

DESARROLLO DE LA TÉCNICA DE PULSO GALVANOSTÁTICO PARA MEDICIÓN DE CORROSIÓN SOBRE LA INTERFASE CONCRETO-ACERO.

Development of the Technique of Pulse Galvanostatic for Measurement of Corrosion on Interphase Steel - concrete.

RESUMEN

Se presenta el diseño de un prototipo de sistema potenciostático utilizando instrumentación virtual, que implementa la técnica de pulso galvanostático. La técnica consiste en la impresión de un pulso de corriente eléctrica del orden de los microamperios cuya duración es de 10 segundos, mostrando la respuesta en voltaje experimentada por la interfase, con lo que se obtiene información cuantitativa de su estado. Los resultados logrados por la técnica de pulso galvanostático con este prototipo, muestran valores que se confrontaron con los conseguidos mediante técnicas convencionales tales como: Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel.

PALABRAS CLAVES: Instrumentación Virtual, Interface, Pulso Galvanostático, Técnicas electroquímicas.

ABSTRACT

The design of a prototype of system potentiostatic is presented using virtual instrumentation that implements the technique of pulse galvanostatic. The technique consists on the impression of a pulse of electric current of the order of the microamperios whose duration is of 10 seconds, showing the answer in voltage experienced by the interface that in this case, with what quantitative information of its state is obtained. The results achieved by the technique of pulse galvanostatic with this prototype, show values that were confronted with those gotten by means of technical conventional such as: Resistance to the Lineal Polarization (LPR), Spectroscopy of Electrochemical Impedance (EIS) and you curve of polarization Tafel.

KEY WORDS: *Virtual Instrumentation, Interface, Pulse Galvanostatic, electrochemical Techniques.*

MIGUEL ALVAREZ

Estudiante de Física
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia
alcanami@yahoo.es

WILLIAM APERADOR

Físico, *M.Sc*
Profesor escuela de materiales
Universidad del Valle
wiapch@yahoo.es

ORLANDO FERNANDEZ

Ingeniero Electrónico
Joven Investigador
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia
Orlandofe@gmail.com

CESAR ORTIZ

Físico, *M.Sc*
Profesor asistente
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia
cesaroti@tunja.uptc.edu.co

ENRIQUE VERA

Físico, *Ph.D*
Profesor Asociado
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia
evera@tunja.uptc.edu.co

RUBY MEJIA

Química, *Ph.D*
Profesor Titular
Universidad del Valle
rudeguti@yahoo.es

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión de las barras de acero es la principal causa de daño y deterioro prematuro de las estructuras de concreto reforzado. El acero embebido en un concreto de buena calidad es protegido del ambiente atmosférico por la alta alcalinidad de la solución del poro ($\text{pH} > 12.5$) el cual, en la presencia de oxígeno, pasiva el acero. La protección puede perderse debido al ingreso de iones agresivos de cloruros “en ambientes marinos” o a la neutralización de la solución del poro, proceso mejor

conocido como carbonatación. La carbonatación del concreto es el resultado de la reacción de los componentes hidratados del cemento con el CO_2 atmosférico. Como consecuencia de esta reacción, se reduce el pH de la solución del poro del concreto ($\text{pH} \approx 8$), desarrollándose una corrosión uniforme en el acero de refuerzo. [1,2]

La prevención y detección del deterioro de infraestructuras de concreto es uno de los mayores retos. Varias técnicas cuantitativas no destructivas basadas en

métodos electroquímicos para medir la velocidad de corrosión han sido usadas para detectar la corrosión tempranamente.

La técnica de pulso galvanostático se presenta como solución a problemas con la interpretación y cálculo de parámetros electroquímicos, implementada en aplicaciones de campo hacia el año de 1988 en estructuras de concreto reforzado [3].

Para el estudio de la interfase concreto-acero, tomando como antecedentes la formación de macro celdas a causa de la coexistencia de áreas pasivas y activas en la misma barra de acero durante el proceso de corrosión, se propone la celda simple de Randles, modelo de circuito eléctrico equivalente a la celda electroquímica de la interface mencionada, como fundamento de la técnica de pulso galvanostático en la toma de los parámetros electroquímicos, implementada en el prototipo potenciostático que a diferencia de equipos convencionales es manipulado por un software desarrollado en instrumentación virtual en el lenguaje LabVIEW 7.1, flexible a cualquier modificación en aquellas situaciones en las que se requiera experimentar o ajustar los parámetros requeridos por la técnica sin estar limitado a la rigidez del ambiente de trabajo –software- y por la versatilidad y capacidad de una tarjeta potenciostática [1,4].

