



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008



Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre

CONCENTRACIÓN DE OXIGENO DISUELTO EN EL SISTEMA ACERO CONCRETO Y SU DETERMINACIÓN POR CURVAS POTENCIODINÁMICAS

C.P. Barrios Durstewitz¹, N. Lerma Sicairos², F. Almeraya Calderón², R.E. Núñez Jáquez¹, J.H. Castorena González¹, J.L. Almaral Sánchez¹, R. Corral Higuera², C. Gaona Tiburcio², J.A. Calderón Guillén¹.

¹ Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente Poseidón y Prol. Ángel Flores, Col. Las Fuentes, CP 81223, Los Mochis, Sin..

² Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C. Departamento de Física de Materiales. Chihuahua, Chih. México

RESUMEN

El proceso de corrosión del acero en este medio es de naturaleza electroquímica. La reacción catódica resulta ser la reducción del O₂ disuelto en el agua que se encuentra atrapada en la red de poros del concreto. El objetivo de este trabajo es determinar por medio de la técnica electroquímica de curvas de polarización el efecto de la difusión del oxígeno en la velocidad de corrosión del refuerzo en concreto con diferentes relaciones agua-cemento inmersos en agua. Se elaboraron 8 probetas de concreto. Estas se expusieron a diferentes medios, como son: medio ambiente del laboratorio, agua destilada saturada con aire, solución al 5% de NaCl saturada con aire. Al estar expuestas en cada medio se obtuvieron las curvas de polarización. Los resultados obtenidos muestran que existe un incremento de la velocidad de corrosión en las muestras con relaciones agua cemento de 0.65 y expuestas a una alta concentración de oxígeno en comparación con los especímenes con una relación agua cemento de 0.45.

Palabras clave: Concreto, Corrosión, Difusión oxígeno, polarización.

ABSTRACT

The corrosion process of steel is electrochemical nature. The cathodic reaction in this process is reduction of O₂ dissolved in pore water. The objective of this work is to determine by electrochemical technique of polarization curves the dissolved oxygen concentration and the effect on corrosion rate in the steel reinforcement with different water-cement ratio. For this study was made 8 concrete specimens of reinforced concrete with two w/c ratio (0.45 and 0.65) and exposed to different media (laboratory environment, immersed in distilled water, distilled water saturated with air and 5% NaCl solution water). The potentiodynamic polarization curves were obtained in the experimentation time. The results show that the specimens 0.65 w/c ratio and exposed to high oxygen concentration present a high corrosion rate in comparison with specimens with 0.45 w/c ratio.

Key words: Concrete, Corrosion, Diffusion Oxygen, Polarization.



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008



**Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre**

1. INTRODUCCION

La corrosión del acero en concreto es considerado uno de los problemas mas importantes para la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado como puentes, túneles, muelles, etc. La preservación de la infraestructura es de vital importancia económica y social, puesto que brinda servicio y seguridad para el desarrollo de las sociedades. La corrosión del acero en concreto tiene consecuencias que afectan la duración de las estructuras. Cuando las condiciones de servicio cambian y el concreto se altera, o a través de él penetran sustancias agresivas como iones cloro, se desencadena un proceso de corrosión del acero de refuerzo [1], el cual es un proceso de naturaleza electroquímica, ver figura 1, donde la reacción catódica resulta ser la reducción del O_2 (1) disuelto en el agua que se encuentra atrapada en la red de poros.



Y en contraparte la reacción de oxidación es la disolución del Fe (2)



En el caso de que existan presentes en el medio cloruros, el Fe^{2+} se combina con Cl^- para formar un cloruro de hierro, el cual posteriormente al interaccionar con iones hidroxilo, forma un óxido de hierro hidratado que es el característico herrumbre color rojizo. Este óxido ocupa un volumen mucho mayor que el acero, lo que trae como consecuencia un incremento de esfuerzos internos que con el tiempo producen que el recubrimiento de concreto se fracture o se desprenda agudizando aun mas el problema de deterioro de la estructura al acelerar el proceso de corrosión, ya que el refuerzo queda expuesto al medio ambiente.

En estructuras sumergidas en agua en las cuales el grado de saturación es generalmente alto la velocidad de corrosión del acero de refuerzo es controlada principalmente por la difusión del oxígeno disuelto a través de la capa de concreto [2]. Por lo tanto, el transporte de oxígeno a través de recubrimiento de concreto es una de las diferentes mediciones que deben ser consideradas para el aseguramiento de la calidad del concreto e integridad y durabilidad de las estructuras de concreto reforzado.

