

Monitoreo mediante EIS del acero embebido en un concreto de escoria activada alcalinamente expuesto a carbonatación

EIS monitoring of embedded steel in alkali activated concrete exposed to carbonation

Willian Aperador*¹, Arnoldo Delgado*, Enrique Vera**

* Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá. COLOMBIA

** Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja-Boyacá. COLOMBIA

Fecha de recepción: 26/ 06/ 2010
Fecha de aceptación: 30/ 01/ 2011
PAG. 81 - 94

Resumen

En este trabajo se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para evaluar la acción del dióxido de carbono sobre la corrosión de un acero estructural ASTM A 706 embebido en un concreto de escoria activado alcalinamente (AAS), el concreto AAS es una mezcla de escoria molida granulada, agregados finos y gruesos y solución alcalina (silicato de sodio) en la cantidad requerida para la mezcla de concreto. El estudio se realizó comparativamente con especímenes expuestos a condiciones naturales con una baja concentración de CO₂ (0,03% CO₂). La carbonatación del concreto se obtuvo de forma acelerada bajo condiciones controladas (3% CO₂, 65% de humedad relativa y 20°C de temperatura). Los datos de Impedancia fueron adquiridos en un rango de 1mHz hasta 100kHz. A las frecuencias altas se encontró la respuesta de la interfase medio de exposición-concreto y a frecuencias bajas la respuesta de la interfase correspondiente al concreto – acero. Mediante EIS se estableció la capacidad de lograr la pasivación del acero embebido en concreto AAS, en condiciones ambientales naturales y aceleradas.

Palabras Clave: AAS, carbonatación, EIS

Abstract

In this work the technique of impedance spectroscopy electrochemistry (EIS) was used to evaluate the effects of carbon dioxide on the corrosion of ASTM A 706 structural steel embedded in concrete with alkali activated slag (AAS), AAS concrete is a mixture of ground granulated slag, fine and coarse aggregates and alkaline solution (sodium silicate) in the amount required for the concrete mix. The study was conducted in comparison with specimens exposed to natural conditions with a low concentration of CO₂ (0.03% CO₂). The carbonation of the concrete was obtained through accelerated carbonation under controlled conditions (3% CO₂, 65% of relative humidity and 20°C of temperature). The data of Impedance in the middle frequency region 1mHz - 100KHz. A high frequency response was found using the interface-specific exposure and low frequency response corresponding to the specific interface – steel. EIS was used to established the ability to achieve passivation of steel embedded in AAS concrete in natural and accelerated environmental conditions.

Keywords: AAS, carbonation, EIS

1. Introducción

En los últimos años, debido a la búsqueda fundamentalmente de ahorro energético y de minimización del consumo de recursos naturales, el aprovechamiento de subproductos y desechos industriales (cenizas volantes, humo de sílice, escoria siderúrgica de alto horno, entre otros) ha adquirido importancia, por ello la industria del cemento ha incursionado en el desarrollo y producción de nuevos tipos de cementos alternativos (Shi 1996).

1. Introduction

In the search of energy saving and minimization of natural resources consumption, the proper use of by-products and industrial waste (fly ashes, silica fume, steel industry-blast furnace slag, among others) have become relevant over the past few years, therefore, concrete industry has entered into the development and production of new alternative types of cements (Shi 1996).

¹ Autor de correspondencia / Corresponding author:
E-mail: wiapch@yahoo.es



Entre estos materiales, conocidos como suplementarios o adiciones, la escoria granulada de alto horno (GBFS) se ha empleado con éxito como sustituto parcial y total del cemento Pórtland Ordinario dentro de las mezclas de concreto, dando lugar a materiales con mejores desempeños mecánicos y de durabilidad. La GBFS, utilizada sin cemento Pórtland, experimenta una hidratación rápida cuando es mezclada con un activador adecuado, tal como una solución de silicato del sodio, y si se mezcla con los agregados puede producir un concreto que desarrolla una resistencia mecánica elevada a edades tempranas y genera un concreto que es denso e impermeable (Shi 1996; Fernández-Jimenez, A; Puertas, F 2003; Fernández-Jiménez A., Palomo A 2009). Por otra parte, este nuevo tipo de cementante contribuye con el desarrollo sostenible gracias a la disminución en las emisiones de CO₂ y un menor consumo de recursos naturales (Aperador et al., 2009).