Los resultados logrados por la técnica de pulso galvanostático con este prototipo, muestran valores de velocidad de corrosión que se confrontara con los conseguidos mediante técnicas convencionales tales como: Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

Se diseñó un tipo de mezcla para su estudio en condiciones ambientales, con el fin de caracterizar electroquímicamente la interfase concreto-acero mediante la técnica de pulso galvanostático implementada en el prototipo de sistema potenciostático utilizando instrumentación virtual confrontando los valores obtenidos con las técnicas convencionales Resistencia a la polarización lineal (LPR), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel realizadas por el equipo de electroquímica GAMRY PC4.

Las características del material utilizado para preparar la mezcla se presenta en la tabla 1.

Material	Propiedad
Cemento	Tipo I, gravedad específica 3.15
Grava	Peso específico: 3
	Absorción: 5.5%
	Peso unitario seco 1,117% kg/m ³
Arena	Peso específico: 2
	Absorción 4.7%
	Modulo de finura: 2.64

Tabla 1. Características del material para preparar la mezcla.

La relación agua-cemento (a/c en peso) fue de 0,4 para obtener un concreto de alto desempeño.

Para la mezcla se elaboraron 3 probetas cilíndricas de concreto simple de 5cm de diámetro y 5 cm de altura para realizar el monitoreo del fenómeno corrosivo de las barras de acero embebidas en ellas (Figura 1.), sumergiéndolas en agua destilada como electrolito.

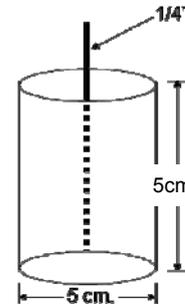


Figura 1. Esquema de las probetas diseñadas para su estudio electroquímico.

La celda electroquímica empleada en este estudio consta de un electrodo de referencia de Ag/ClAg, un contraelectrodo de grafito y un acero de baja carbono como electrodo de trabajo.

2.1 Técnicas electroquímicas empleadas

2.1.1 Pulso galvanostático (Galvapulse). Es una técnica no destructiva de polarización transitoria, trabajada en el dominio del tiempo. Un pulso transitorio de corriente anódica es impreso galvanostáticamente sobre el acero desde un contra electrodo ubicado en el electrolito. La corriente usualmente aplicada es del rango de 100 a 200µA y la durabilidad de este es aproximadamente de 10 segundos. La polarización del acero se da en dirección anódica con respecto al potencial de corrosión del equilibrio del mismo. El cambio medido del potencial electroquímico del metal se observa en el electrodo de referencia como una función de temporal de la polarización [3].

Cuando se aplica una corriente constante I_{app} al sistema, un potencial intermedio óhmico varía y además se presenta una ligera polarización en el acero. Bajo la consideración que un circuito simple Randles describe el comportamiento transitorio del acero, donde el potencial $V(t)$, para un tiempo t puede ser expresado como:

$$V(t) = I_{app} \left[R_p \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{R_p C_{dl}}\right) \right] \right] + R_{\Omega} \quad (1)$$

Donde R_p = resistencia a la polarización
 C_{dl} = capacitancia de la doble capa
 R_{Ω} = Resistencia óhmica

El orden para obtener los valores de R_p , C_{dl} y resistencia óhmica R_{Ω} tienen que ser evaluados con base a los valores experimentales. Dos métodos diferentes, una

linealización y una curva exponencial son propuestos. Para la linealización de la expresión (1) se tiene:

$$\ln(V_{\max} - V(t)) = \ln(I_{app} R_p) - \frac{t}{R_p C_{dl}} \quad (2)$$

Donde V_{\max} es el estado final del valor del potencial alcanzado después de una polarización prolongada. La extrapolación de esta línea para $t=0$, usando el análisis de mínimos cuadrados para regresión lineal, el intercepto corresponde a $\ln(I_{app} * R_p)$ con una pendiente de $1/(R_p * C_{dl})$. El sobrepotencial remanente corresponde a $I_{app} * R_p$ el cual corresponde a la caída de voltaje óhmico. Después de determinar la resistencia a la polarización R_p , por este análisis, la corriente de corrosión I_{corr} puede ser calculada desde la expresión de Stern Geary [3].