Cuando la corrosión del refuerzo es controlada por la difusión del oxígeno, la corriente de corrosión, i_{corr} , puede ser estimada por la siguiente expresión (3), la cual se deriva a partir de la primera ley de Fick [3].

$$i_{corr} = i_L = nFD_{O_2} \left(\frac{C_{O_2}}{\delta} \right) \quad (3)$$

Donde i_L es la corriente limite (A/cm^2), n es el numero de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday (96500 C/mol), D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno en el grueso de la solución (cm^2/s), C_{O_2} es la concentración de oxígeno en la solución (mol/cm^3) y δ es la capa limite de difusión (cm). J.A. González y col.[5] reporta una expresión (4) para determinar el valor de la capa limite para una geometría prismática de los especímenes.

$$\delta = \left(\frac{A_r t}{A_c} \right) \quad (4)$$

Chihuahua; Chih. México Del 12 al 14 de Noviembre

Donde A_r es el área de refuerzo expuesta en cm^2 , t es el espesor de recubrimiento de concreto en cm y A_c es la superficie de concreto expuesta al medio en cm^2 .

En base a lo anterior el objetivo de este trabajo es determinar por medio de la técnica electroquímica de curvas de polarización el efecto de la difusión del oxígeno en la velocidad de corrosión del refuerzo embebido en concreto con dos relaciones agua cemento de 0.45 y 0.65

2. METODOLOGIA

Se elaboraron 6 probetas de concreto armado con una sección de 13 cm x 16 cm y con espesores de recubrimiento de 1.5, 2.0 y 3.0 cm. utilizando dos relaciones agua cemento 0.45 y 0.65, con una $f'_c = 300 \text{ kg/cm}^2$ y $f'_c = 150 \text{ kg/cm}^2$ respectivamente (figura 2a), las cuales se mantuvieron inmersas en un medio acuoso durante la etapa de curado de 28 días. El acero de refuerzo empleado fue acero al carbono 1018 (varilla) de 3/8", $f_y = 4200 \text{ kg/cm}^2$, en el cual se tuvo una área de exposición de 29.9 cm^2 . recubriéndose los extremos con un material epóxico.

Para la realización de las curvas de polarización se utilizó el potenciostato ACM Autotafel. Con los siguientes parámetros: un barrido de potencial de -1400 mV a 300 mV a partir del potencial de corrosión, y con una velocidad de barrido de 60 mV/min [5]. El electrodo de referencia empleado fue un electrodo de Cu/CuSO_4 saturado (ver figura 2b).

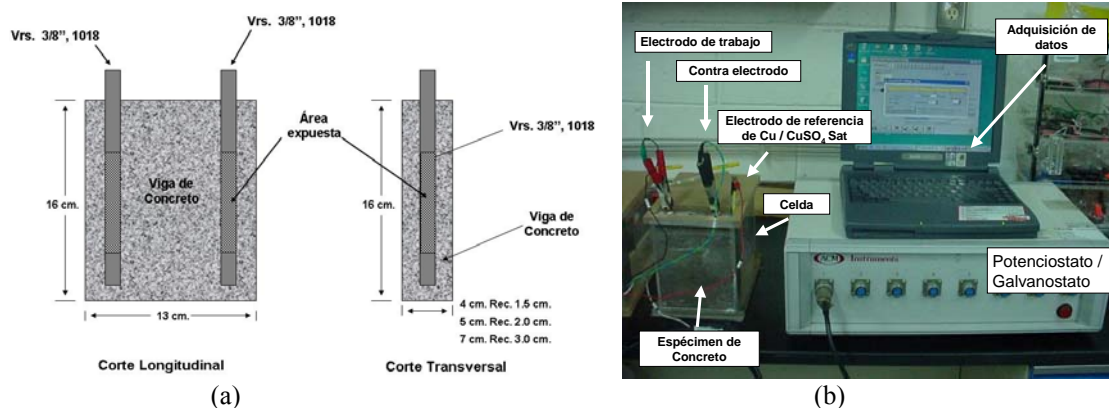


Figura 2 (a) Probetas de concreto y (b) arreglo experimental.