El acero de refuerzo embebido en el concreto producido con cementos Pórtland y escoria activada alcalinamente (AAS), están naturalmente protegido de la corrosión debido a la alta alcalinidad del medio, específicamente en la interfase acero-matriz. Sin embargo, este estado de protección puede ser afectado por la destrucción de la película pasiva debido a la reducción del pH en la zona que cubre la armadura (carbonatación) y con ello puede ocurrir la pérdida de propiedades mecánicas y disminución de la vida útil (Blanco et al., 2006; Song y Saraswanthy 2006; Aperador et al., 2009).

Una técnica de gran importancia para el estudio de la corrosión en concretos es la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), técnica que trabaja en el dominio de la frecuencia. El concepto básico de la técnica EIS es que una interfase electroquímica puede ser vista como una combinación de elementos pasivos de un circuito eléctrico, es el caso de resistencias, capacitores e inductores. Esta técnica es muy bien aceptada para el estudio electroquímico en estructuras debido a la exactitud de los valores de resistencia a la polarización encontrados (Rp). Adicionalmente entrega información fundamental sobre las características del sistema, aunque a veces es difícil de hacer la interpretación y además es una técnica que utiliza bastante tiempo en su ejecución. La técnica EIS se empezó a aplicar en la evaluación de la corrosión de los aceros embebidos en los concretos a principios de la década del 90 y hoy en día se considera de gran utilidad para entender el comportamiento del sistema acero/concreto (Feliu et al., 1998; Moreno et al., 2004; Bastidas et al., 2008a; Bastidas et al., 2008b).

Among such materials, known as supplements or admixtures, granulated blast furnace slag (GBFS) has been successfully used as partial or total substitute for regular Portland cement among concrete mixtures, thus providing materials of higher mechanical performance and life span. GBFS employed without Portland cement has a fast hydration when mixed with an adequate activator, such as a sodium silicate solution. If GBFS is mixed with aggregates, it is able to produce a concrete developing a high mechanical strength at early ages and creates dense non-permeable concrete (Shi 1996; Fernández-Jimenez, A; Puertas, F 2003; Fernández-Jiménez A., Palomo A 2009). On the other hand, this new type of cement contributes to sustainable development thanks to a decrease of CO₂ emissions and to lower natural resources consumption (Aperador et al., 2009).

Reinforced steels embedded in concrete, produced with Portland cements and alkali activated slag (AAS), are naturally protected against corrosion due to high alkalinity hardness of this medium, specifically in the steel-matrix interface. However, protection condition may be affected by passive film deterioration due to pH drop in the reinforcement zone (carbonation) and, it may also lead to mechanical properties loss and life span reduction (Blanco et al., 2006; Song and Saraswanthy 2006; Aperador et al., 2009).

A relevant technique for the study of concrete corrosion is electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which operates under frequency dominance field. EIS is based on the concept that a given interface can be regarded as a combination of passive elements in an electric circuit such is the case for strengths, capacitors and inductors. This technique is widely accepted for structural electrochemical studies due to the accuracy of polarization resistivity values (pR). Furthermore, it delivers fundamental information on system characteristics, although results interpretation is sometimes hard to achieve. Besides it is a technique that involves long execution times. EIS technique was first employed for corrosion assessment on steels embedded in concretes by early 90's and today it is considered as great help technique to understand the behavior of steel/concrete system (Feliu et al., 1998; Moreno et al., 2004; Bastidas et al., 2008a; Bastidas et al., 2008b).

