

VALIDATION THE GALVANOSTATIC PULSE TECHNIQUE REGARDING TO LINEAR POLARIZATION RESISTANCE TECHNIQUE

VALIDACION DE LA TECNICA DE PULSO GALVANOSTATICO RESPECTO A LA TECNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL

Ing. Carlos Martínez¹, Ing. Yenny González¹, Ph.D. E. Vera¹, M.Sc. Cesar Peña^{2,3}

¹ Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Carretera Central del Norte – Tunja.

² Universidad de Pamplona, Km 1 Vía Bucaramanga, Pamplona Colombia.

³ Universidad Politécnica de Madrid, Calle José Gutiérrez Abascal 2, Madrid, España

E-mail: carlos.martinez@uptc.edu.co, yenny.gonzalez@uptc.edu.co, cesarapc@unipamplona.edu.co,

Abstract: This paper presents a comparison of techniques (non-destructive, DC) for assessment of rate corrosion, galvanostatic pulse (PG) and linear polarization resistance (LPR), for steel (ASTM-A706) embedded in concrete. It was a fitting laboratory with uniform flow of current. Three different mixtures were manufactured conducting tests, the sizes of aggregates (size), the absorption, porosity and voids test, to finally carry out the tests and LPR and PG allowing the data to compare the techniques used. The results showed good correlations to the techniques discussed.

Resumen: El presente artículo presenta una comparación de las técnicas (no destructivas, de corriente directa) para evaluación de velocidades de corrosión, pulso galvanostático (PG) y resistencia a la polarización lineal (LPR), para el acero (ASTM-A706) embebido en concreto. Se hizo un montaje de laboratorio con distribución uniforme de corrientes. Tres mezclas fueron fabricadas realizando diferentes ensayos, tamaño de los agregados (granulometría), el ensayo de absorción, porosidad y vacíos, para finalmente efectuar los ensayos LPR y PG permitiendo comparar los datos de las técnicas utilizadas. Los resultados mostraron buenas correlaciones para las técnicas analizadas.

Keywords: Galvanostatic Pulse, Polarization, Potential, Corrosion, Electrochemical.

1. INTRODUCCION

La corrosión es un proceso de naturaleza electroquímica, es el resultado de un flujo de electrones de un sitio anódico a un sitio catódico, inicialmente en la superficie del acero de refuerzo en una estructura, similar al desarrollado por una batería. “Muchos de estos metales son termodinámicamente inestables y regresarán a su estado energético original, o en el caso del acero a la condición estable de mineral de hierro” (DAILY, et. al., 1998). Los elementos básicos necesarios para el inicio del proceso corrosivo son un ánodo, un cátodo, un electrolito y finalmente un conductor

metálico, que puede ser el mismo metal. El concreto presenta grandes ventajas mientras esta nuevo, sin embargo, varios procesos hacen cambiar este estado, tales son la *Carbonatación* y el ingreso de *Cloruros*. El primero reduce el pH a valores entre 8 y 9 en el cual la capa de óxido ya no es más estable y comienza la corrosión. La penetración de la carbonatación en estructuras de concreto es un proceso lento, lo que determina la velocidad de carbonatación está dada por la relación de penetración del CO₂ dentro del concreto. La relación de penetración primaria depende de la *porosidad* y *permeabilidad* del concreto. En cuanto al ingreso de cloruros pueden entrar en el