Como electrodo de trabajo y contra-electrodo se utilizaron las varillas embebidas en el concreto. Inicialmente las probetas se expusieron al ambiente del laboratorio y se determino sus potenciales de corrosión y se obtuvieron las curvas de polarización con la finalidad de determinar el estado inicial del sistema acero concreto. A continuación se sumergieron en agua potable durante un periodo de 1 semana y se midieron los potenciales y se obtuvieron las curvas de polarización. El siguiente paso consistió en sumergir las probetas en una solución de NaCl al 5% en peso y aplicar una corriente de 5 mA/cm^2 durante 15 horas con la finalidad de acelerar el proceso de corrosión y generar el ingreso de cloruros en el concreto [6], al termino de la prueba acelerada nuevamente se determinaron las curvas de polarización pero sumergiendo las probetas en una solución de NaCl al 5% saturada con aire. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente del laboratorio ($\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre

3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos de las curvas de polarización se muestran en las figuras 3 a 5. En las figuras de 3a y 3b corresponden a los especímenes con relación agua-cemento de 0.45 y 0,65 respectivamente, expuestos al ambiente del laboratorio y se aprecia que la rama catódica que el paso que controla la reacción catódica es la difusión del O₂ disuelto en la red de poros del concreto, ya que al incrementarse, en el sentido negativo la polarización el valor de la corriente tiende a un valor constante. Para el caso de los especímenes expuestos en agua destilada saturada con aire, figuras 4^a y 4b, nuevamente se aprecia un comportamiento de control de difusión del oxígeno en la rama catódica, pero los valores de potencial de corrosión tienden a ser mas negativos, en el rango de -300 a -400 mV vs Cu/CuSO₄ sat, debido a que la red de poros se encuentra saturada con el agua del medio. Para el caso de las graficas dela figura 5, las cuales se determinaron después de la prueba de corrosión acelerada, se aprecia que hubo un corrimiento de la curva en el eje de la corriente a valores mas grandes y los potenciales de corrosión se presentaron en valores de alrededor de -500 a -800 mV con respecto al electrodo de Cu/CuSO₄ sat.

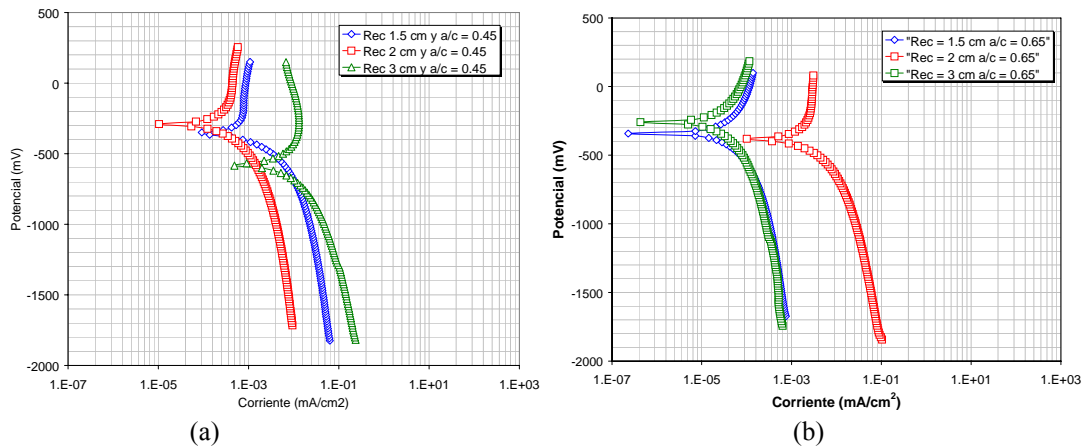


Figura 3. Curvas para las probetas con a/c = 0.45 (a) y 0.65 (b) expuestas al ambiente de laboratorio .