La respuesta de la técnica es un diagrama de los valores absolutos del imaginario contra el componente real de los valores de la impedancia que da lugar a un semicírculo, en el cual el diámetro es la resistencia de la polarización y la intercepción en el eje X (componente real), en el extremo de alta frecuencia, nos da la resistencia del concreto. En el caso del concreto, la resistividad es considerable, en ocasiones del orden de $k\Omega \cdot cm$, por lo que puede interferir en la respuesta de la interfase acero-concreto y proporcionar una lectura incorrecta. Es por esto, que la medición de la resistencia a la polarización debe hacerse con compensación óhmica.

El objetivo de este trabajo es exponer las propiedades electroquímicas de un acero embebido en concretos de activación alcalina cuando es sometido bajo condiciones atmosféricas normales y ambientes con 3% de concentración de CO_2 . Se realizaron mediciones espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes tiempos de exposición hasta 1050 h para los concretos AAS.

2. Procedimiento experimental

2.1 Muestras de concreto y preparación de especímenes

Como 100% de cementante se utilizó una escoria siderúrgica de alto horno Colombiana con una composición química del 33.7 % SiO_2 , 12.8% Al_2O_3 , 45.4% CaO , 0.5% TiO_2 y 1.00 % MgO ; el coeficiente de basicidad ($CaO+MgO/SiO_2+Al_2O_3$) y el de calidad ($CaO+MgO+Al_2O_3/SiO_2+TiO_2$) son 1.0 y 1.73, respectivamente. Como activador alcalino se utilizó una solución de silicato de sodio a una concentración de 5% de Na_2O expresado como porcentaje en peso de escoria. Los agregados utilizados corresponden a una grava con tamaño máximo de 19 mm, gravedad específica de 2,94, y absorción de 1,3%, y una arena de río con superficie específica de 2470 kg/m^3 y absorción de 2,9%. A partir de estos materiales se elaboraron concretos con 400 kg de cementante por m^3 de concreto, con una relación agua/ cementante de 0,4.

Para las medidas electroquímicas se produjeron cilindros de 76,2 mm de diámetro por 76,2 mm de alto, con una varilla de acero estructural ASTM A 706 colocada en el centro de la probeta; el diámetro del acero de refuerzo es de 6,35mm. El montaje realizado se puede observar en la Figura 1, en donde se aprecia que la longitud del acero expuesta es de 50mm. Los concretos AAS se curaron a una humedad relativa del 90% durante 28 días previo al ensayo.

Technical response is a diagram for imaginary absolute values against impedance resistive component forming a semicircle, where diameter is polarization resistivity and X-axis intercept point (resistive component), providing concrete strength at high frequency range. Resistivity is remarkable in the case of concrete, sometimes in $k\Omega \cdot cm$ range, therefore, it may affect the response of steel-concrete interface and deliver an erroneous reading. Consequently polarization resistivity measurement shall be made by using ohmic compensations.

The purpose of this research is to expose electrochemical properties of steel embedded in alkaline activated concrete when set under normal atmospheric and environmental conditions, with 3% of CO_2 concentration. Electrochemical impedance spectroscopy at different exposure periods, up to 1050 hrs, was conducted for AAS concretes.

2. Experimental procedure

2.1 Concrete samples and elaboration of specimens

A Colombian-Steel industry-blast furnace slag was employed as 100% cement mix having a chemical composition of 33.7 % SiO_2 , 12.8% Al_2O_3 , 45.4% CaO , 0.5% TiO_2 and 1.00 % MgO ; basicity coefficient ($CaO+MgO/SiO_2+Al_2O_3$) and quality coefficient ($CaO+MgO+Al_2O_3/SiO_2+TiO_2$) of 1.0 and 1.73, respectively. A sodium silicate solution was employed as alkaline activator with a 5% concentration of Na_2O , expressed in percentage of slag weight. The employed aggregates contain gravel of 19 mm maximum size having a specific gravity of 2.94%, 1.3% absorption and; lake sand with specific surface of 2470 kg/m^3 and 2.9% absorption. Concretes were elaborated from such materials with 400 kg cement mix per concrete m^3 , with a 0.4 water/cement ratio.