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

2.1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Es una técnica en corriente alterna, con la ventaja de cubrir varios órdenes de magnitud en frecuencia (desde MHz hasta μ Hz). Al variar la frecuencia de una onda senoidal de potencial, la corriente circula por la interfase. Haciendo la analogía del circuito eléctrico, el flujo de corriente pasa a través de los diferentes del circuito, que tienen una respuesta en impedancia (Z) y ángulo de fase (ϕ) característicos.

2.1.3 Resistencia a la polarización lineal (LPR). Se realiza una rampa de voltaje a valores cercanos al potencial de reposo, Se elabora una gráfica de la corriente resultante contra el potencial (Figura 2). La corriente de corrosión, I_{corr} , es obtenida de la pendiente de la gráfica por la ecuación (4):

$$\frac{\Delta E_{aplicada}}{\Delta I_{aplicada}} = \left\{ \frac{1}{2.303(I_{corr})} \right\} \left\{ \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \right\} \quad (4)$$

Donde $\Delta E_{aplicada}/\Delta I_{aplicada}$ es igual a la pendiente de la gráfica resistencia de polarización en E_{corr} , tiene unidades de resistencia (ohmios) y es frecuentemente identificada por el símbolo R_p [3]. Reagrupando la ecuación (4) se tiene:

$$I_{corr} = \left\{ \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \right\} \left\{ \frac{\Delta I_{aplicada}}{\Delta E_{aplicada}} \right\} \quad (5)$$

Este es el valor experimental de la corriente de corrosión, uno de los principales parámetros obtenidos por esta técnica; Los valores de β_a y β_c son evaluados de la prueba de polarización llamada de Tafel [3].

2.1.4 Curvas de polarización Tafel. Similar a la anterior, pero la rampa de potencial se realiza entre valores $\pm 300mV$ del potencial de reposo, la grafica se realiza voltaje vs. Logaritmo de corriente, es esta por métodos matemáticos se llega a las pendientes de Tafel (anódica y catódica), con las cuales se puede hallar la velocidad de corrosión de un material [3].

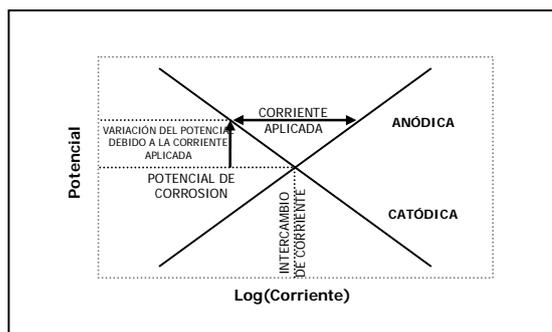


Figura 2. Relación entre el potencial y la corriente aplicada externamente a una celda electroquímica.

La corriente de corrosión puede ser relacionada directamente con la rata de corrosión a través de la siguiente ecuación (6):

$$Rata\ de\ Corrosión\ [mpy] = 0.13(I_{corr}) \left(\frac{W_e}{\rho} \right) \quad (7)$$

Donde W_e es el equivalente electroquímico del peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica, ρ es la densidad del material de prueba en g/cm^3 , y 0.13 es una constante que incluye la constante de Faraday y el factor de conversión necesario para dar la rata de corrosión en milímetros por año (mpy), cuando I_{corr} es expresada en $\mu A/m^2$ [3].

2.2 Descripción del sistema potencioestático. La tarjeta potencioestatica es el corazón del sistema, ya que mediante ella se aplican las distintas rutinas de polarización a la celda electroquímica y se mide la respuesta en corriente del sistema [1]. Las rutinas de polarización que oscilan entre los $\pm 10mV$ y $\pm 20mV$, son colocadas con la tarjeta DAQ, por medio de una salida de voltaje analógico, esta es tomada por el amplificador U1 conectado en forma de amplificador inversor, los transistores configurados en push-pull dan ganancia de corriente a la señal que pasa por un juego de seis resistencias de precisión de valores de 10Ω , 100Ω , $1k\Omega$, $10k\Omega$, $100k\Omega$ y $1M\Omega$, sobre las cuales se miden niveles de corriente que van del orden de los nA hasta mA, mediante la caída de voltaje sobre estas, medida con el amplificador de instrumentación INA116P, la realimentación de voltaje presente sobre el electrodo de referencia, se hace mediante U2 en configuración de seguidor de voltaje para evitar casi por completo la circulación de corriente por este electrodo, la corriente al encontrar una alta impedancia en el electrodo de referencia, pasa por el electrolito hasta el electrodo de trabajo, generando reacciones asociadas a la corrosión. El juego de resistencias es comandado mediante seis microreles accionados por las salidas digitales de la DAQ. Las señales recolectadas son: la caída de voltaje que genera la corriente que circula por la resistencia R_x (V_i),

el potencial sobre el electrodo de referencia (V_{ER}) y el voltaje aplicado a todo el sistema (V_A).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis electroquímico utilizando el equipo de impedancia GAMRY PC4. Para el análisis electroquímico de la interfase concreto-acero, se utilizó el equipo de espectroscopia de impedancia GAMRY PC4, mostrado en la figura 3., permite la obtención de los parámetros de corrosión por las técnicas resistencia a la polarización lineal (LPR), Curvas de Polarización Tafel, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).



