales

La corrosión del acero de refuerzo en concreto es de carácter electroquímico. En el presente trabajo se estudió el comportamiento electroquímico de una varilla de acero al carbón (8mm de diámetro) sumergida en una solución saturada de hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] con el objeto de simular a la solución que se encuentra en los poros del concreto. Además, para determinar el efecto conjugado de la carbonatación y la contaminación por cloruros, la varilla de acero se sometió a distintas condiciones de pH y contenidos de cloruros (tabla 4.2.1).

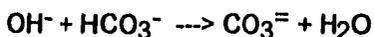
Tabla 4.2.1. Condiciones experimentales

ELECTRODOS	
de trabajo	acero al carbón
de referencia	calomel
auxiliar	grafito
CONDICIONES DE LA SOLUCIÓN	
Composición	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCl *
Temperatura	ambiente

* de acuerdo con las siguientes combinaciones

%NaCl \ pH	12.5	11	10	9	8
0					
0.5					
3.5					
6					

La varilla de acero fue tratada superficialmente con una lija 600 y enjuagada con agua destilada. La adición de iones cloruro se hizo a partir de adiciones de soluciones que contenían NaCl disuelto. Para simular el proceso de carbonatación se agregó una solución de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) con el objeto de disminuir el pH de acuerdo con:



además de tener en solución iones Na^+ y $\text{CO}_3^{=}$, los cuales se encuentran en el concreto debido a la reacción de CO_2 atmosférico con los OH^- del concreto.

El comportamiento químico de los iones Na^+ y Ca^{++} es muy similar, y el efecto adicional de los iones Na^+ no afectan al sistema.

Para hacer un seguimiento del proceso de carbonatación, los valores de pH fueron fijados desde un valor de 12.5 (concreto que no ha sufrido carbonatación)

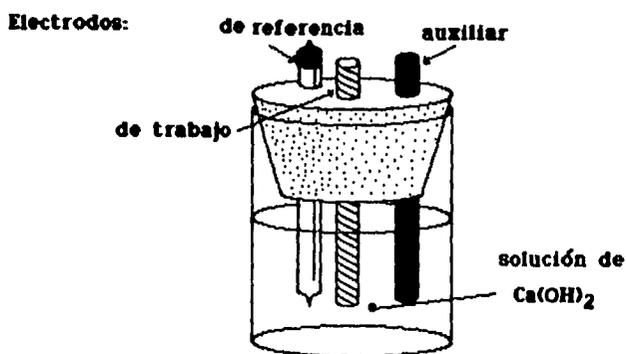


Fig.4.2.1 Montaje de la celda utilizada en la parte experimental

hasta un valor aproximado de 8 (zona de corrosión), tomando como puntos intermedios los valores de 11, 10 y 9. Para cada contenido de NaCl, fijados en la sección anterior, se simuló el proceso de carbonatación.

Los potenciales de cada celda electroquímica fueron medidos con respecto al electrodo saturado de calomel (ESC) con un voltmetro de alta impedancia. El montaje de la celda experimental se muestra en la figura 4.2.1.

4.3 Obtención y captura de datos

Las pruebas de E.I.S. se llevaron a cabo con un analizador digital de respuesta de frecuencia (Frequency Response Analyser) VOLTECH CV2001 conectado a una interfase potencioestática CAPCIS MARCH.

La captura de datos experimentales se hizo por medio de una computadora personal y un software proporcionado por la Universidad de Manchester cuyo nombre comercial es SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis).

La amplitud de la señal de excitación debe ser lo suficientemente pequeña de manera de no sobrepasar el rango de comportamiento lineal de respuesta de corriente y no perturbar demasiado al sistema, pero lo suficientemente grande para que la respuesta sea captada por el equipo.

Se seleccionó una amplitud de 10mV para llevar a cabo las pruebas, en un intervalo de frecuencias de 100mHz hasta 10kHz. Estos parámetros se seleccionaron con base en estudios anteriores en condiciones similares en donde se reporta que a menores amplitudes existe una dispersión de resultados, mientras que para el rango de frecuencias se recomienda que el barrido sea por lo menos de 5 décadas. Se eligió 100mHz como límite de barrido a bajas frecuencias debido a que el tiempo que se tomaría para obtener una respuesta

del sistema por debajo de este límite sería muy grande, además del ruido del aparato que enmascara la información.

Para obtener una mejor definición de los diagramas de impedancia, es muy común variar el rango para el barrido de frecuencias; en este estudio se eligió el rango de frecuencias antes mencionado, con el objeto de poder hacer una comparación de las diferentes pruebas en un mismo gráfico.

Se seleccionó 10 000 ohms como valor de resistencia externa de referencia con la cual el equipo mide la respuesta de corriente, con base al mismo criterio empleado para el valor de la amplitud.

4.4 Procedimiento experimental

Como se mencionó en la sección anterior, cada solución tiene diferentes valores de pH y contenido de cloruros, pero básicamente el procedimiento experimental para llevar a cabo la técnica de impedancia es el mismo, el cual consta de los siguientes pasos:

1. Montaje de la celda electroquímica (Fig. 4.2.1) con las condiciones definidas anteriormente para establecer el efecto de las variables.
2. Medición del potencial de corrosión con respecto al electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel, ESC) utilizando un multímetro.
3. Conectar los electrodos de trabajo, de referencia y auxiliar a la interfase del equipo de E.I.S.

4. Suministrar las condiciones experimentales necesarias al equipo de E.I.S, las cuales han sido especificadas en la sección anterior, al igual que los datos requeridos por la computadora para capturar los resultados de la prueba y almacenarlos en un archivo.
5. Iniciar la prueba de E.I.S. simultáneamente en la computadora y en el equipo de EIS para iniciar la captura de datos.
6. Al finalizar la prueba, la computadora almacena automáticamente los datos. El sistema se desconecta de la interfase del equipo de E.I.S.
7. Por último se lleva a cabo una segunda medición de potencial de la celda con el objeto de determinar si el sistema no se perturbó considerablemente.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la gran mayoría de las investigaciones hechas por medio de Espectroscopía de Impedancia Faradaica (EIS), los resultados experimentales son analizados por medio de los diagramas de Nyquist (Z_{imag} vs Z_{real}) argumentando que poseen una mayor sensibilidad para seguir el comportamiento de los parámetros involucrados [18].

Los diagramas de Bode ($\log [Z]$ vs $\log f$) no son tan utilizados como los de Nyquist, a pesar de que ofrecen mayores ventajas. En los diagramas de Bode se distinguen muy bien las regiones resistivas y las capacitivas además de que nos muestran los cambios en el comportamiento a bajas y altas frecuencias. Pero tampoco hay que perder de vista que los diagramas de Nyquist también nos muestran otros fenómenos involucrados tales como la difusión de especies iónicas.

La principal desventaja del diagrama de Nyquist es que no se pueden observar las diferencias en el comportamiento a los distintos valores de frecuencia además que ni las más bajas frecuencias definidas en el equipo son suficientes para definir el semicírculo y entonces se recurre a su extrapolación para su definición a pesar de que en la mayoría de los casos no son semicírculos exactos o el centro del semicírculo está por debajo del eje de Z_{real} .

En este trabajo los resultados se presentarán por medio de diagramas de Nyquist y Bode, poniendo mayor énfasis en estos últimos para el análisis de los parámetros involucrados.

Posteriormente se hace uso de un diagrama de $\log [Z]$ vs %NaCl (o pH) a un valor de frecuencia con el objeto de detectar cuales son los fenómenos determinantes en la corrosión del acero a altas o bajas frecuencias y así con sólo una o más mediciones de impedancia a una frecuencia dada, conocer el estado en el que se encuentra una estructura, ahorrando tiempo y dinero.

Al final de esta sección se mostrarán los resultados obtenidos por medio del programa de simulación EQUIVCRT (Equivalent Circuit) desarrollado por Boukamp, con el objeto de conocer el circuito equivalente de cada sistema.

5.1 Diagramas de Nyquist y Bode

Con el objeto de determinar la sensibilidad del sistema al fenómeno de carbonatación y la contaminación por cloruros, los resultados se presentarán en forma de los diagramas de Nyquist y Bode de acuerdo con lo siguiente:

- a) Para un cierto valor de pH, se graficarán las curvas a los diferentes contenidos de NaCl correspondientes a ese valor de pH.
- b) Para un cierto contenido de NaCl, se graficarán las curvas a los diferentes valores de pH correspondientes a ese contenido de NaCl.

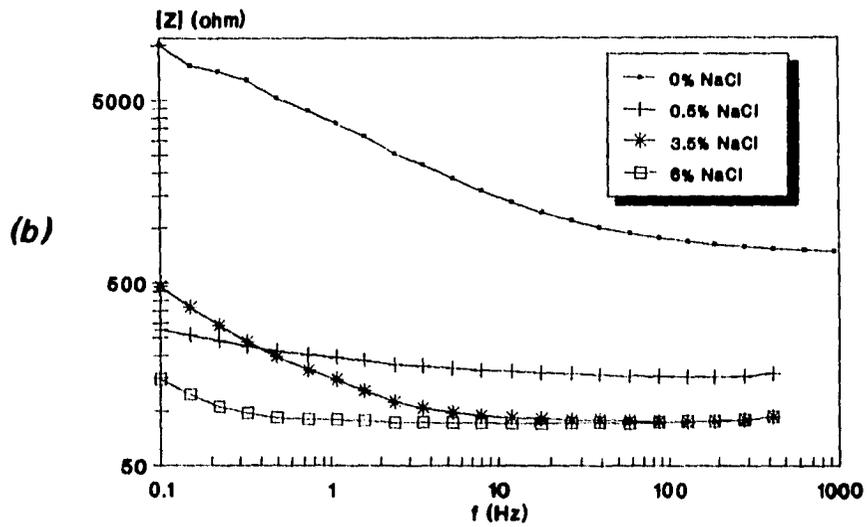
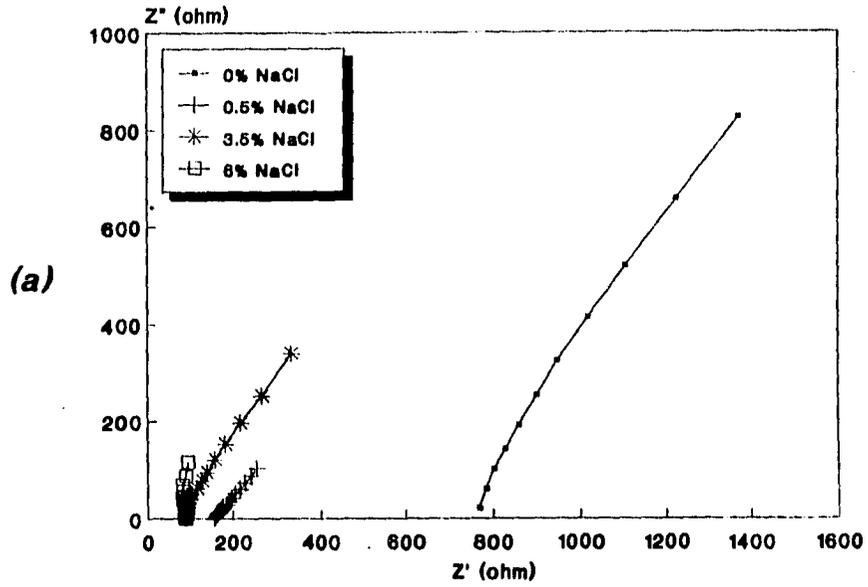