For electrochemical measurements, cylinders of 76.2 mm diameter per 76.2 mm height were elaborated containing a structural ASTM A 706 steel rod inside, which is placed at the specimen center; diameter of reinforced steel is 6.35mm. The arrangement can be observed in Figure 1, where the exposed steel length reaches 50mm. AAS concretes were previously cured at 90% relative humidity for 28 days from the test.



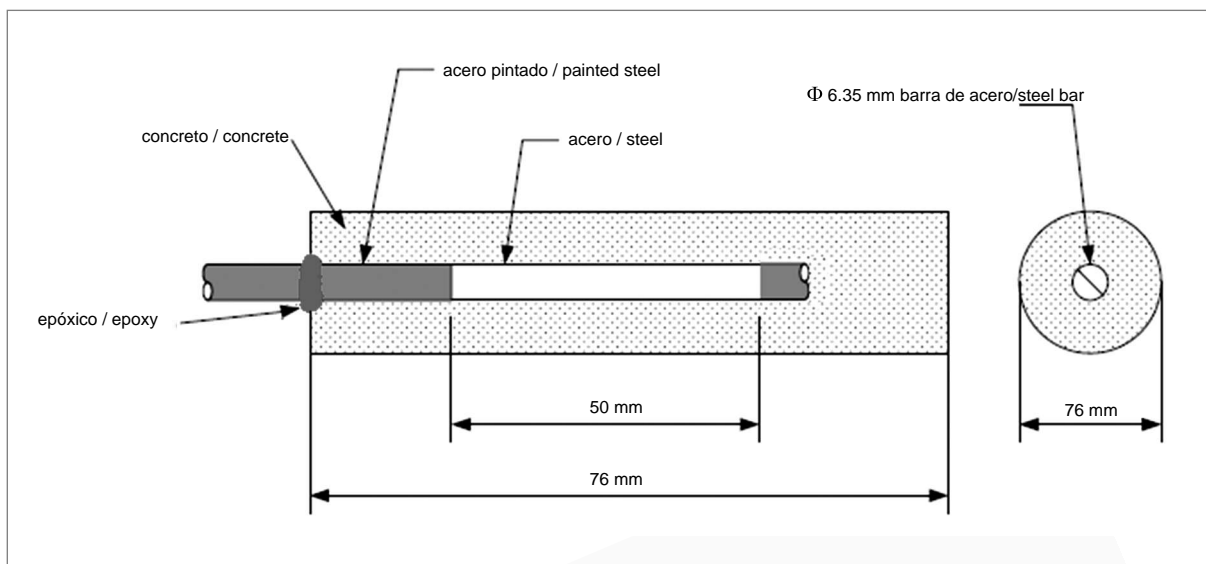


Figura 1. Esquema de la preparación de la muestra de concreto armado
 Figure 1. Arrangement of sample elaboration for reinforced concrete

El proceso para la medición del avance de la corrosión por la inclusión de dióxido de carbono se hizo en una cámara de carbonatación a condiciones controladas (3%CO₂, 65% humedad relativa y una temperatura de 20°C). Para comparar los resultados obtenidos por la carbonatación se realizaron medidas a probetas expuestas al ambiente con las siguientes condiciones 68% humedad relativa, 28°C y 0,03% CO₂. La resistencia a la compresión de las muestras de concreto fue evaluada a la condición inicial (28 días de curado) y una vez que el proceso de carbonatación fue concluido (Puertas et al., 2006; Moreno et al., 2004).

2.2 Ensayo electroquímico

La caracterización electroquímica se realizó en un potenciostato/galvanostato Gamry modelo PCI 4 mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, empleando una celda compuesta por un contraelectrodo de grafito, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo se utilizó el acero estructural ASTM A 706 con un área expuesta de 10cm².

Las medidas electroquímicas se realizaron para los concretos de AAS a 0 horas = 0 nivel 350 horas = 1 nivel, 700 horas = 2 nivel y 1050 horas = 3 nivel de exposición. Es de anotar que las probetas de AAS a 1050 horas se encuentran totalmente carbonatadas. Las mediciones de los concretos expuestos al ambiente natural se realizaron a las mismas edades de exposición.