concreto provenientes del agua de mar, fuentes que incluyen cloro, algunos aditivos usados para acelerar el curado, agregados contaminados y/o mezclas de agua, sales de agua subterránea, y sales en químicos que son aplicados al concreto (Daily, 1999). El papel del ión cloruro en inducir la corrosión del refuerzo, se presenta, cuando el agua que penetra hasta la armadura del concreto lleva ion cloruro, provocando la ruptura de la capa pasiva de protección del acero, causando su oxidación y su delaminación (NRMCA, 1998). Existen límites del ion cloro, para retardar la corrosión, estas se mencionan en la ACI-318-89. Las técnicas para valorar la velocidad de corrosión (CR) han estado implementándose y usando; la LPR permite una cuantificación de la CR, pero necesita asumir ciertos valores para su cálculo, de igual forma, la PG necesita asumir los mismos valores, sin que se alteren sus resultados. Aunque existen técnicas de corriente alterna, las anteriores ofrecen ventajas frente a las otras en cuanto a tiempo la toma de datos y la eficacia de sus resultados. Ventajas que se reflejaran en un buen valor para determinar la velocidad de corrosión y poder tomar decisiones más rápidas en caso de proteger una estructura.

El artículo se encuentra organizado de la siguiente forma: la sección 2 muestra las normas utilizadas para la caracterización de los agregados empleados en la elaboración de las probetas de concreto, la sección 3 muestra una breve revisión de los conceptos de las técnicas empleadas durante la investigación y del cálculo de las velocidades de corrosión, la sección 4 describe el montaje experimental utilizado en los ensayos electroquímicos y por último, en la sección 5 y 6 se presentan los resultados obtenidos y el análisis los mismos.

2. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

A los materiales de esta investigación se les realizaron análisis de propiedades con base en normas, lo cual permite la realización de otras investigaciones con materiales de características semejantes, siguiendo los mismos experimentos y consecuentemente permitiendo la comparación de los resultados

2.1 Granulometría

Para la caracterización de los materiales, se realizó ensayos de tamizado para la determinación de

granulometría, a los agregados finos y gruesos, los resultados se muestran en las figuras 6 y 7.

Los tamices se ajustaron según los criterios establecidos en la norma NTC-32 y las operaciones de tamizado se llevaron a cabo según la norma NTC-77.

2.2 Ensayo de densidad, absorción y vacíos en concreto Endurecido

Con este ensayo se pueden determinar los parámetros de densidad, absorción y vacíos que tiene un concreto, esto permite establecer el grado de vacío de las muestras y estimar el comportamiento a la penetración de los líquidos en el concreto, el procedimiento lo describe la ASTM-C642-97. Durante el ensayo se debe sumergir las probetas en agua hirviendo constantemente durante 5 horas.

3. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

Esencialmente se aplicaron tres técnicas fundamentales para la determinación de las velocidades de corrosión del acero embebido en el concreto, la primera de ellas E_{corr} que permite una aproximación cualitativa, la segunda que es más comúnmente aplicada en campo la LPR y la tercera la técnica de PG, por sus ventajas de rapidez y sencillo montaje.

3.1 Potencial de Corrosión (E_{corr})

La técnica tan solo mide el potencial de corrosión E_{corr} . (fig. 1), es decir, el potencial al cual la relación de procesos del ánodo y el cátodo están en equilibrio.

El potencial se puede determinar mediante simples medidas de diferencia de voltaje entre un electrodo de referencia y el acero.

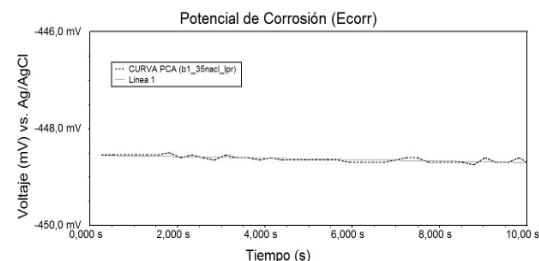


Fig. 1: Curva característica de E_{corr}

3.2 Resistencia A La Polarización Lineal (LPR)

La aplicación de una de corriente externa desplazará el potencial del E_{corr} inicial. Esto se conoce como polarización (Bentur *et. al.*, 1997).

Si la polarización está entre ± 10 a ± 25 mV del E_{corr} , el potencial cambia, proporcional a la corriente aplicada, una curva típica se muestra en la fig. 2. En donde la línea de puntos indica la pendiente y el valor de la resistencia es de 922,5 Ohmios.