Fig. 5.11 Diagrama de (a) Nyquist y b) Bode de acero sumergido en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un $\text{pH}=12.5$

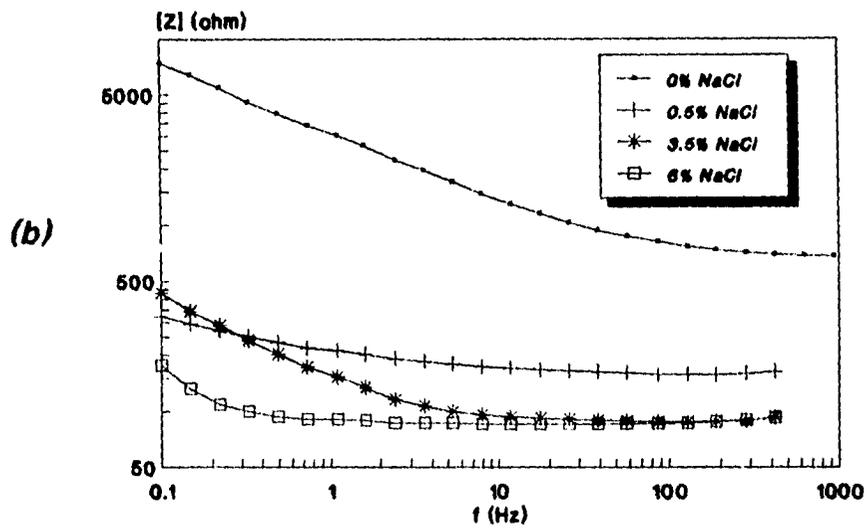
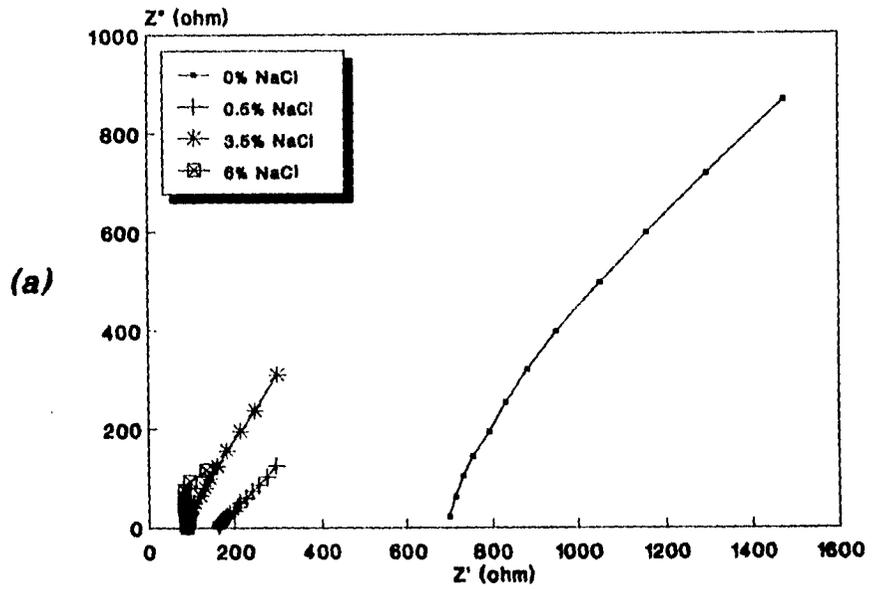


Fig. 5.1.2 Diagrama de a) Nyquist y b) Bode de acero sumergido en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un $\text{pH}=11.01$

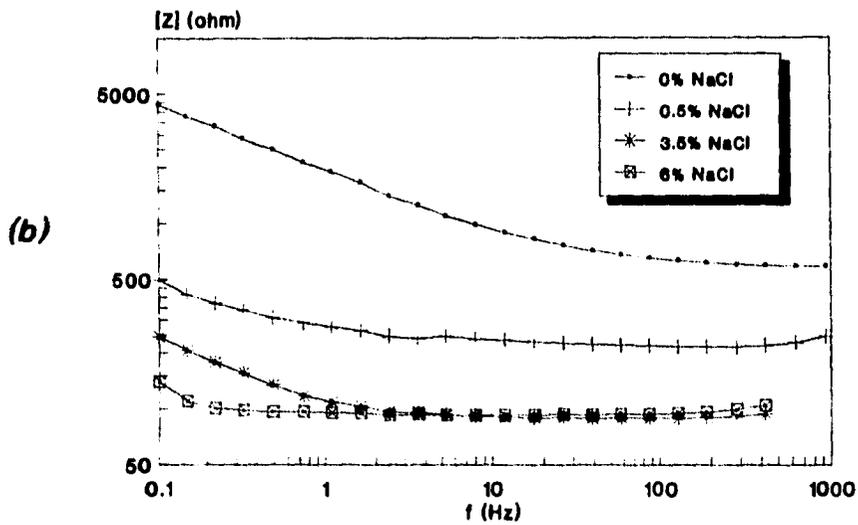
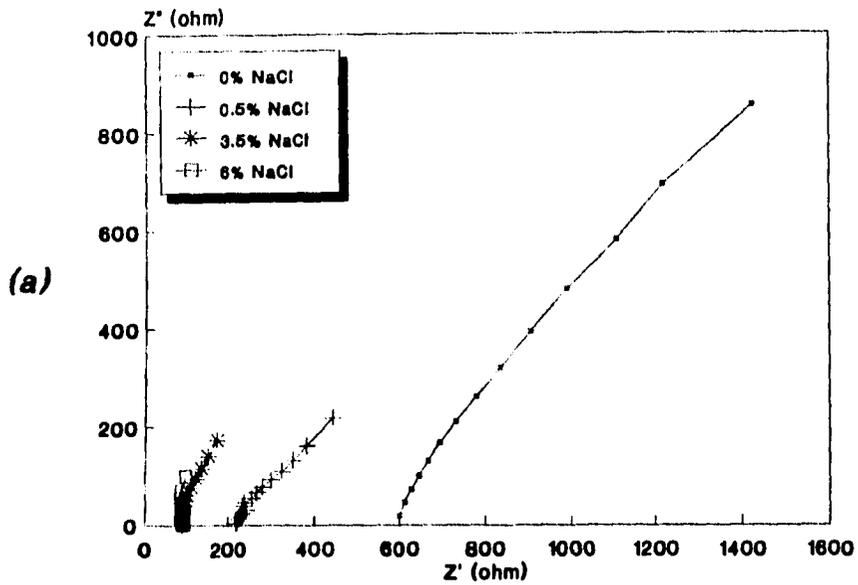


Fig. 5.1.3 Diagramas de a) Nyquist y pH
b) Bode de acero sumergido en una
solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un $\text{pH}=10.01$

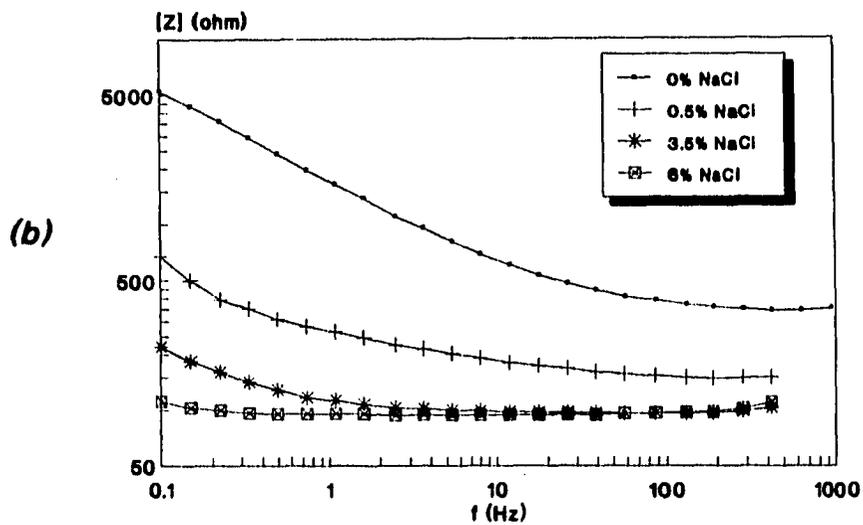
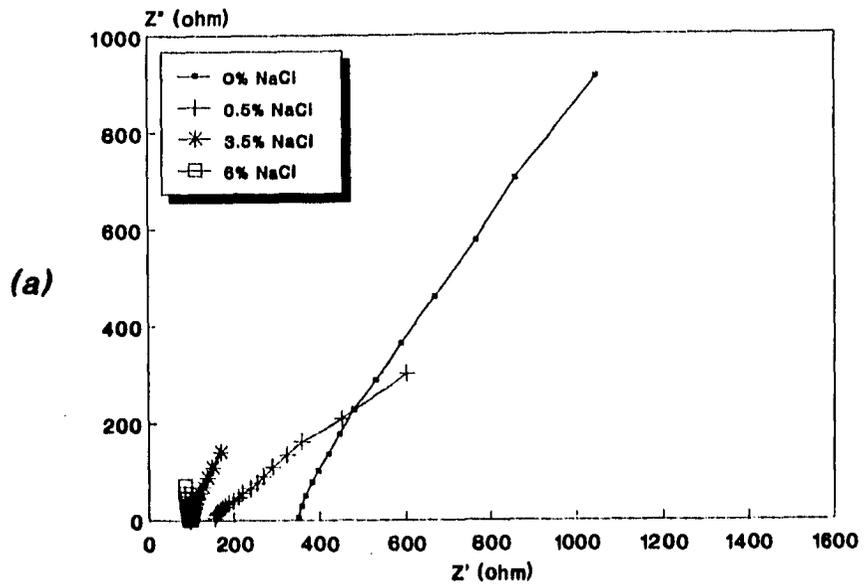