The process for measuring corrosion progress due to the inclusion of carbon dioxide was conducted by means of a carbonation chamber under controlled conditions (3%CO₂, 65% relative humidity and at 20° C temperature). So as to compare results obtained by carbonation, measurements were taken from specimens exposed to environmental conditions: 68% relative humidity, 28°C and 0.03% CO₂. Compressive strength in concrete samples was evaluated at initial condition (28 curing days) and after carbonation process was concluded (Puertas et al., 2006; Moreno et al., 2004).

2.2 Electro-chemical Test

The electro-chemical characterization was made by means of a Gamry potentiostat/galvanostat, Model PCI 4 employing the electrochemical impedance spectroscopy technique, by using a cell composed by a graphite counter-electrode, an Ag/AgCl reference electrode and, as working electrode an ASTM A 706 structural steel with a exposure area of 10 cm² was used.

Electrochemical measurements were taken from AAS concretes at 0 hours = level 0, 350 hours = level 1, 700 hours = level 2 and 1050 hours = level 3 of exposure. It is noticeable that AAS specimens at 1050 hours are completely carbonated. Measurements on concretes exposed to natural environment were taken at the same exposure ages.

Todas las pruebas electroquímicas fueron realizadas bajo inmersión en una solución de agua destilada. La Figura 2 esquematiza el montaje de la prueba. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 100kHz hasta 0,001 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV.

All electrochemical tests were conducted under distilled water solution submersion. Figure 2 depicts the test arrangement. Nyquist diagrams were obtained employing frequency scanners within a range of 100 kHz up to 0.001 Hz, by using sinusoidal wave amplitude of 10 mV.

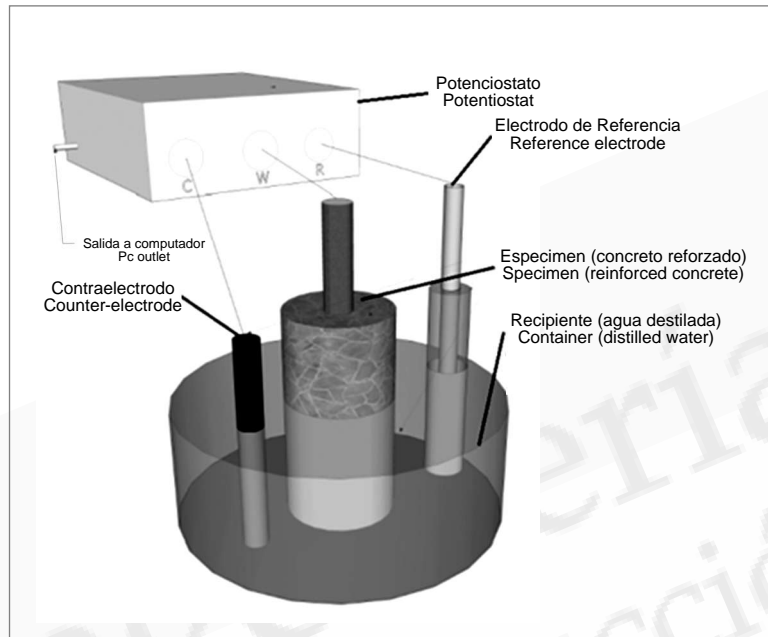


Figura 2. Montaje experimental para la realización de las medidas electroquímicas
Figure 2. Experimental arrangement for electrochemical measurements

3. Resultados y discusiones

3.1 Determinación de la resistencia a la compresión de los concretos AAS

Los resultados de la resistencia a la compresión se presentan en la Figura 3; en esta, los símbolos AASA y AASC representan los especímenes expuestos al medio ambiente natural y cámara de carbonatación acelerada, respectivamente. Se observa que la exposición natural no afecta la resistencia, por el contrario, los concretos evaluados a las 1050 horas y expuestos a carbonatación acelerada muestran una disminución del 30 % en el valor de la resistencia a la compresión con relación al obtenido a los 28 días de curado, esto puede atribuirse al ataque CO_2 al silicato cálcico hidratado, componente responsable de las propiedades mecánicas del material, lo cual concuerda con lo reportado por otros investigadores (Shi 1996; Fernández-Jimenez, A; Puertas, F 2003).