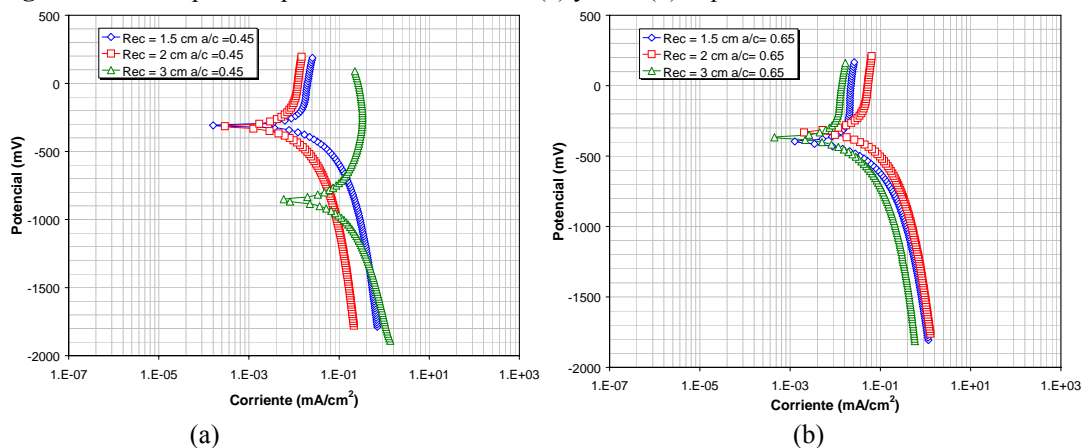


Figura 4. Curvas para las probetas con a/c = 0.45 (a) y 0.65 (b) expuestas en agua destilada.

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre

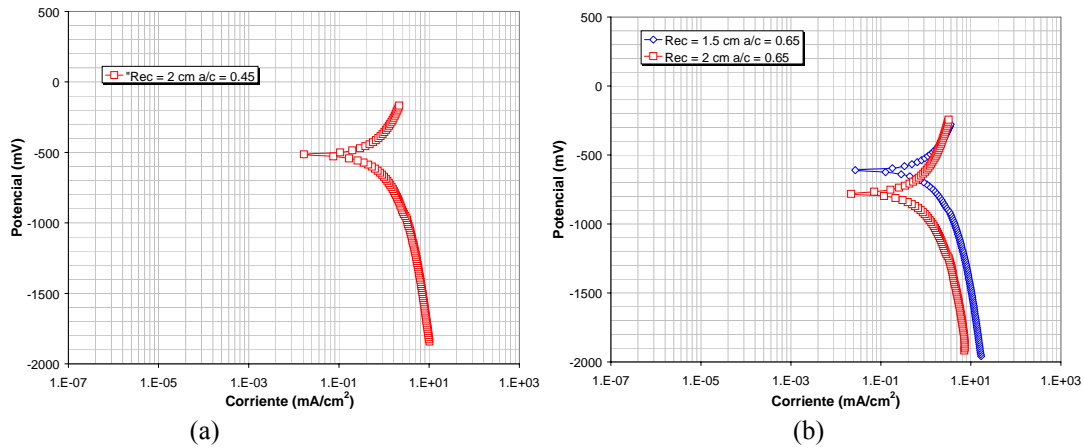


Figura. 5. Curvas para las probetas con $a/c = 0.45$ (a) y 0.65 (b) después de prueba acelerada de corrosión, en solución de NaCl al 5%.

De las graficas de curvas de polarización se obtuvo la corriente de corrosión (i_{corr}), los cuales resultan ser iguales a los valores de corriente limite debido a que el sistema se encuentra bajo control por difusión del oxígeno (tabla 1), Por medio de la ecuaciones (3) y (4) se determino la concentración de oxígeno disuelto. Y los coeficientes de difusión del oxígeno disuelto (D_{O_2}) se obtuvieron del trabajo publicado por Ngala V.T. y col [7], donde se reportan D_{O_2} para diferentes relaciones agua-cemento, ver figura 6.

Tabla 1 Corriente de corrosión, $i_{corr} = i_L$, (mA/cm^2)

Espesor (cm)	δ (cm)	Ambiente Laboratorio (T=25 °C, HR = 35%)		Inmerso en agua		*Inmerso en solución de NaCl 5 %	
		a/c 0.45	a/c 0.65	a/c 0.45	a/c 0.65	a/c 0.45	a/c 0.65
1.5	0.08244	7.08×10^{-4}	3.98×10^{-5}	0.01584	0.01778	0.01778	0.03162
2	0.10381	3.89×10^{-4}	2.51×10^{-3}	8.91×10^{-3}	---	---	0.01778
3	0.14015	7.94×10^{-3}	2.51×10^{-5}	---	0.01	---	---

* Después de prueba acelerada de corrosión por 15 horas.