Fig. 5.1.4 Diagramas de a) Nyquist y b) Bode de acero sumergido en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un $\text{pH}=9.00$

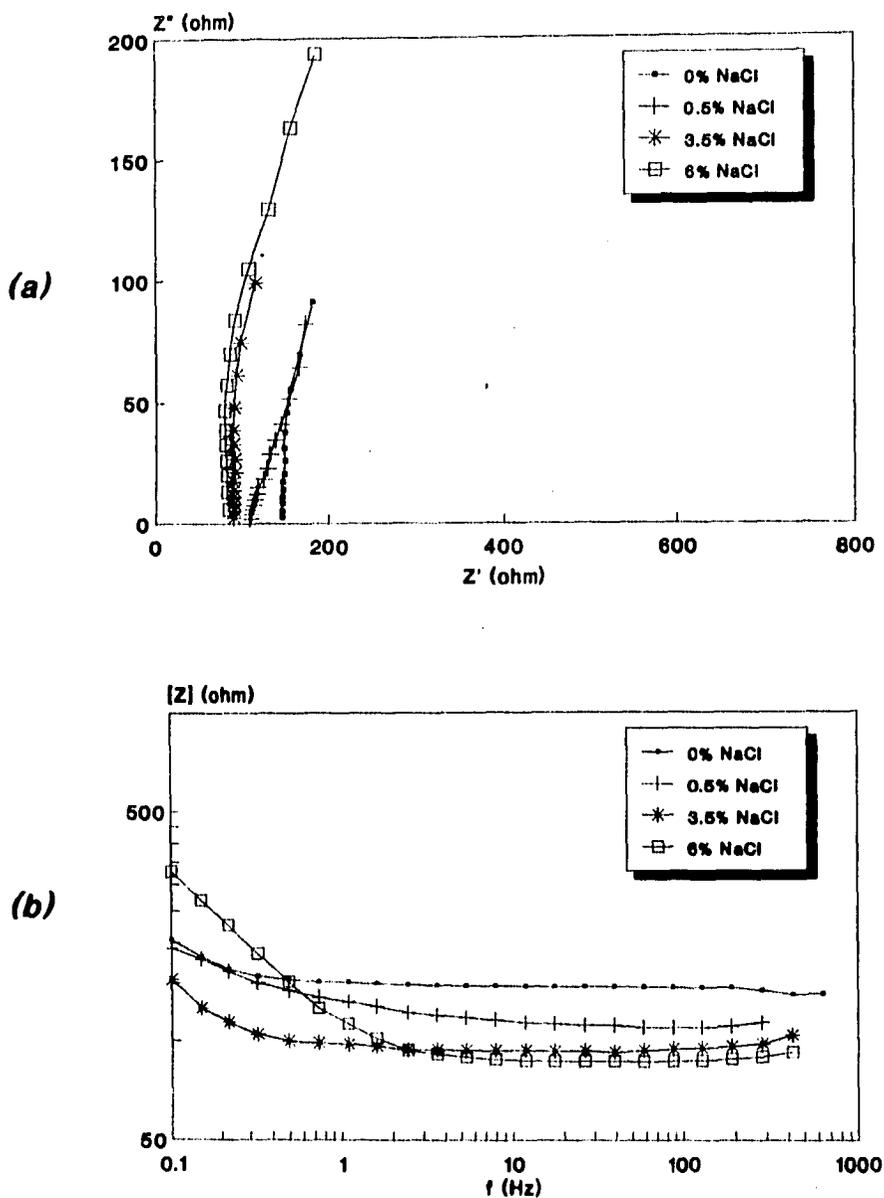


Fig. 5.1.5 Diagramas de a) Nyquist y b) Bode de acero sumergido en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un pH=8.16

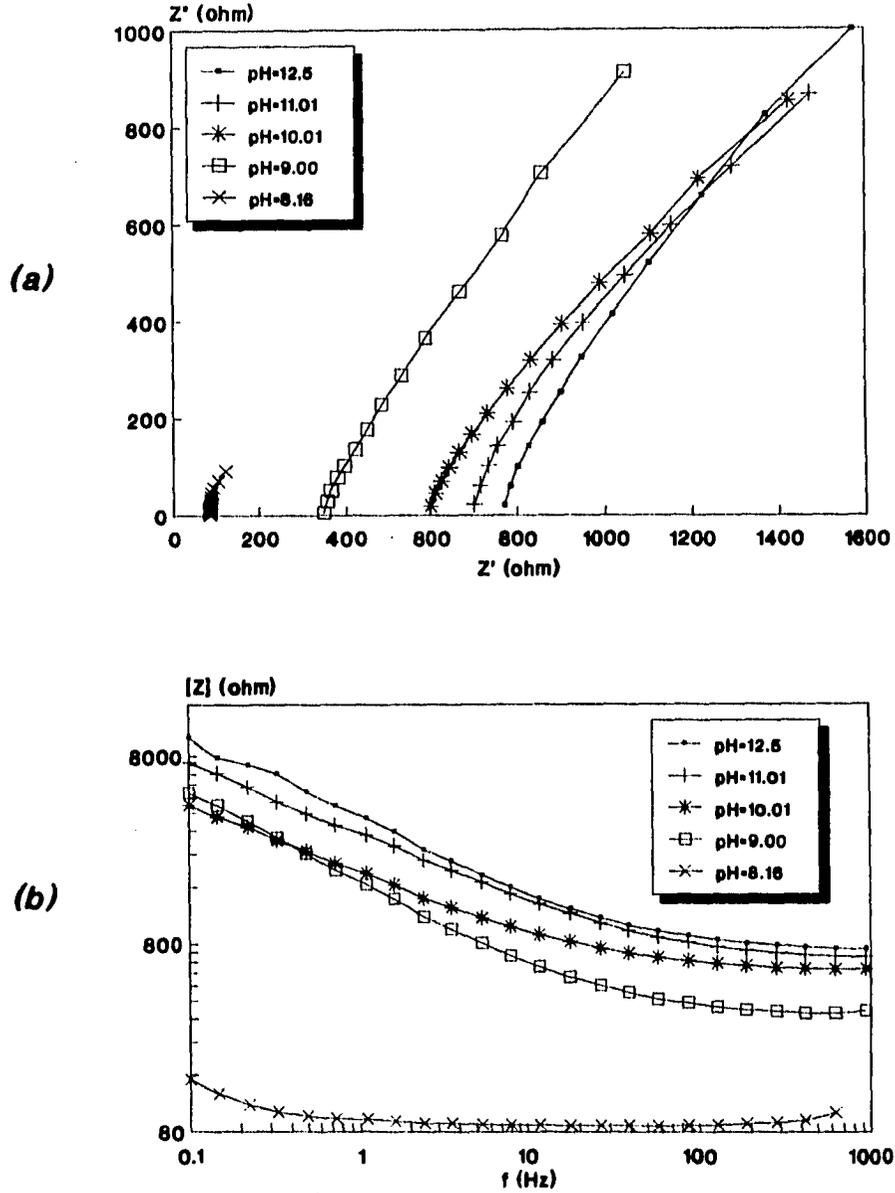


Fig. 5.1.6 Diagramas de a) Nyquist y b) Bode de acero sumergido en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con 0% de NaCl

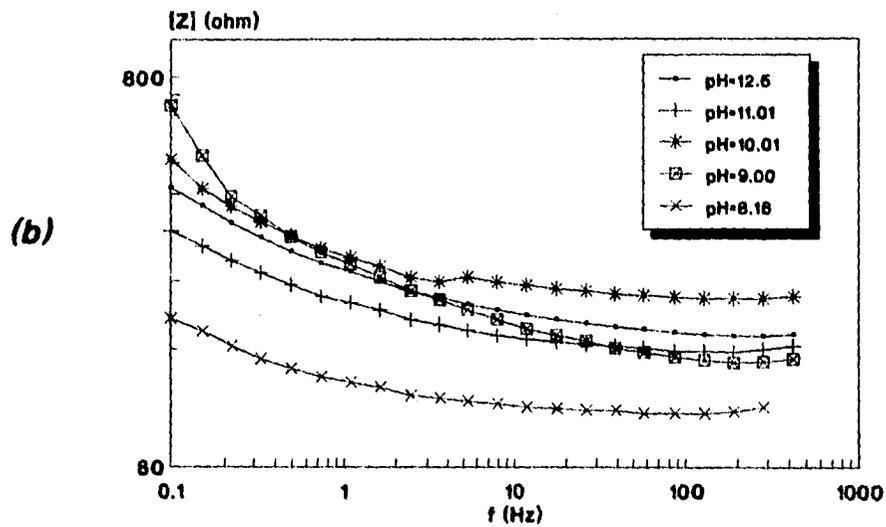
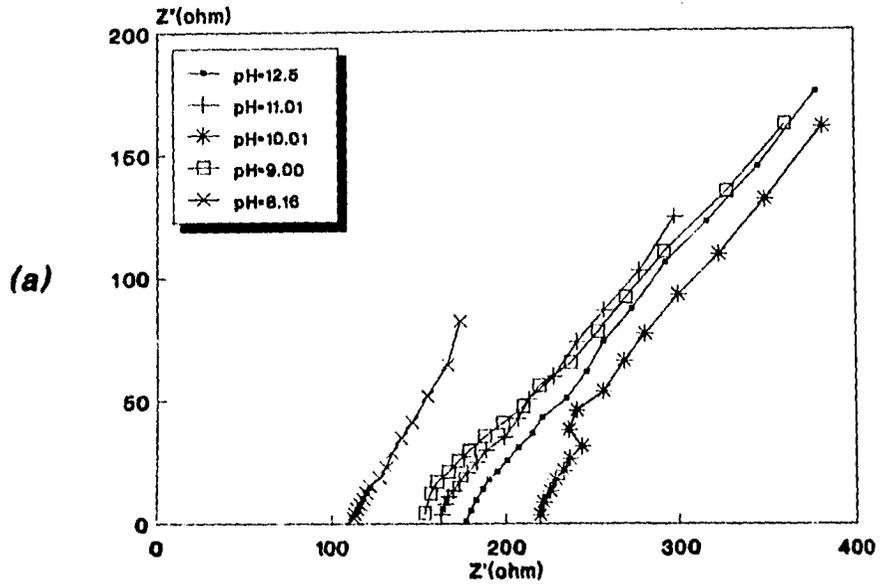