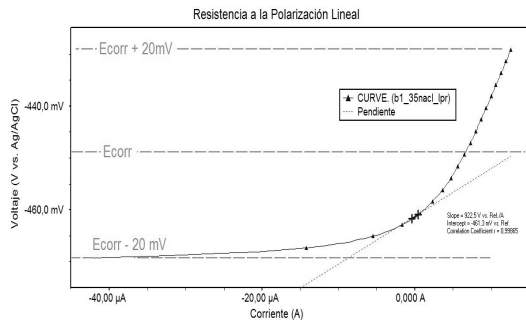


Fig. 2: Curva típica de Resistencia a la polarización Lineal en concreto

La pendiente obtenida en un punto de corriente cero de la curva (Ec. 1), indica el valor de la resistencia R_p (ohmios) que la interfase acero-concreto tiene.

$$\Delta E / \Delta i]_{i=0} = R_p \text{ o } I_{corr} = B / R_p \quad (1)$$

Donde:

- I = Densidad de corriente aplicada (μA)
- I_{corr} = Relación de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$)
- R_p = Resistencia a la polarización ($\Omega \cdot cm^2$)
- B = Constante, típicamente el valor es de 26 mV

3.3 Pulso galvanostático (PG)

En esta técnica la corriente aplicada se encuentra normalmente en el rango de 10 a 100 μA y la duración del pulso típico se encuentra entre 5 a 30 segundos. La pequeña corriente anódica resulta en un cambio del potencial del refuerzo, el cual es registrado mediante un potenciostato/Galvanostato (ELSENER, *et. al.*, 1997).

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

En la fig. 3 se observa un pulso típico obtenido para una interfase acero-concreto, gobernada por la ecuación 2, que modela este comportamiento.

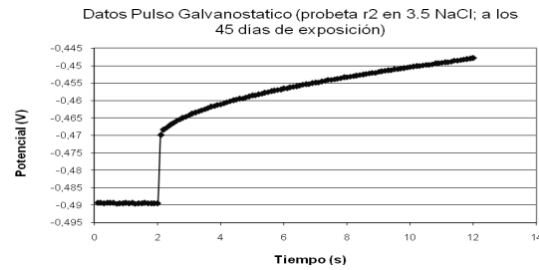


Fig. 3: Datos obtenidos del pulso de corriente ($50\mu A$) para la probeta r2 sumergida en 3.5% de NaCl

Con la curva logarítmica, de los datos comprendidos el rango de tiempo de 2 a 10 segundos de la fig. 3, se realizó la linealización como se aprecia en la fig. 4. El valor del potencial máximo (V_{max}) para este caso fue de $-450,4$ mV.

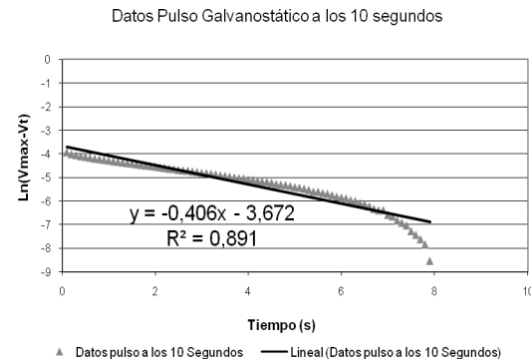


Fig. 4: Curva de linealización de la curva logarítmica, para los datos obtenidos de la probeta r2 a los 45 días de exposición.

Con esta linealización se obtenían la pendiente ($1/C_{dl} * R_p = -3,672$) y el punto de corte con el eje de las ordenadas ($\ln I_{app} R_p = -0,406$), con los cuales se determinaban el valor de la capacitancia y la resistencia a la polarización, respectivamente. Los valores obtenidos para este caso fueron de 508,2 Ω y 4,84 mF.