Chihuahua; Chih. México Del 12 al 14 de Noviembre

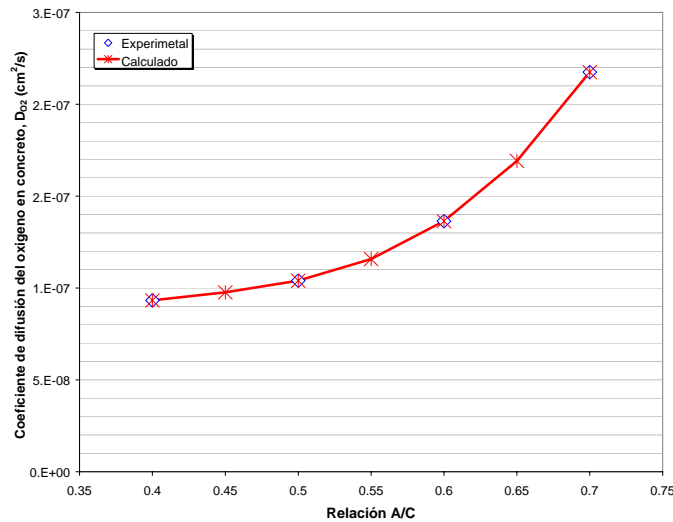


Figura 6. Coeficientes de difusión del oxígeno disuelto en concreto en con respecto a la relación agua-cemento.

En la tabla 2 se muestran los resultados de la concentración de oxígeno disuelto, donde se aprecia que los valores mas bajos de concentración se presentan en el espécimen expuesto al medio ambiente del laboratorio, (1.0721×10^{-5} $umol/cm^3$ para a/c 0.45 y 1.3659×10^{-6} $umol/cm^3$ para a/c 0.65) esto debido a que la cantidad de humedad presente en el concreto es menor. Por otro lado en el espécimen inmerso en agua los valores de concentración de oxígeno disuelto están en el orden de 2.9615×10^{-5} $umol/cm^3$ para la relación a/c de 0.45 y de 2.1956×10^{-5} $umol/cm^3$ para la relación a/c de 0.65, se aprecia un incremento en la concentración de oxígeno. En los especímenes sometidos a la prueba acelerada de corrosión e inmersos en la solución de NaCl la concentración oxígeno es aun mayor que en los dos casos anteriores, 3.8906×10^{-5} $umol/cm^3$ para a/c 0.45 y 3.4097×10^{-5} $umol/cm^3$ para la relación a/c de 0.65. Todos los valores mencionados anteriormente son promedios de los datos calculados de cada uno de los espesores de recubrimiento, ya que no se observa una tendencia a disminuir la concentración conforme se incrementa el espesores de recubrimiento de concreto. Los que si se observa es que en los casos de los especímenes sumergidos en agua y solución de NaCl, en los cuales el medio se encontraba saturada con aire (C_{O_2} medio = 0.253 $umol/cm^3$), los valores de la tabla 2 son menores a este ultimo, ya que los valores de concentración calculados a partir de las ecuaciones (3) y (4), es la concentración que se tiene en la capa limite, en la tabla 1 aparecen los espesores de capa limite los cuales corresponden aproximadamente a un 5 % del espesor de recubrimiento, para un mejor entendimiento de esto ver la figura 7.

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre

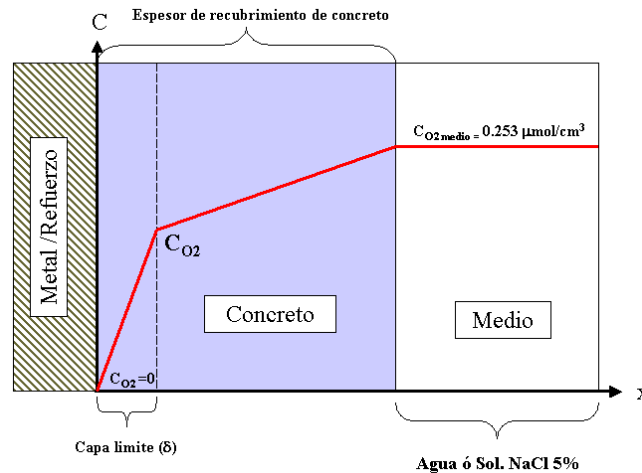


Figura 7. Perfil de concentración de O₂.