Fig. 5.1.7 Diagramas de a) Nyquist y b) Bode de acero sumergido en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con 0.5% de NaCl

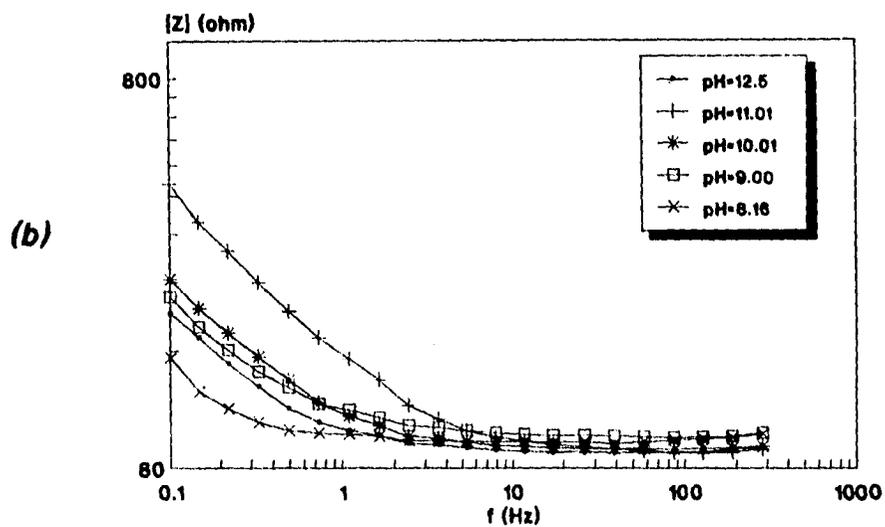
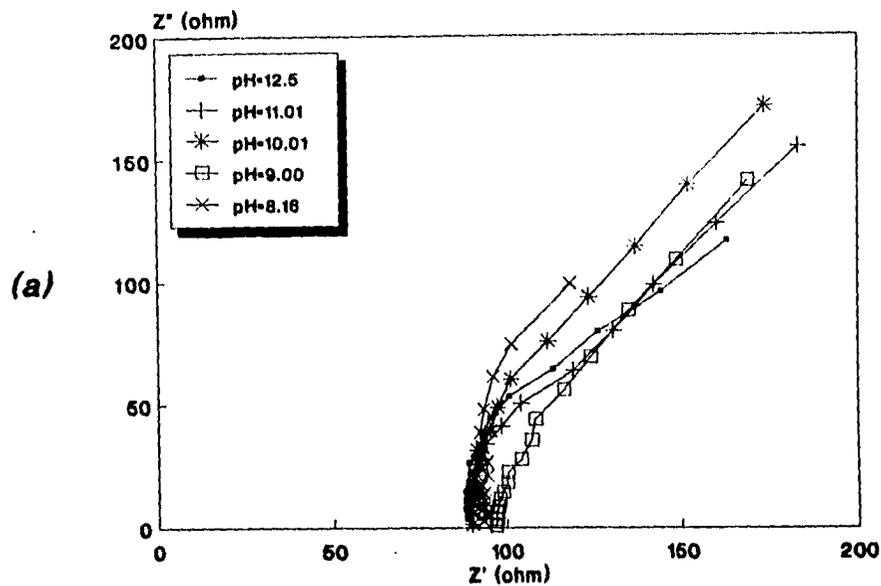


Fig. 5.1.8 Diagramas de a) Nyquist y b) Bode de acero sumergido en una solución de Ca(OH)_2 con 3.5% de NaCl

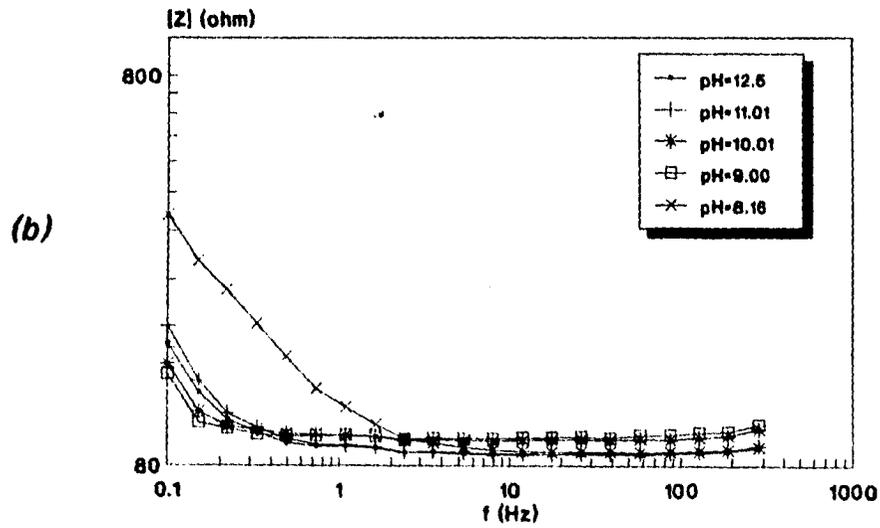
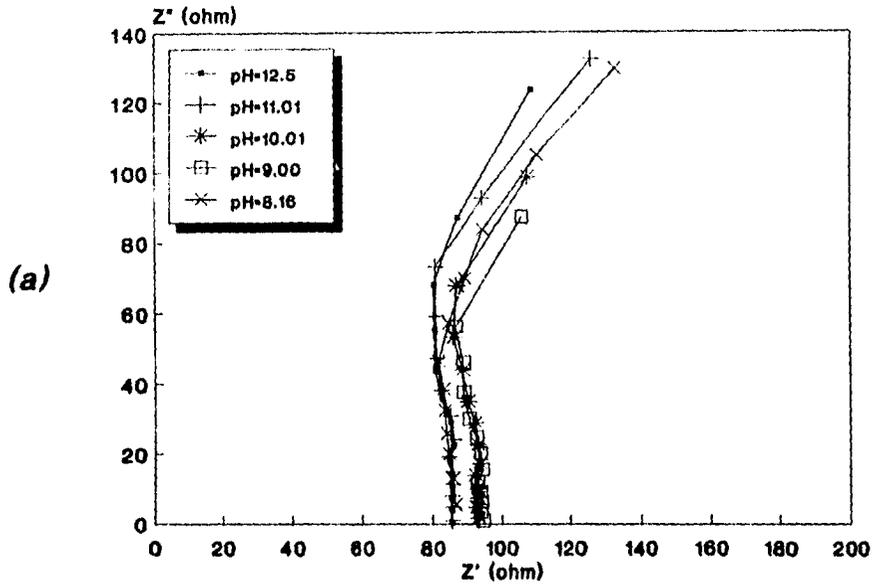


Fig. 5.1.9 Diagramas de a) Nyquist y b) Bode de acero sumergido en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con 6% de NaCl

5.2 Diagramas [Z] vs %NaCl y pH

En esta sección, se presentará inicialmente una gráfica de $\log [Z]$ vs %NaCl en la cual se graficarán las curvas correspondientes para cada pH. Del mismo modo se harán las mismas gráficas sólo que en este caso el eje de las abcisas será el pH y cada curva corresponderá a cada contenido de NaCl.

La selección del valor de frecuencia fue hecha con el propósito de presentar los diagramas en todo el rango de frecuencias en intervalos de aproximadamente una década en cada diagrama.

Al final será presentada una gráfica de la variación de potencial con respecto al pH para cada contenido de NaCl.

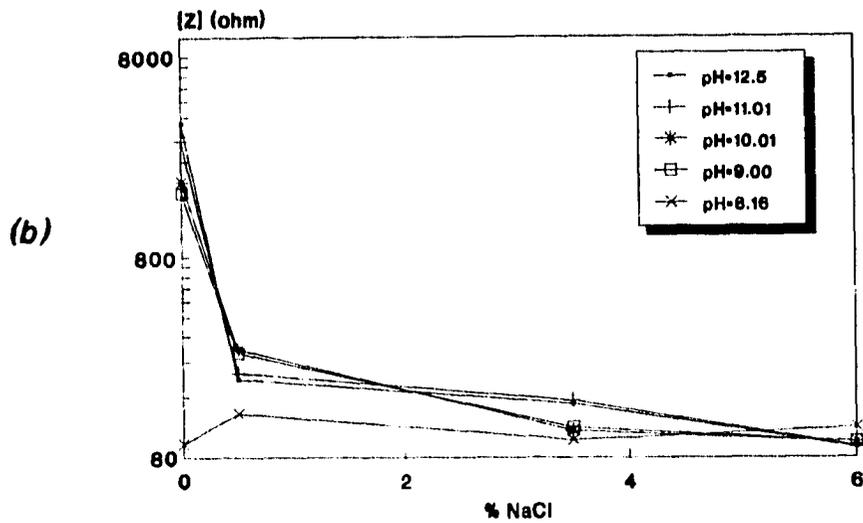
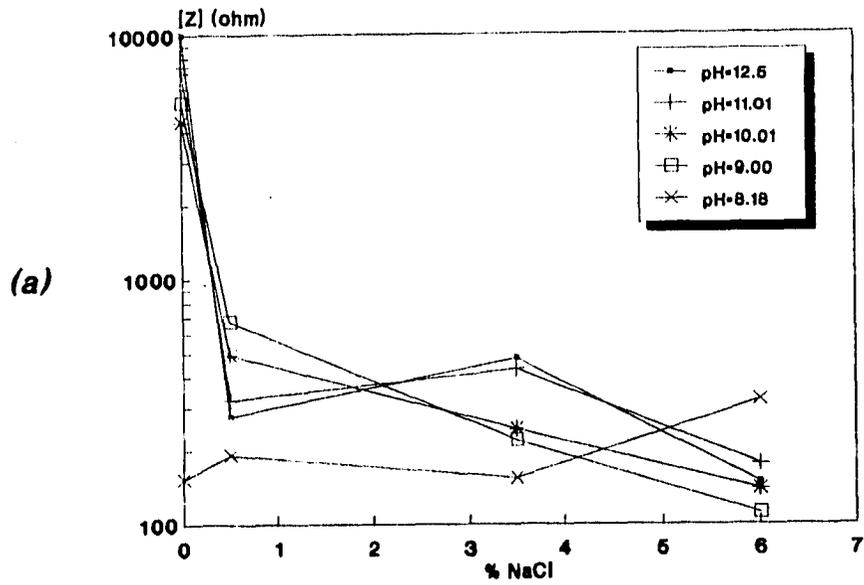