Figura 3. Equipo de impedancia electroquímica GAMRY PC4.

Con la técnica de polarización (LPR), se obtuvo el valor correspondiente a la resistencia de polarización de la interfase concreto-acero expuesta a concentraciones CO_2 en condiciones ambientales a partir de la pendiente expuesta en la curva de la figura 4., cuyo resultado corresponde a 2,700K Ω y Reemplazando este valor en la ecuación (3) y tomando 25mV como valor de β correspondiente a concretos se tiene que I_{corr} corresponde a 2,068 μA .

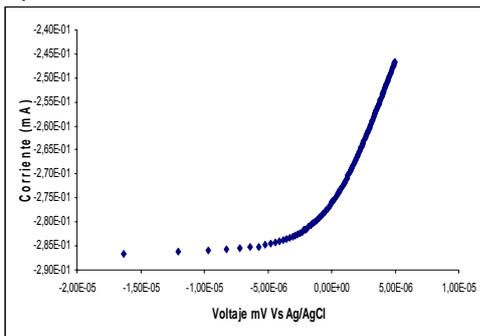


Figura 4. Curva de la resistencia a la polarizacion de la interfase concreto-acero en solución de agua destilada.

Viendo el comportamiento casi lineal se ve que el equilibrio eléctrico en la interfase es fácilmente comparable a la polarizacion que proporciona el equipo GAMRY PC4, de modo que la perturbación eléctrica que se hace al sistema oscila alrededor de los valores del potencial inicial, conservando la integridad de la interfase concreto-acero.

Las curvas de polarización Tafel (figura 5.) permitieron calcular los valores del comportamiento electroquímico

presentes en las zonas anódicas y catódicas, las cuales se usaron para calcular la resistencia a la polarización y la corriente de corrosión propia de la interfase concreto-acero estudiada, haciendo uso de la ecuaciones (5) se obtienen los resultados de dichos parámetros.

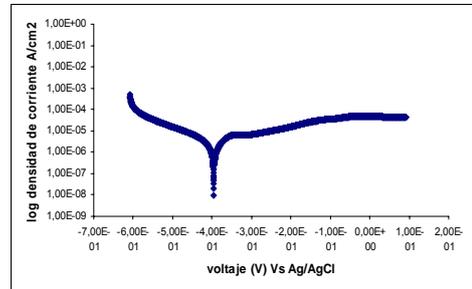


Figura 5. Curvas de polarizacion Tafel de la interfase concreto-acero en solución de agua destilada.

Utilizando la ecuación (7), se muestra que la velocidad de corrosión es 2,824mpy, tomando un peso equivalente de 27,92 y densidad 7,87gr/cm³, ajustado al acero utilizado como refuerzo.

Por otra parte, la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS cuyo objetivo es calcular la resistencia a la polarización en términos de migración iónica procedente de la solución hacia el metal, muestra los parámetros electroquímicos tabulados en la tabla 2.

Rp (ohm)	I _{corr} (μA)	V _{corr} (mpy)
558	4,659	0,170

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos por la técnica EIS.

Gráficamente se muestra el comportamiento electroquímico es decir el elemento capacitivo y resistivo de la interfase por esta técnica en la figura 6.

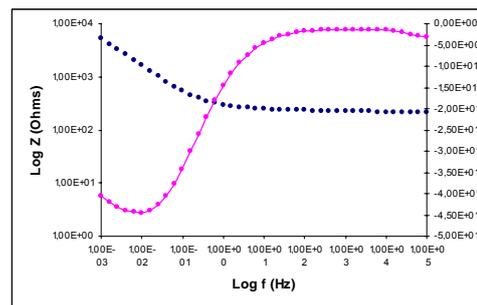


Figura 6. Diagrama de bode para la interfase concreto-acero en una solución de agua destilada.

3.2 Análisis electroquímico utilizando el prototipo de sistema potenciostatico. El sistema potenciostatico esta programado para implementar la técnica de pulso galvanostatico (galvapulse) el cual se muestra en la figura 7.