3. Results and discussions

3.1 Determination of compressive strength on AAS concretes

Compressive strength results are shown in Figure 3, where symbols AASA and AASC represent specimens exposed to natural environment and to accelerated carbonation chamber, respectively. It can be observed that natural exposure does not affect strength; on the contrary concretes evaluated at 1050 hours and exposed to accelerated carbonation present a 30% compressive strength decrease in comparison to values at 28 curing days. It may be explained due to CO_2 attack on hydrate calcium silicate, which is responsible for mechanical properties of the material, thus agreeing with reports by other researchers (Shi 1996; Fernández-Jimenez, A; Puertas, F 2003).

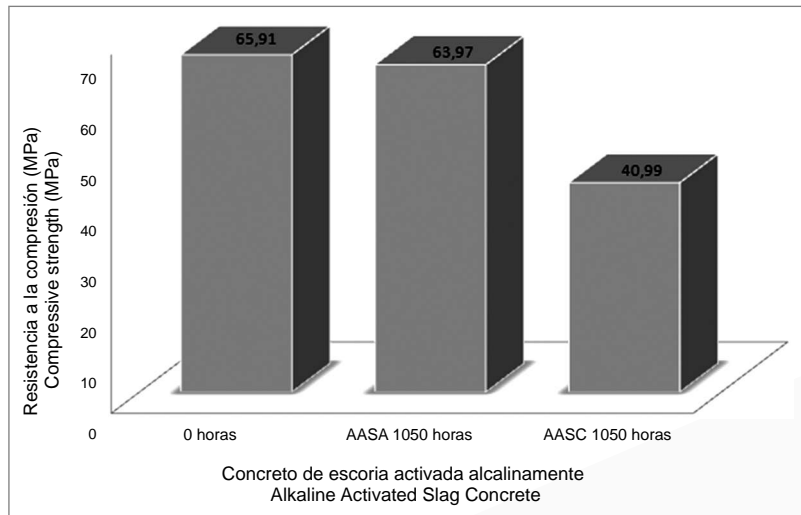


Figura 3. Resistencia mecánica del concreto AAS
 Figure 3. Mechanical Strength of AAS concrete

3.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

3.2.1 Exposición en Cámara de carbonatación

La técnica de espectroscopía de impedancia que se aplicó al concreto AAS arrojó varios modelos físicos, dependiendo del estado de evaluación. Para el caso del concreto expuesto a carbonatación acelerada (Figura 4) podemos observar que en el primer nivel evaluado, es decir a las 0 horas de exposición, se halló, el modelo de Randles modificado debido a que se encuentra el elemento de Warburg, el cual es el primer elemento electroquímico introducido para la descripción de impedancia de difusión lineal semi-infinita, que obedece la segunda ley de Fick.

$$\partial c / \partial t = D(\partial^2 c / \partial x^2) \quad (1)$$

Como se observa en la Figura 5 la introducción de un elemento de Warburg en serie con la resistencia de transferencia de carga es debido a las respuestas de los procesos faradaicos que suceden en la interfase. Éste efecto explica por qué el estado estacionario no puede ser encontrado con las técnicas convencionales como las de corriente directa (DC), resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización tafel. También explican las constantes de tiempo observadas en los espectros de la impedancia a frecuencias bajas y la necesidad para sobrepasar los valores de la resistencia de la polarización (Montemor et al., 2003). Montemor demostró que esta constante del tiempo se podría relacionar con la humedad del concreto. La respuesta de alta frecuencia también permite la determinación de la resistividad del concreto.