Fig. 5.2.1 Respuesta de impedancia de acero sumergido en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una frecuencia de (a) 0.1 y (b) 1.09Hz

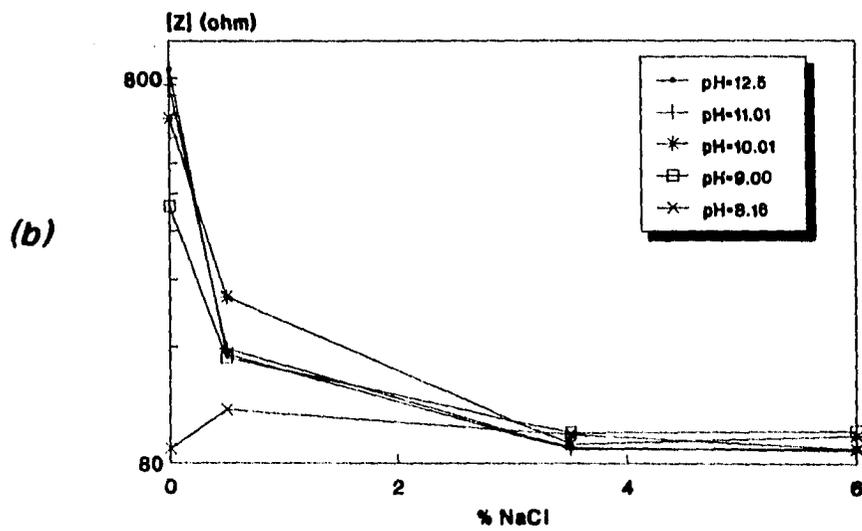
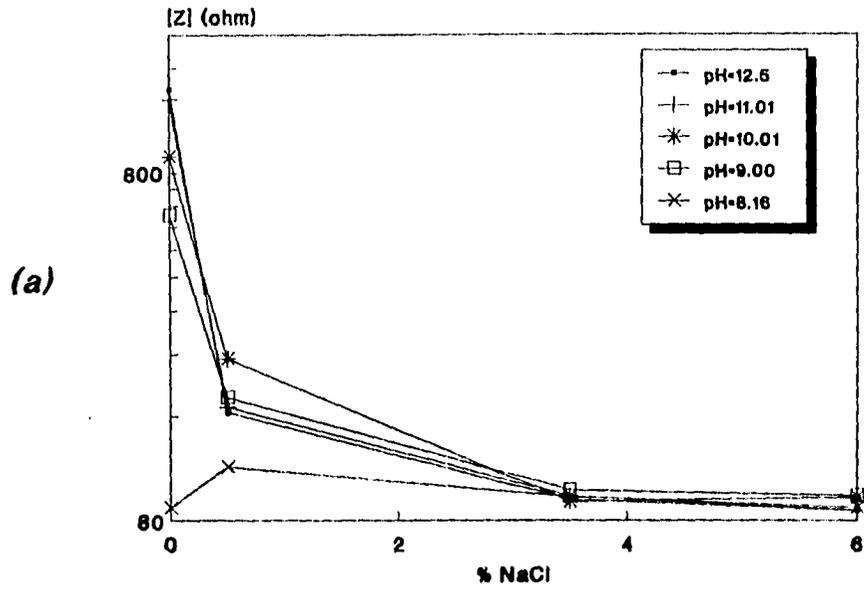


Fig. 5.2.2 Respuesta de impedancia de acero sumergido en Ca(OH)_2 a una frecuencia de a) 11.6 Hz y b) 128 Hz

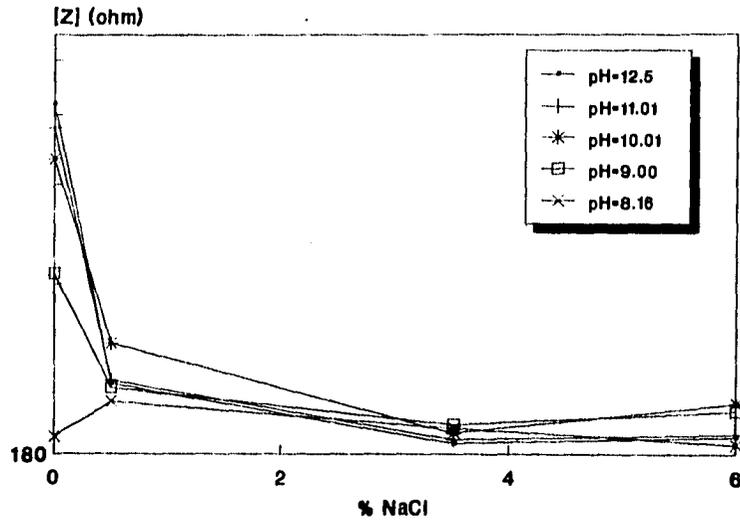


Fig 5.2.3 Respuesta de Impedancia de acero sumergido en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una frecuencia de 1380 Hz

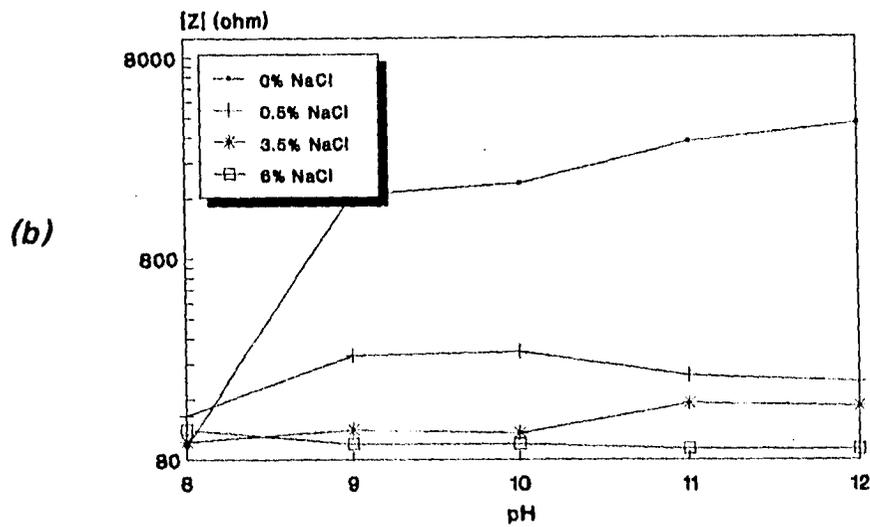
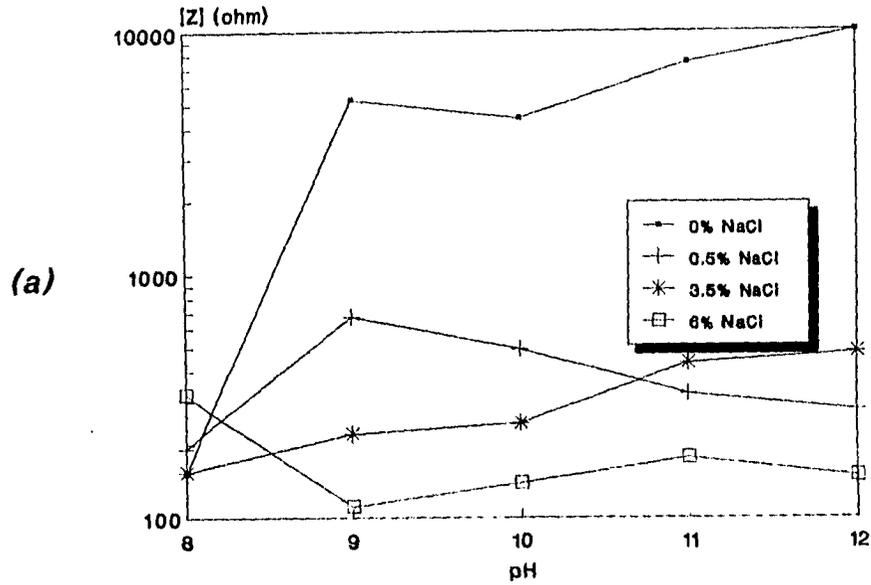


Fig. 5.2.4 Respuesta de impedancia de acero sumergido en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una frecuencia de a) 0.1Hz y b) 1.09Hz

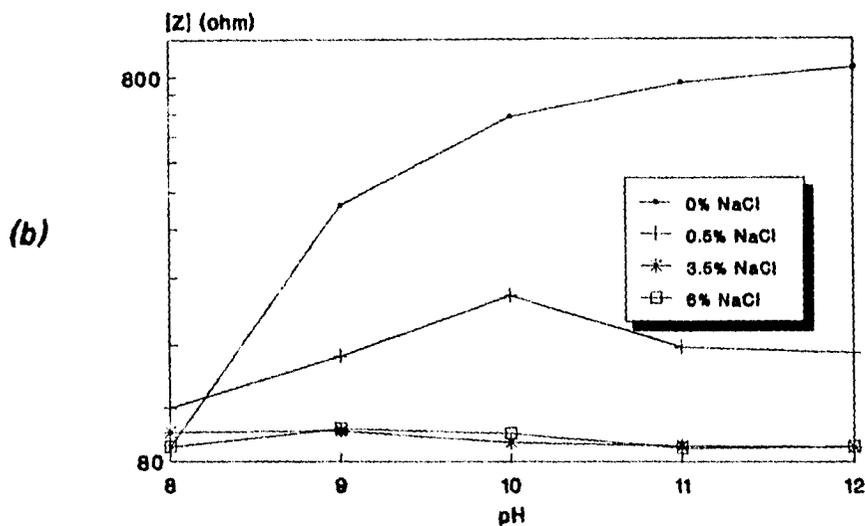
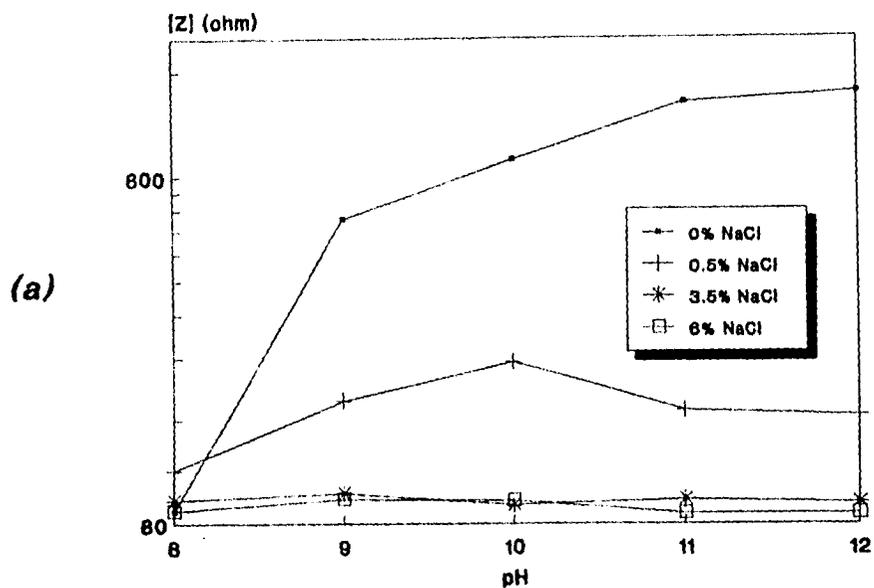