3.4 Velocidades de corrosión

Para calcular la velocidad de corrosión se tuvo en cuenta la norma ASTM G102, (ver ecuación 3). Donde CR=esta dado en mm/yr, si i_{corr} esta en $\mu A/cm^2$, k_1 es una constante que equivale a 3.27×10^{-3} [mm g/ μA cm yr], la E.W. es el peso equivalente del acero [g], d la densidad del acero [g/cm^3] e i_{corr} es el cociente entre I_{corr} (densidad de

corriente de corrosión en μA) y el área (cm^2) expuesta al ataque corrosivo

$$CR = \frac{k_1 \times EW \times i_{corr}}{d} \quad (3)$$

Después de determinar la resistencia a la polarización R_p puede ser calculada la tasa de corrosión de la fórmula de Stern-Geary.

$$I_{corr} = B/R_p$$

Donde B es una constante empírica que corresponde a 26 mV para aceros con actividad corrosiva y 52 mV para aceros pasivos.

4. MONTAJE EXPERIMENTAL

Se prepararon tres tipos de mezclas (tabla No. 1), utilizando cemento portland tipo I, una varilla ASTM-A706 de 1,27 cm de diámetro ($\varnothing=1/2$ pulgada) y 11 cm de longitud, en donde se aplicó una película aislante, para dejar un área activa de 31.92 cm^2 , según se muestra en la fig. 5, y se utilizó un contraelectrodo de acero inoxidable y un electrodo de referencia de Plata cloruro de plata (Ag/AgCl).

Tabla 1: Tipos de mezclas para los ensayos

	Agua	C+AP	A	G
Proporciones mezcla buena	0,4	1+0	2	2
Peso mezcla buena (g)	3279	8198+0	16397	16397
Proporciones mezcla regular	0,6	0,9 + 0,1	2	2
Peso mezcla regular (g)	4743	7115+791	15811	15811
Proporciones mezcla mala	0,6	1+0	2	2
Peso mezcla mala (g)	4743	7906+0	15811	15811

Para la mezcla “regular” se reemplazó el 10% del total en peso del cemento por una adición de puzolana (AP) para concretos de alta resistencia Sikafume (a base de microsílica). El curado de las probetas se llevo a cabo después de 24 horas de secado, del cual se desencofraron y se sumergieron en la piscina de curado, en donde permanecieron durante 7 días, fecha en la cual se trasladaron al laboratorio de corrosión para los ensayos electroquímicos, otra serie de probetas se quedaron en el laboratorio de suelos para los ensayos de densidad, absorción y vacíos.

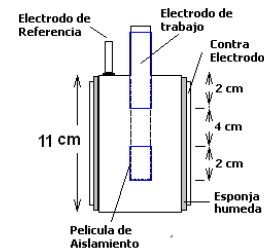


Fig. 5: Montaje de las probetas para los ensayos electroquímicos

Para el periodo de exposición de las probetas a los ambientes corrosivos (sumergidas en agua destilada al 3.5% de NaCl), fue medido el Potencial de Circuito Abierto, E_{corr} (ASTM C876), la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (ASTM G59) y la técnica de Pulso Galvanostático, en condiciones de inmersión en la varilla exterior del refuerzo (Fig. 5). Se utilizó un equipo potenciostato-galvanostato GAMRY PCI 14/750TM que utiliza como soporte la aplicación DC Galvanostatic.

5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

5.1 Análisis granulométrico agregado fino (arenas)

Según Sánchez de Guzmán, “la forma más generalizada de clasificar los agregados es según su tamaño, el cual varía desde fracciones de milímetros hasta varios centímetros en sección transversal. Esta distribución del tamaño de las partículas es lo que se conoce con el nombre de Granulometría” (Sánchez, 2001). Se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de granulometría realizados a los materiales constituyentes de las mezclas.