Figura 7. Esquema del prototipo de sistema potenciostatico.

Este tiene un Software en lenguaje LabVIEW 7.1, que controla la corriente de polarización aplicada por el potenciostato a la celda (concreto-acero), permitiendo observar el comportamiento de la interfase en términos de voltaje expuesta en la figura 8.

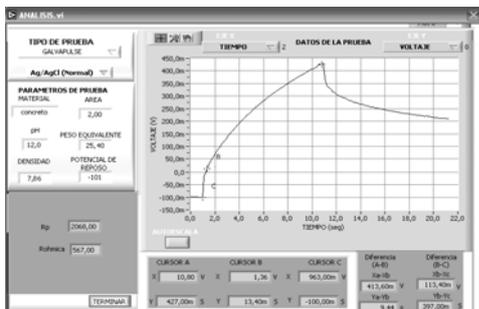


Figura 8. Comportamiento que presenta la interfase concreto-acero al aplicar la técnica de pulso galvanostático, visto desde el prototipo potenciostatico.

Al modelar la interfase concreto acero en condiciones ambientales estudiada por las técnicas anteriores en términos del circuito equivalente Randles (figura 9.), como fundamento de la técnica electroquímica de pulso galvanostatico, mostró que los parámetros obtenidos por esta técnica son proporcionales a los hallados por la técnica EIS incorporada en el GAMRY PC4. Tabulados en la tabla 3.

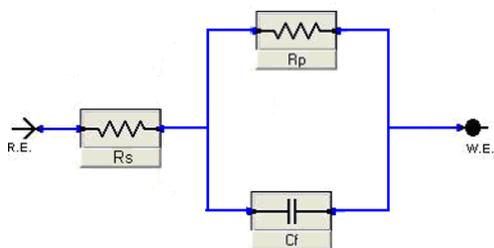


Figura 9. Esquema del circuito eléctrico Randles, equivalente a la interfase concreto-acero.

R_p (ohm)	I_{corr} (μA)	V_{corr} (mpy)
609,59	4,265	0,156

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos por la técnica de pulso galvanostatico con el prototipo de sistema potenciostatico.

Al contrastar los datos obtenidos de velocidad de corrosión y resistencia a la polarización por cada uno de las técnicas se enseña un error del 3% aceptable con los requerimientos que se plantean al realizar un análisis electroquímico por tanto el sistema potenciostatico diseñado con la programación LabVIEW 7.1 presenta muestra gran eficiencia al caracterizar este tipo de interfaces.

4. CONCLUSIONES

1. El prototipo potenciostatico es manipulado por un software desarrollado en instrumentación virtual en el lenguaje LabVIEW 7.1, flexible a cualquier modificación en aquellas situaciones en las que se requiera experimentar o ajustar los parámetros requeridos por la técnica sin estar limitado a la rigidez del ambiente de trabajo –software- y por la versatilidad y capacidad de una tarjeta potenciostática.
2. Los resultados logrados por la técnica de pulso galvanostático con este prototipo, muestran valores de velocidad de corrosión similares a la técnica de espectroscopia de impedancia EIS con una incertidumbre del 0,2%, mostrando que la técnica de pulso galvanostatico es confiable al parametrizar los valores electroquímicos de la interfase concreto-acero.
3. La técnica de pulso galvanostático permitió obtener valores confiables de velocidad de corrosión para el estudio del acero embebido en concreto por tanto la fiabilidad de la técnica es acertada al realizar el estudio del fenómeno de corrosión en este tipo de interfaces.

5. Referencias

- [1] E. Moreno, G. Dominguez, F. Gomez. *Efecto de la relación agua/cemento en la velocidad de carbonatación del concreto utilizando una cámara de carbonatación*. Moreno et.al/ Ingeniería 8-2 (2004).117-130.
- [2] S. Sathyanarayanan, Panjali Natarajan, K. Saravanan, S. Srinivasan, G. Venkatachari. M. Y. Castro. *Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique*. Cement and Concrete Composites 28 (2006) 630-637.
- [3] Thomas Frolund , Finn M. Jensen and Ralph Bassler. *Smart structures: determination of reinforcement Corrosion rate by means of the galvanostatic pulse Technique*. First International

Conference on Bridge Maintenance, Safety and Management IABMAS (2002) 1-8.

- [4] Kelly, R. *Electrochemical Techniques in corrosion science and engineering*. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003. ISBN: 0-8247-9917-8.