Fig. 5.2.5 Respuesta de impedancia de acero sumergido en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una frecuencia de a) 11.9 Hz y b) 128 Hz

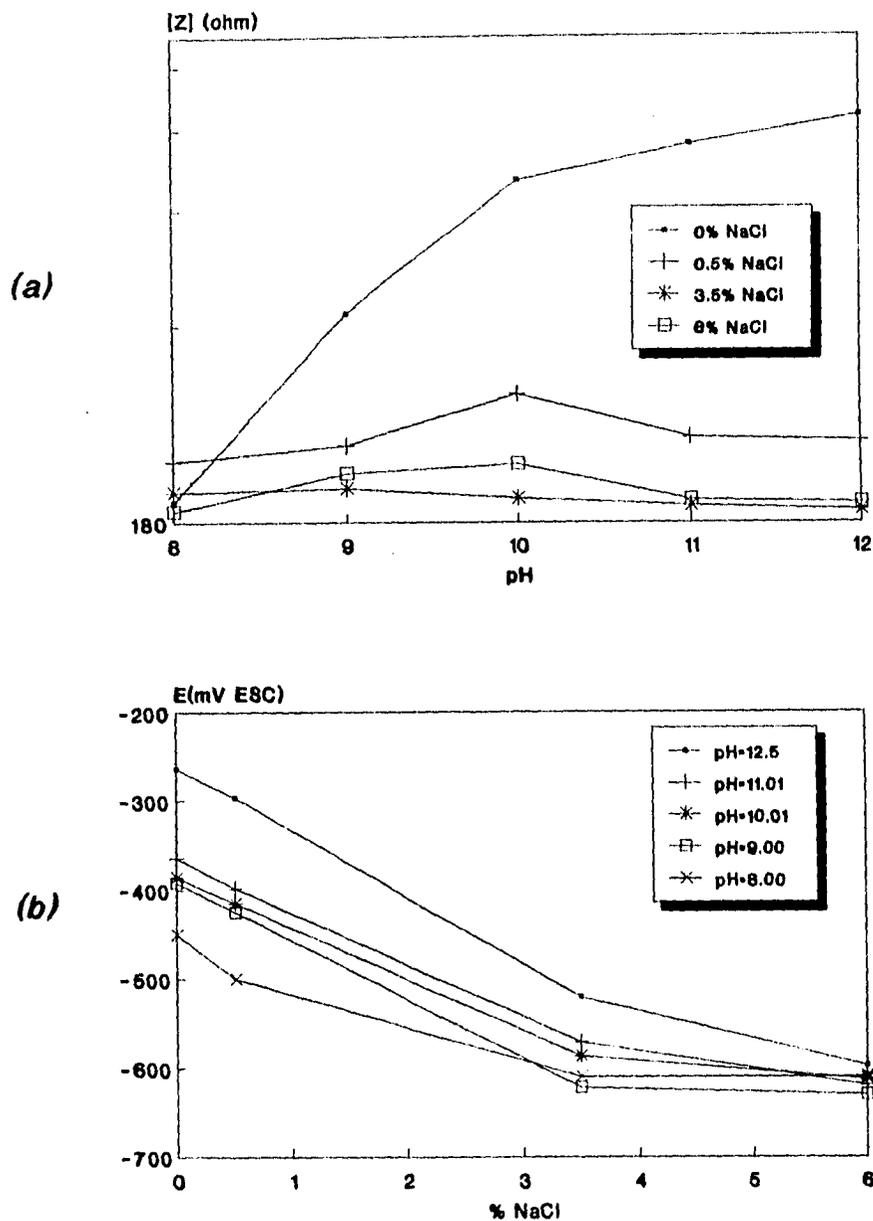


Fig. 5.2.6 a) Respuesta de impedancia a 1380 Hz y b) Potenciales de corrosión

5.3 Valores del circuito equivalente

La gran cantidad de software existente actualmente hace que la estimación de valores de los circuitos eléctricos equivalentes sea un ejercicio de rutina. A primera vista se podría pensar que el mejor ajuste entre los datos obtenidos por impedancia, y los datos calculados por medio del circuito equivalente, es la mejor representación para la explicación de los mecanismos de corrosión. Sin embargo, no se puede afirmar que sólo existe un único circuito equivalente para un cierto sistema.

Silverman [30] muestra un claro ejemplo de lo anterior, en donde dos diferentes circuitos equivalentes presentan prácticamente la misma tendencia, en donde sólo existen diferencias muy pequeñas entre uno y otro.

Debido a lo anterior, los circuitos equivalentes propuestos para modelar el sistema en estudio, que tal vez no ofrezcan el mejor ajuste, se las tratará de dar un significado físico a cada uno de los parámetros involucrados, y analizar el efecto de los cloruros y la carbonatación en estos.

El circuito equivalente resultante, el cual se discutirá más adelante, corresponde a un circuito conocido como de Randles (fig. 3.6.2.a). Los parámetros involucrados en este circuito son presentados en la tabla 5.3.1.

Tabla 5.3.1. Valores de los parámetros involucrados en el circuito equivalente

%NaCl	pH			
	12	11	10	9
0	752.4	681.07	582.2	337.8
0.5	154.42	159.49	217.1	148.21
3.5	86.47	86.91	89.44	96.61

a) Resistencia de la solución y/o capa de productos de corrosión, R_s (ohm).

%NaCl	pH			
	12	11	10	9
0	48825	34627.6	38961.2	24132.2
0.5	2305.3	1572.4	2231.9	1152.8
3.5	2676.3	2569.8	663.25	455.1

b) Resistencia a la transferencia de carga, R_t (ohm).

%NaCl	pH			
	12	11	10	9
0	1.2	2.407	0.75	0.81
0.5	41.65	20.99	16.7	10.02
3.5	61.82	51.6	70.04	-

c) Capacidad de la doble capa, C_{dl} (μF).

Nota. A condiciones de pH=8 y contenidos de NaCl de 6%, los datos eran demasiado dispersos debido al ambiente tan agresivo, por lo que se decidió no reportar esos datos.

CAPÍTULO 6

ANÁLISIS DE RESULTADOS

A partir de los resultados presentados en las diferentes secciones del capítulo anterior se podrá hacer el análisis del efecto del pH y los iones cloruro en el comportamiento del acero en un medio que simula al concreto.

6.1 Diagramas de Nyquist y Bode.

Como ya se había mencionado anteriormente, los diagramas de Nyquist no son tan sensibles para seguir el comportamiento de los parámetros involucrados, por lo que esta sección se ocupará en los otros diagramas. A pesar de lo anterior, en los diagramas de Nyquist presentados en la sección 5.1, se puede seguir el comportamiento del elemento R_s que corresponde a la intersección del semicírculo en el eje de Z_{real} . La magnitud de este elemento disminuye de una manera muy considerable con la adición de iones cloruro, en cambio cuando el pH disminuye, la variación de R_s es poco significativa, mostrando la misma tendencia a disminuir.

Además, la forma de este tipo de diagramas proporciona información acerca de los mecanismos de corrosión del sistema. El principal problema radica en el hecho de que ni aún las más bajas frecuencias nos permiten obtener un diagrama completo de impedancia.

Los resultados obtenidos presentan una tendencia a formar un semicírculo; sin embargo, esto no se puede concluir de una manera absoluta, ya que también

se pueden presentar fenómenos de difusión que el equipo no alcanzó a detectar, por lo que en el presente trabajo se supone la formación de un semicírculo. Esta suposición se hace tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- La varilla es sumergida en la solución de Ca(OH)_2 inmediatamente después de haber sido pulida. Esto provoca que el espesor de la capa pasiva recién formada sea muy pequeño, por lo que los fenómenos de difusión no toman un papel importante en la cinética de la reacción.
- Además de lo anterior, no hay que perder de vista que el medio que simula al concreto se trata de una solución, en la cual los iones se mueven más fácilmente y por lo tanto la difusión no juega un papel importante.

En cambio, en el caso del concreto los fenómenos de difusión toman un papel de suma importancia en los mecanismos de corrosión, ya que cuando el concreto es fabricado, la varilla de acero adquiere una capa pasiva de un espesor considerable en un medio que está formado por una red de poros en donde los iones se mueven con mayor dificultad que una solución. Por lo que se deben tomar en cuenta todos los parámetros relacionados con la difusión de las especies iónicas.

En los diagramas de Bode (sección 5.1) se pueden observar perfectamente las regiones capacitivas y resistivas; en el presente estudio se encontró que la respuesta de impedancia del acero está comprendida por una región resistiva, correspondientes a altas frecuencias, y una región capacitiva a bajas frecuencias, para cualquier contenido de NaCl y valor de pH.

Como ya se había mencionado en el marco teórico, la ley de Ohm puede ser escrita de la forma:

$$E = I \times Z$$

o bien

$$I = E / Z$$

es decir, la impedancia es inversamente proporcional a la intensidad de corriente. En un diagrama de Bode es muy fácil observar el comportamiento de $[Z]$, la cual disminuye, a un cierto valor de frecuencia, encada aumento de la concentración de NaCl, al igual que en cada disminución del pH. Esto nos indica que la intensidad de corriente (proporcional a la velocidad de corrosión) aumenta proporcionalmente al contenido de NaCl e inversamente al valor de pH.

Actualmente se ha hecho muy común hacer mediciones de impedancia a un cierto valor de frecuencia y evitamos de esta forma, hacer un diagrama completo de impedancia, disminuyendo tiempo y dinero. En este estudio se intenta explicar este tipo de diagramas y así poder utilizarlos como una herramienta más en el estudio de sistemas electroquímicos.