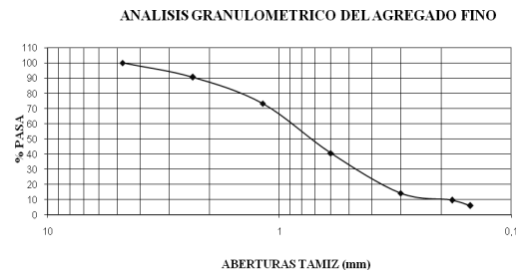


Fig. 6: Análisis granulométrico del agregado fino

Una indicación de la gradación puede determinarse numéricamente de la curva de tamaño de los granos, para la fracción mayor de la malla No 200, usando el coeficiente de uniformidad, definido

como $Cu = D_{60}/D_{10}$ y por el coeficiente de concavidad, definido como $Cc = (D_{30})^2 / (D_{10} D_{60})$. Un valor alto de Cu indica una gama amplia de tamaños de los granos, entre D_{60} y D_{10} (tamaño de grano del 60% que pasa y tamaño del 10% que pasa).

Tabla 2: Determinación de Cu y Cc para agregado fino

D_{60}	D_{30}	D_{10}	$Cu = D_{60}/D_{10}$	$Cc = (D_{30})^2 / (D_{10} D_{60})$
0,9	0,45	0,21	4,3	1,07

Un valor de Cc de aproximadamente 1.00 indica una variación altamente lineal de la curva granulométrica, entre D_{60} y D_{10} cuando Cu tiene un valor de 4 y 6. El valor de Cu de 4.3 indica la existencia de un tamaño de grano aproximadamente 4 veces mayor de 0,21 mm. El valor de los porcentajes α encuentra relacionado en la tabla No. 2, según los valores obtenidos de la curva granulométrica de la fig. 6.

5.2 Análisis granulométrico agregado grueso (gravilla)

La gravilla está bien gradada ya que su coeficiente de concavidad, tiene un valor de $Cc=0,92$. El valor de Cu de 1,4 indica una variación en el tamaño de la gravilla de 1,5 veces respecto al tamaño que paso el 10%.

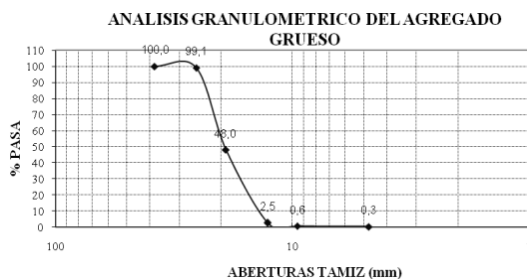


Fig. 7: Análisis granulométrico del agregado grueso

El valor de los diámetros (mm) se incluyen en la tabla No. 3. Según lo observado en la curva granulométrica para el agregado grueso de la fig. 7.

Tabla 3: Determinación de Cu y Cc para la gravilla

D_{60}	D_{30}	D_{10}	$Cu = D_{60}/D_{10}$	$Cc = (D_{30})^2 / (D_{10} D_{60})$
21	17	15	1,4	0,92

5.3 Análisis de densidad absorción y vacíos en concreto endurecido

En cuanto al volumen de espacios de poros permeables, figura 8, las probetas buenas tuvieron un valor menor (11.72%), frente a las probetas regulares (12.70%) y malas (14.48%), lo cual se asocia, como era de esperarse, a que las probetas buenas tenían una menor cantidad de agua en el proceso de mezcla y dejaron menor cantidad de poros.