En cuanto a la relación agua –cemento la concentración de O₂ fue mayor en la relación 0.45 para los especímenes expuestos al medio ambiente del laboratorio. En los especímenes expuestos en Agua destilada saturada con aire no se apreció una marcada diferencia en las concentraciones entre las relaciones agua -cemento y es el mismo caso para los especímenes inmersos en la solución de NaCl al 5%. Durante el desarrollo de estas pruebas (5 días) la relación agua –cemento no marco una diferencia considerable en la concentración de O₂.

Tabla 2 Concentración de O₂ disuelto, C_{O₂}, (umol/cm³).

Espesor (cm)	Ambiente Laboratorio (T=20-25 °C, HR = 30-40 %)		Inmerso en agua		*Inmerso en solución de NaCl 5 %	
	a/c 0.45	a/c 0.65	a/c 0.45	a/c 0.65	a/c 0.45	a/c 0.65
1.5	1.5489x10 ⁻⁶	5.0261 x10 ⁻⁸	3.4675 x10 ⁻⁵	2.2451 x10 ⁻⁵	3.8906 x10 ⁻⁵	3.9923 x10 ⁻⁵
2	1.0718 x10 ⁻⁶	3.9934 x10 ⁻⁶	2.4554 x10 ⁻⁵	---	---	2.8271 x10 ⁻⁵
3	2.9544 x10 ⁻⁵	5.3911 x10 ⁻⁸	---	2.1462 x10 ⁻⁵	---	---

* Después de prueba acelerada de corrosión por 16 horas.

En la tabla 3 se muestran los valores de velocidad de corrosión para cada uno de los especímenes bajo estudio. Y se aprecia que conforme se incrementa la cantidad de O₂ disuelta en el medio se incremento la velocidad de corrosión. En el medio ambiente del laboratorio se tiene velocidad de corrosión de despreciables a moderadas para ambos casos de relaciones a/c. De los expuestos en agua saturada con aire se tiene velocidades de corrosión elevadas y ligeramente mayores velocidades de corrosión en los inmersos en la solución de NaCl. En estos dos para el recubrimiento de 1.5 cm si se aprecia un valor mayor de la velocidad de corrosión en los especímenes preparados con una relación a/c de 0.65.



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008



Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre

Tabla 3 Velocidad de Corrosión (mm/año).

Espesor (cm)	Ambiente Laboratorio (T=25 °C, HR = 35%)		Inmerso en agua		*Inmerso en solución de NaCl 5 %	
	a/c 0.45	a/c 0.65	a/c 0.45	a/c 0.65	a/c 0.45	a/c 0.65
1.5	0.0082	0.0005	0.1841	0.2066	0.2066	0.3673
2	0.0045	0.0292	0.1035	---	---	0.2066
3	0.0923	0.0003	---	0.1162	---	---

4. CONCLUSIONES

Existe un incremento de la velocidad de corrosión conforme se incrementa la concentración de oxígeno disuelto en la red de poros del concreto.

Las relaciones a/c de 0.45 y 0.65 no presentaron un efecto en la concentración de O₂ disuelto para cada uno de los medios a los que se expusieron los especímenes. Esto debido a que el tiempo de inmersión que tuvieron los especímenes fue de 1 semana.

Los espécimen con un recubrimiento de 1.5 cm e inmersos en agua y la solución de NaCl presentaron una diferencia en la velocidad de corrosión en función de la relación a/c, siendo mayor en la relación a/c de 0.65.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Centro de Investigación en Materiales Avanzados por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. También se agradece al proyecto PROFAPI 2008/017.

5. REFERENCIAS

- [1]. E. Gjorv, O. Vennesland and H.S. El-Busaidy. Materials Performance 12 (1986). pp. 39-44.
- [2]. Huet B., Lhostis V., Santarini G., Feron D. Idrissi H. Corrosion Science 49(2007). pp 1918-1932.
- [3]. Xinying L., Cem. And Conc. Res. 27(1997). pp 293-302.
- [4]. J.A. González, W. López, P. Rodríguez, Corrosion (Houston) 49(12), pp 1004-1010, (1993).
- [5]. ASTM G5-94 "Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements".



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008



Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre

- [6]. Castellote M., Alonso C., Andrade C., Chadbourn G., Cem. and Conc. Res. 31(2001). pp 621-625.
- [7]. Ngala V.T., Page C.L., Parrot L.J., Yu S.W., Cem. and Conc. Res. 25(1995), pp 819-826.