En la sección 5.2, correspondiente a este tipo de diagramas, se observa perfectamente el efecto de los cloruros, ya que el valor de impedancia, $[Z]$, disminuye de una manera drástica con tan sólo una pequeña adición de cloruros, permaneciendo más o menos constante a mayores contenidos de NaCl. También se observa muy claramente que el pH no tiene un efecto considerable, ya que los valores de impedancia no son prácticamente afectados cuando el pH disminuye.

En la última sección de estos diagramas, se vuelve a hacer patente lo dicho anteriormente, el efecto del pH es prácticamente nulo en comparación con el efecto de los cloruros, ya que tan sólo basta una pequeña adición de cloruros para disminuir a la impedancia de una manera drástica.

En este punto vale la pena hacer una observación muy importante, la información obtenida con los diagramas de Nyquist en todo el rango de frecuencias es un poco tediosa de analizar ya que en una primera etapa se analizó el efecto del pH, y en la siguiente etapa, el efecto del contenido de Cl^- . En cambio, con los diagramas de impedancia a un valor de frecuencia se obtuvo en un sólo gráfico, la misma información que la obtenida por los todos diagramas de

Nyquist; y tal vez el detalle más importante, es que se utilizó solamente una medida de impedancia a un valor de frecuencia para cada sistema sin la necesidad de hacer todo un barrido de frecuencias, logrando así que la técnica de EIS reúna más ventajas a nivel práctico como una técnica ágil y económica.

Otra ventaja adicional se refiere al hecho de que para procesos sencillos controlados por transferencia de carga se puede evaluar el valor de R_s y R_t con tan sólo dos mediciones de impedancia y el efecto de algunos parámetros en su comportamiento.

Para procesos más complicados, se puede detectar el efecto de ciertos parámetros en cada uno de los mecanismos de corrosión (transferencia de carga, difusión, especies adsorbidas, etc.) por medio de los diagramas utilizados en la sección anterior.

6.2 Simulación de los datos experimentales.

Al llevar a cabo la simulación se encontró que el circuito equivalente en términos del código de descripción del circuito (CDC) propone un R(RC) para cualquier valor de pH y contenido de NaCl en la solución, el cual corresponde a un modelo conocido como de Randles donde la equivalencia física y eléctrica se muestra en la figura 6.2.1.

Este circuito consta de 3 elementos eléctricos principales que consisten de R_s que representa la resistencia del electrolito y/o la caída óhmica entre el electrodo de referencia y el de trabajo. Dicho elemento está conectado en serie con el resistor R_t y con el capacitor C_{dl} , los cuales están conectados en paralelo, representando así al proceso de corrosión.

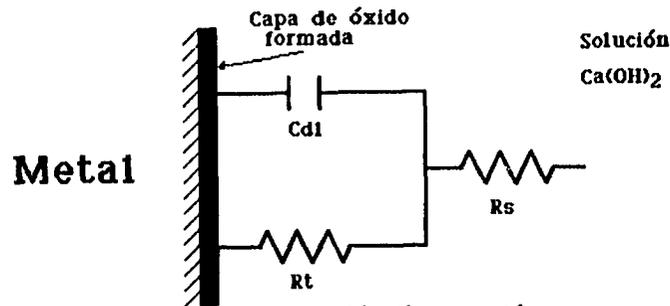


Fig. 6.2.1 Representación física y eléctrica del circuito R(RC)

El valor de la resistencia R_s disminuye en cada aumento de concentración de iones Cl^- (ver gráfica 6.2.1), al igual que conforme el pH disminuye, lo cual físicamente se explica por medio de la destrucción de la capa pasiva formada debido al ataque realizado por los iones cloruro en la superficie.

La disminución del pH hace que la capa pasiva sea menos estable o definitivamente no se forme, lo cual hace que la magnitud de R_s disminuya conforme el pH también disminuye. El efecto del pH no es tan marcado como en el caso de los cloruros, ya que el cambio de R_s a cada valor de pH no es muy grande y se mantiene en los mismos ordenes de magnitud.

En todos los casos anteriores, el valor de R_s tiende a un valor constante de aproximadamente 90 ohms, indicando que las condiciones del medio son altamente agresivas. Con tan sólo una pequeña adición de cloruros al sistema, el valor de R_s se acerca mucho a este valor.

Sin embargo, como se había ya mencionado, el espesor de la capa pasiva puede ser tan pequeño que no afecte demasiado el proceso de corrosión. El fenómeno que seguramente afecta de una manera definitiva se puede explicar por medio de la teoría de la conductividad electrolítica que asume que la

conductividad de un electrólito aumenta conforme la concentración del electrólito se incrementa, debido simplemente al aumento de iones presentes. Los iones Cl^- agregados al sistema, debido a su tamaño y a su conductividad iónica hacen que la solución tenga una mayor conductividad (menor resistividad). Por lo que una simple medida de conductividad en el concreto podría prevenirnos sobre la presencia de cloruros en el concreto.

El efecto de los cloruros en la corrosión del acero es muy drástico ya que basta una pequeña adición de cloruros al sistema para que el valor de R_s disminuya en varios ordenes de magnitud.

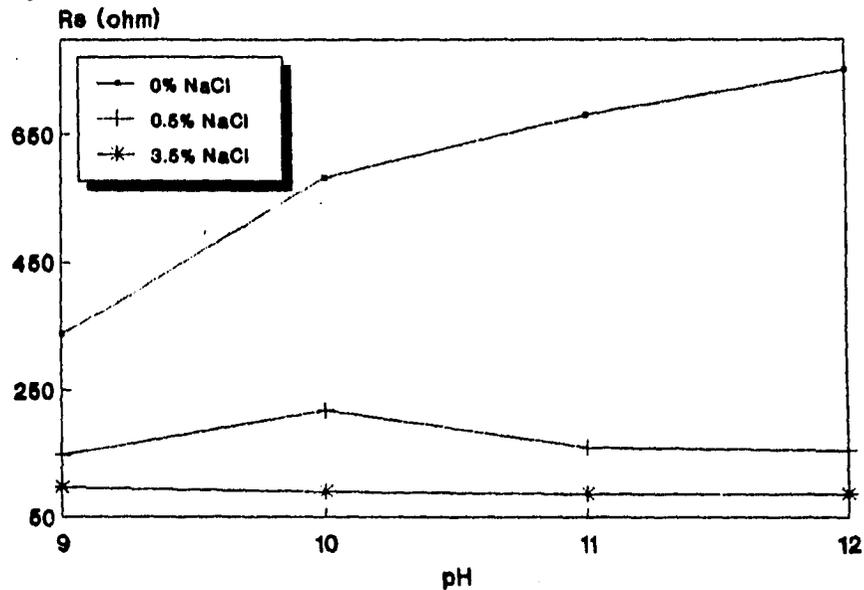
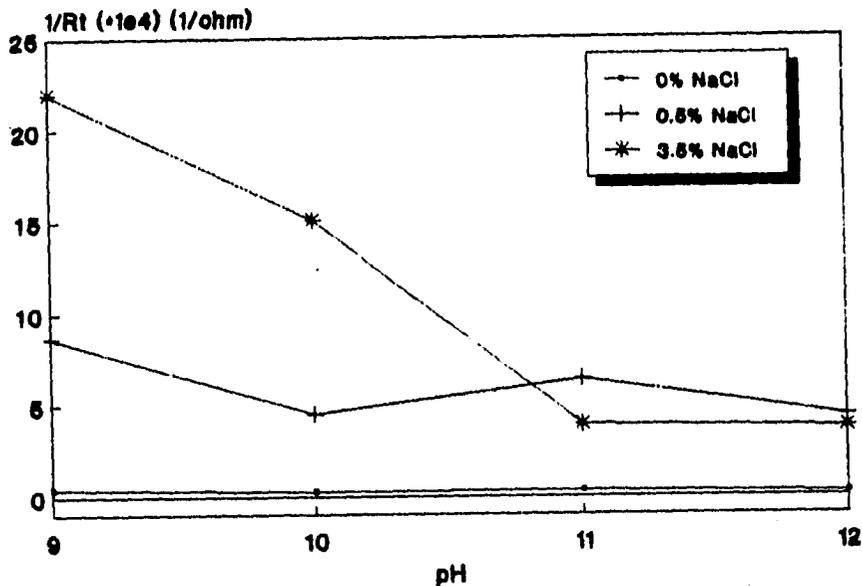


Fig. 6.2.1 Resistencia a la solución

El parámetro R_t es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión en la estructura según la teoría de Stern-Geary, el cual corresponde al diámetro del semicírculo en un diagrama de Nyquist.

El elemento R_t se comporta de manera parecida a R_s , sólo que el inverso de R_t es proporcional a la velocidad de corrosión, por esta razón es preferible presentar la gráfica 6.2.2 de esta forma.

La magnitud de R_t disminuye para cada aumento de la concentración de iones cloruro al igual que conforme disminuye el valor de pH. Lo que nos indica que la velocidad de corrosión aumenta conforme la concentración de cloruros también lo hace, y además en cada disminución de pH. El efecto de los cloruros sigue siendo drástico, ya que con tan sólo una pequeña adición de cloruros, el valor de R_t disminuye en algunos ordenes de magnitud, que ocasiona un aumento en la velocidad de corrosión de la misma proporción.



6.2.2 Resistencia a la transf. de carga

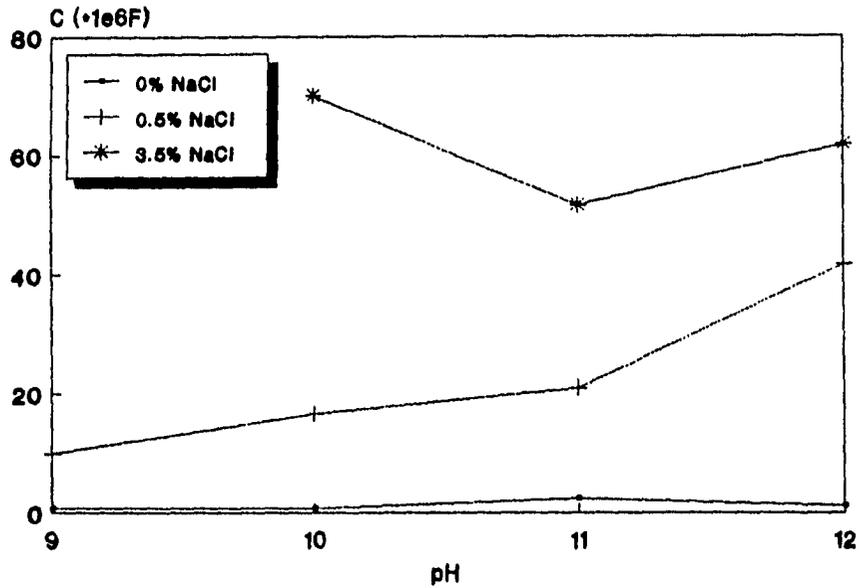
El parámetro C_{dl} representa a un capacitor de placas paralelas el cual intenta simular la doble capa, el cual esta representado por la ecuación correspondiente al elemento eléctrico, en el cual:

$$C = q / V = K E_o A / d$$

donde K y E_o son constantes físicas y A/d es la relación geométrica que permite explicar los cambios de magnitud de C_{dl} . La magnitud de C_{dl} aumenta en cada

aumento de la concentración de NaCl, teniendo cambios muy poco significativos con respecto al cambio en el valor del pH (ver gráfica 6.2.3).