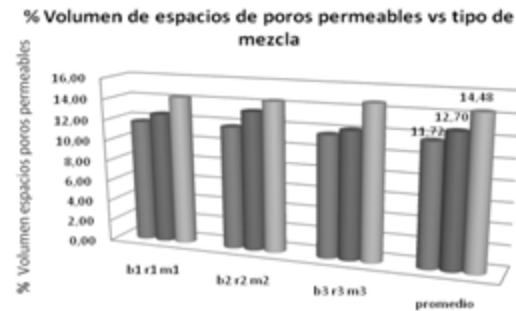


Fig. 8: Porcentaje de volumen de espacios de poros permeables vs tipo de mezcla

5.4 Ensayos electroquímicos

Durante los ensayos electroquímicos, se realizó un montaje como se observa en la Fig. 9, el cual se llevo a cabo para cada probeta. El electrodo de trabajo del equipo Gamry PC4, estaba conectado a la varilla (ASTM-A706) mediante otro cable; el contraelectrodo estaba conectado al cilindro de acero inoxidable y finalmente el electrodo de referencia (Ag/AgCl) se colocaba sobre la superficie de una espuma húmeda adherida al concreto. Además, era necesario ingresar la celda en la jaula de faraday para evitar datos erróneos, debido a pequeñas frecuencias provenientes de celulares y muchas veces de portátiles cercanos.

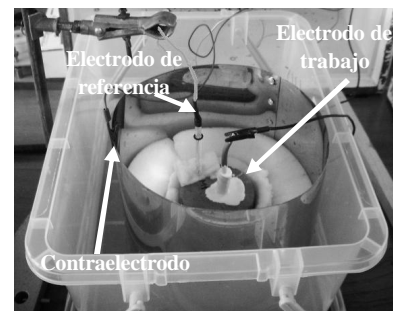


Fig. 9: Montaje de las probetas en el laboratorio de corrosión

Potencial de Corrosión (E_{corr}): Según Montemor et al. "la detección de la corrosión mediante el uso

de medidas de potencial es una de los típicos procedimientos para la rutina de inspección de estructuras de concreto reforzado”. Los potenciales obtenidos son comparados respecto a un rango de potenciales según el electrodo de referencia usado, siguiendo la norma ASTM C876 (tabla No. 4). Estos valores están relacionados con la escala del Electrodo de Calomel Saturado, SCE.

Tabla 4: Probabilidad de ocurrencia de la corrosión

E_{corr} vs. SCE (mV)	Probabilidad de corrosión
< - 270	> 90% que se presente
-120 a -270	Zona incierta
> -120	10% que se presente

En las figuras 10 y 11, las líneas de puntos muestran los valores límite que indica la tabla No. 4, y se observa potenciales para los primeros 30 días entre 0,1 y -0,2 V vs SCE. Estos potenciales, al compararse con los de la tabla 4, demuestran que la probabilidad de corrosión solo era del 10%,

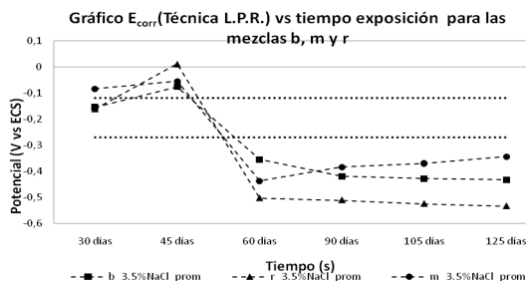


Fig. 10: E_{corr} (promedio) con la técnica LPR vs tiempo de exposición para las mezclas en solución al 3.5% de NaCl

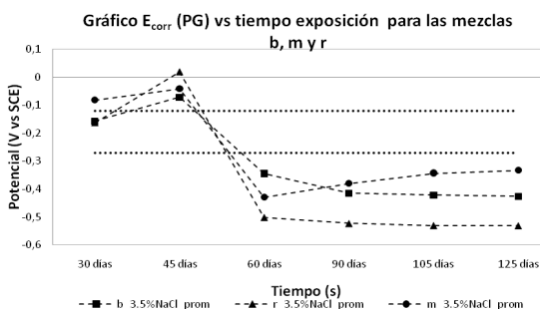


Fig. 11: E_{corr} (promedio) con la técnica PG vs tiempo de exposición para las mezclas en solución al 3.5% de NaCl

Al aumentar el tiempo de exposición y a partir de 60 días los potenciales disminuyeron notablemente

y para tiempos de 60 a 125 días se observan potenciales en el rango de -0,2 a -0,5 vs SCE, demostrando así un aumento en la probabilidad de corrosión de las probetas, por encima del 90%.