Esto puede ser explicado físicamente de la siguiente forma: al inicio, el acero se encuentra protegido por una capa pasiva, pero la adición de cloruros al sistema destruye localmente a esta capa, aumentando así el área de corrosión activa original, permitiendo que la velocidad de corrosión sea mayor, tendiendo así a un aumento en la magnitud de C_{dl} . Este fenómeno se puede representar por la figura 3.5.5.1.



6.2.3 Capacitancia de la doble capa

6.3 Potenciales de Corrosión.

La mayoría de los potenciales en todos los experimentos, señalan una factibilidad a la corrosión al tener un potencial de superficie referido el ESC más negativo que 350 mV [5] (figura 5.2.6b). Esta técnica de medición (termodinámica) no tiene la sensibilidad para la detección de corrosión por picaduras (o microscópica) que se esperaría en la estructura metálica por los iones cloruro en solución. Hay que tener en cuenta que estos potenciales fueron medidos en una solución que simula al concreto, y la factibilidad para que se produzca corrosión, al igual que los potenciales, pueden ser muy diferentes para el caso de acero en concreto, aunque sigan la misma tendencia.

Esto nos indica que los iones cloruro tienen un efecto muy agresivo en la corrosión del acero, ya que los potenciales de corrosión se vuelven mucho más negativos con tan sólo una pequeña adición de iones cloruro. La mayoría de ellos nos indican una gran factibilidad a la corrosión del acero, ya sea generalizada o microscópica.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

1. El diagrama de Nyquist del sistema estudiado presenta semicírculos a cualquier contenido de NaCl y valor de pH, el cual podría ser característico de un proceso de transferencia de carga.
2. El circuito equivalente que representa al sistema a cualquier contenido de NaCl y valor de pH, corresponde a un modelo conocido como Randles, el cual sostiene 3 elementos principales: R_s (Resistencia del electrolito), R_t (Resistencia a la transferencia de carga) y C_{dl} (Capacidad de la doble capa).
3. Los iones cloruro son sumamente agresivos en pequeñas proporciones, teniendo un efecto aun mayor conforme aumenta su concentración; que en combinación con el fenómeno de carbonatación, hacen que este último no tenga grandes efectos en la corrosión del acero.
4. El efecto de los iones cloruro se manifiesta en el hecho de que R_t disminuye al aumentar la concentración de NaCl, lo cual provoca un aumento en la velocidad de corrosión.
5. Los diagramas de impedancia a un valor fijo de frecuencia son una herramienta muy útil en el seguimiento de este tipo de sistemas, ya que aportan información de gran utilidad acerca del efecto de los parámetros involucrados en el proceso.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

1. Andrade C., "Corrosión localizada del acero en contacto con concreto", rev. Iber. Corros. y Prot., Vol XV, (1984).
2. Andrade C. and V. Costelo, "Practical measurement of the AC Impedance of Steel bars Embedded in Concrete by means of a Spectrum Analyser (Fast Fourier Transform)", Br. Corrosion J., Vol. 19, p. 98-100 (1984).
3. Andrade C. y J.A. González, "Comportamiento del acero galvanizado en el concreto armado", Rev. Iber. Corros. y Prot., Vol. XV, p. 35-41 (1984).
4. Bala Srinivasan P., C. Marikkannu, S. Ramu, and K. Balakrishnan, "Corrosion of maraging steels in chloride solutions", Br. Corrosion J., Vol. 29, p. 132-135 (1994).
5. Boah J.K., S.K. Somuah, and P. LeBlanc, "Electrochemical Behavior of Steel in Saturated Calcium Hydroxide Solution Containing Cl^- , SO_4^{2-} , and CO_3^{2-} ions" Corrosion Sci., Vol. 46, p.153-158 (1990).
6. Castañeda L.H., "Estudio del proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto mediante la técnica de impedancia electroquímica", Tesis UNAM, Fac. de Química, (1994).
7. Dehghanian C. and Carl E. Locke, "Electrochemical Behavior of Steel in Concrete as a result of Chloride Diffusion into concrete: Part 2", Corrosion Sci., Vol. 38, p. 494-499 (1982).
8. Gancedo J.R., C. Alonso, C. Andrade, and M. García, Technical Note: "AES Study of the Passive Layer Formed on Iron in Saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Solutions", Corrosion Sci., Vol. 45, p. 976-977 (1989).

9. González J.A., C. Andrade y M.L. Escudero, "Corrosión de las armaduras por carbonatación del hormigón", Rev. Iber. Corros. y Prot., Vol. XV, p. 11-19 (1984).
10. Gowers K.R., S.G.Millard, J.S.Gill and R.P.Gill, "Programmable linear polarisation meter for determination of corrosion rate of reinforcement in concrete structures", Br. Corrosion J., Vol. 29, p.25-32 (1994).
11. Hachani L., C. Fiaud, E. Triki, and A. Raharinaivo, "Characterisation of Steel/concrete interface by electrochemical impedance spectroscopy", Br.Corrosion J, Vol.29,p. 122-127(1994).
12. Hladky K., L.M. Callow and J.L. Dawson, "Corrosion rates from Impedance Measurements: An Introduction", Br. Corrosion J., Vol. 15, p. 20-25 (1980).
13. Hope B.B. and Alan K. Ip, "Corrosion and electrical Impedance in Concrete", Cement and Concrete R., Vol. 15, p.525-534 (1985).
14. John D.G., P.C. Searson and J.L. Dawson, "Use of AC Impedance Technique in Studies on Steel in Concrete in Immersed Conditions", Bri Corrosion J., Vol. 16, p. 102-106 (1981).
15. Kendig M. and F. Mansfeld, "Corrosion Rates From Impedance Measurements: An Improved Approach for Rapid Automatic Analysis", Corrosion Sci., Vol. 39, p. 466-467 (1983).
16. Loto C.A. and E.T. Odumbo, "Electrochemical Potential Monitoring of Corrosion and Coating Protection of Mild Steel Reinforcement in Concrete", Corrosion Sci., Vol. 45, p. 553-557 (1989).
17. Lu H.H. and D.J. Duquette, "The Effect of Dissolved Chlorine on the Pitting Behavior of 304L Stainless Steel in a 0.5 N NaCl Solution", Corrosion Sci., Vol. 46, p. 994-1000 (1990).
18. Macdonald D.D., "Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy", Corrosion Sci., Vol 46, p.229-242 (1990).

19. Mansfeld F., "Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies", *Corrosion Sci.*, Vol. 36, p. 301-307 (1981).
20. Mansfeld F., Technical Note: "Concerning of Display of Impedance Data", *Corrosion Sci.*, Vol. 44, p.558-559 (1988).
21. Marco J.F., J.R. Gancedo, W. Meisel, P. Griesbach, and P. Gütllich, Technical Note: "Study of the Cl⁻ Induced Breakdown of the Passive Layer on Steel", *Corrosion Sci.*, Vol. 47, p. 498-500 (1991).
22. Murray J.N., P.J. Moran and E. Gileadi, "Utilization of the Specific Pseudocapacitance for Determination of the Area of Corroding Steel Surfaces", *Corrosion Sci.*, Vol. 44, p. 533-537 (1988).
23. Nishimura R., Michio Araki, and Kiyokatsu Kudo, "Breakdown of Passive Film on Iron", *Corrosion Sci.*, Vol. 40, p.465-470 (1984).
24. Roberge P.R., E. Halliop, and V.S. Sastri, "Corrosion of mild Steel Using Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Analysis", *Corrosion Sci.*, Vol. 48, p. 447-454 (1992).
25. Roberge P.R. and V.S. Sastri, "Evaluation of corrosion inhibition with new electrochemical impedance spectroscopy analysis technique", *Br. Corrosion J.*, Vol. 29, p. 38-41 (1994).
26. Roberge P.R. and V.S. Sastri, "On-Line Corrosion Monitoring with Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Corrosion Sci.*, Vol. 50, p.744-754 (1994).
27. Sagoe-Crentsil K.K., F.P. Glasser, and J.T. Irvine, "Electrochemical characteristic of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy", *Br. Corrosion J.*, Vol.27 p. 113-118 (1992).
28. Sagües A.A., Technical Note: "Equivalent Circuits Representing the Impedance of a Corroding Interface", *Corrosion Sci.*, Vol. 44, p.555-557 (1988).

29. Sagües A.A., "Critical Issues in Electrochemical Corrosion Measurement Techniques for Steel in Concrete", Paper No. 141, CORROSION/91, N.A.C.E., Cincinnati, Ohio, (1991).
30. Silverman D.C., Technical Note: "On Ambiguities in Modeling Electrochemical Impedance Spectra Using Circuit Analogues", Corrosion Sci., Vol. 47, p. 87-89 (1991).
31. Standard practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, A.S.T.M. g 106-89, Philadelphia, Pa., A.S.T.M. (1989).
32. Thompson N.G., K.M. Lawson, and J.A. Beavers, "Monitoring Cathodically Protected Steel in Concrete Structures with Electrochemical Impedance Techniques", Corrosion Sci., Vol. 44, p.581-588 (1988).
33. Videm K. and A.M. Koren, "Corrosion, Passivity, and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO_3^- , CO_2 , and Cl^- ", Corrosion Sci., Vol. 49, p. 746-754 (1993).
34. Vrabie J.B. and B.E. Wilde, "Electrical-Potential Requirements for cathodic protection of Steel in Simulated Concrete Environments", Corrosion Sci., Vol. 36, p. 18-23 (1980).
35. Yonezawa T., V. Ashworth, and R.P.M. Procter, "Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete", Corrosion Sci., Vol. 44, p. 489-499 (1988).