En las figuras 10 y 11 no se aprecian grandes diferencias en los potenciales de las técnicas, mostrando con esto que los E_{corr} varían muy poco, cuando se realizan los ensayos; siempre y cuando se mantengan casi constantes las condiciones del ensayo.

Resistencia a la polarización lineal (LPR): Al incrementarse la cantidad de iones en la solución (3.5% NaCl), las lecturas en las medidas evidenciaron que las mezclas buenas tuvieron un mejor comportamiento al fenómeno de la corrosión (fig. 12), ya que sus valores de R_p superaron los valores obtenidos para las mezclas regulares y malas.

R_p para mezclas b,m y r en diferentes tiempos de exposición calculadas con la técnica LPR

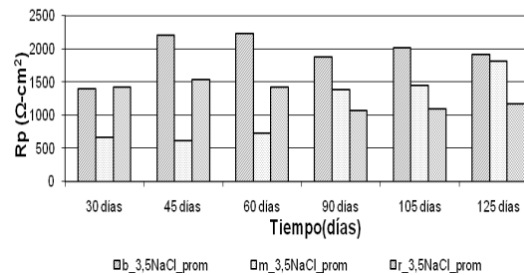


Fig. 12: R_p (promedio) para las mezclas buena, mala y regular sumergidas en agua destilada (3.5%NaCl) según el tiempo de exposición.

Pulso Galvanostático (PG): En la fig. 13 se observan los valores de R_p para las probetas sumergidas en 3.5% NaCl, donde nuevamente los valores de las mezclas superaron a los valores de las mezclas regulares y malas.

R_p para mezclas b,m y r en 3,5 NaCl para diferentes tiempos de exposición calculadas con la técnica PG

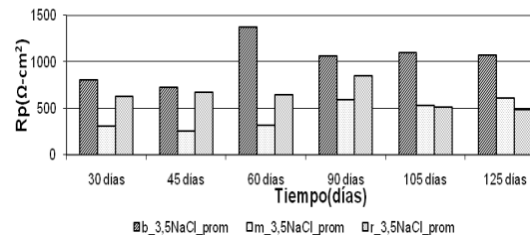


Fig. 13: R_p (promedio) para las mezclas buena, mala y regular sumergidas en agua destilada (3.5%NaCl) según el tiempo de exposición.

Sin embargo se ve un ligero aumento del valor R_p de las mezclas malas en los últimos tiempos, posiblemente por el crecimiento acelerado de los productos de hidratación del cemento (óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos) de la interfase, ya que la porosidad era mayor en la matriz del concreto y el ingreso adelantado de los iones cloruro permitan un rápido crecimiento adicional de la capa pasivamente.

6. COMPARACION DE LAS TECNICAS LPR Y PG

En la fig. 14 se observan la velocidades de corrosión del acero embebido en las diferentes mezclas, según las diferentes técnicas (LPR y PG), calculadas en mm/y.

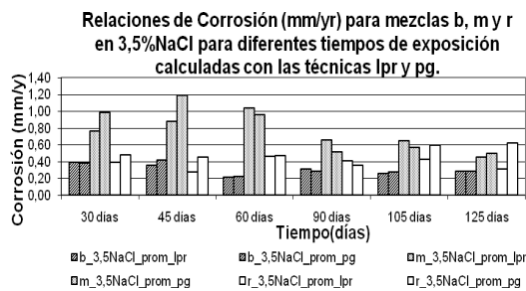


Fig. 14: Relaciones de corrosión (mm/y) obtenidas de las mezclas buena, mala y regular sumergidas en agua destilada (3,5% NaCl) según el tiempo de exposición

Notándose el aumento de la velocidad de corrosión del acero embebido en las mezclas malas, ya que estas tenían más cantidad de vacíos (fig. 8), seguido por las mezclas regulares y finalmente por las mezclas buenas.

Variación porcentual de la técnica PG respecto a la técnica LPR: En la fig. 15 se aprecia una mínima variación en los resultados obtenidos de R_p ($\Omega\text{-cm}^2$), para las mezclas buenas y malas, ya que no poseían dentro de su matriz una adición de microsíllica.

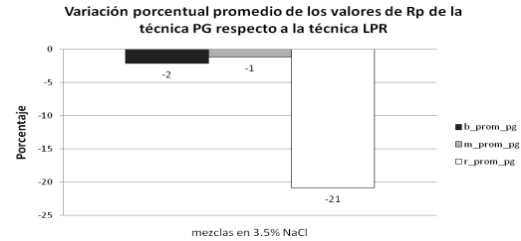


Fig. 15: Determinación de la variación porcentual de las mediciones de R_p de la técnica PG, respecto a la técnica LPR.

La adición de puzolana hace variar los resultados de R_p ya que la sílice tiene propiedades dieléctricas, que amortiguan la fuerza de un campo eléctrico que la atraviese y en consecuencia aumentará las variaciones de la resistencia a la polarización.

7. CONCLUSIONES

La técnica PG al compararse con el método tradicional LPR, arrojó resultados confiables como se puede constatar, al confrontarse los valores de R_p y velocidades de corrosión. El porcentaje de variación en mezclas exclusivamente de cemento no fue mayor del 2%.

La adición de microsíllica a la mezcla regular, disminuyó en promedio sus vacíos permeables en un 2%, conllevando a una mejoría en sus propiedades tan solo con un cambio en el cemento del 10% en peso, y disminuyendo las velocidades de corrosión de las probetas.

Las adiciones de microsíllica al poseer propiedades dieléctricas amortiguan la fuerza de un campo eléctrico que la atraviese y en consecuencia varían las mediciones de corriente en los ensayos electroquímicos.

8. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan agradecimientos a la UPTC, por el apoyo financiero para realizar el proyecto y a Sika por facilitarnos la adición puzolánica para los ensayos.

REFERENCIAS

- ASTM-C642. (1997). *Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete*. 3 p.
- ASTM-C876. (1991). *Standard Test Method for Half-Cell of Uncoated Reinforced Steel in Concrete*.
- Bentur, A., Diamond, S. & Berke, N. (1997). *Steel Corrosion in Concrete (Fundamentals and civil engineering practice)*. Great Britain. Editorial Chapman y Hall. 220 p.
- Daily, Steven F. (1999). *Understanding Corrosion and Cathodic Protection of Reinforced Concrete Structures*. Corpro Companies: Technical Paper Library, CP-48. 5 p.
- Daily, Steven & Somerville, Steven. (1998). *Using Cathodic Protection to Control Corrosion of Masonry Clad Steel Framed Buildings*. Corpro Companies: Technical Paper Library, CP-50. 6 p.
- Elsener, B., Klinghoffer, O., Frolund, T., Rislund, E., Schiegg, & Böhni, H. (1997) *Assessment of Reinforcement Corrosion by means of Galvanostatic Pulse Technique*. "Repair of Concrete Structures", Svolvær, Norway.
- Montemor, M. Simoes, A. Ferreira, M. (2003). *Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamental to the monitoring techniques*. Cement & Concrete Composites 25. p. 491-502.
- National Ready Mixed Concrete Association. *¿Qué, por qué y cómo? Corrosión del Acero en el Concreto: El Concreto en la Práctica (CIPes 25)*. Estados Unidos: NRMCA, 2p. 1998.
- Sánchez de Guzmán, D. (2001). *Tecnología del concreto y del mortero*. Bhandar Editores. 349 p.
- Stern, M. & Geary, A. (1957). *Electrochemical Polarization I: A theoretical Analysis of the slope of Polarization Curve*. Journal of the Electrochemical Society, 104 (1).