3.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

3.2.1 Exposure in carbonation chamber

Impedance technique applied on AAS concrete delivered several physical models, depending on evaluation stage. For the case of concrete exposed to accelerated carbonation (Figure 4), it is noticeable that in first evaluated level, i.e 0 exposure hour, modified Randles model was found provided that Warburg element is present, which is the first electrochemical element introduced for description of impedance linear semi-finite diffusion, complying with the second Fick's Law.

As indicated in Figure 5 the introduction of a serial Warburg element with load transfer strength is explained by responses of faradaic processes taking place in the interphase. Such effect explains why stationary stage cannot be found by means of conventional techniques such as direct current, linear polarization resistance and Tafel polarization curves. They also explain observed time constants of impedance spectrums at low frequencies and the need to exceed polarization resistivity values (Montemor et al., 2003). Montemor proved that such time constant could be related with concrete humidity. The high frequency response also enables the determination of concrete resistivity.

La presencia de semicírculos dislocados sugiere un comportamiento no ideal del condensador, conduciendo a la introducción del elemento de la fase constante (CPE), lo cual permite aumentar la precisión en la determinación de la resistencia a la polarización. Los valores obtenidos en el procesamiento de los resultados para AAS 0 horas se incluyen en la Tabla 1.

En la Figura 4 se observa los espectros de impedancia electroquímica de los concretos de escoria siderúrgica activada alcalinamente con exposición a carbonatación acelerada, la muestra denominada como AAS se evaluó a los 28 días de curado. En el primer nivel de carbonatación se tiene que el material se ve afectado por el fenómeno de carbonatación, esto se puede evidenciar porque sus propiedades electroquímicas han disminuido en comparación al inicial, este mismo comportamiento lo presentan las probetas carbonatadas en el segundo y tercer nivel. Se observa que el valor de la resistencia del concreto (R_{C+s}) en los cuatro diferentes niveles de carbonatación es muy similar; esto indica que la resistencia de poro del concreto, término con el cual es conocido este parámetro, tiene una tendencia a mantenerse constante, pero este valor ha disminuido con respecto al hallado para el concreto AAS a los 28 días de curado, lo que indica que la calidad de la matriz se ve modificada por el efecto de la carbonatación y por tanto el concreto carbonatado induce con mayor facilidad un proceso corrosivo sobre el acero estructural. El valor de la resistencia R_1 , que se ha relacionado a las reacciones formadas en la interfase cemento/agregados, se reduce en la medida en que se incrementa el espesor del concreto carbonatado. Este mismo comportamiento es observado para la resistencia denominada R_2 , donde se tiene que a mayor tiempo de carbonatación menor es el valor de estos parámetros. El valor de capacitancia CPE_1 disminuye a medida que transcurre el tiempo de carbonatación, esto se debe a la capa que se empezó a generar en la interfase de los agregados; por el contrario CPE_2 muestra una tendencia a aumentar, esto se debe a que la capa pasivante del acero empieza a ser vulnerable a medida que se dan las reacciones de carbonatación en el concreto.

The presence of dislocated semicircles suggests a non-ideal condenser behavior, allowing the introduction of a constant phase element (CPE), which increases determination accuracy of polarization resistivity. Obtained values, from outcomes processing on AAS 0 hours, are included in Table 1.

Figure 4 indicates electrochemical impedance spectrums of steel industry-blast furnace slag concrete alkaline activated with exposure to accelerated carbonation. The sample called AAS was evaluated at 28 curing days. In the first carbonation level, material is affected by carbonation effect, which can be proven due to the decrease of electrochemical properties in comparison to initial condition; the same behavior is reflected by carbonated samples of second and third levels. It is also observed that concrete strength value (R_{C+s}) at four different carbonation levels is quite similar, thus indicating that pores concrete resistivity (denomination for such parameter) has a constant trend, however, this value has decreased in comparison to AAs concrete at 28 curing days, which indicates that matrix quality has been altered by carbonation effect and therefore, carbonated concrete can easily lead to a corrosive process over structural steel. R_1 resistivity value, which has been related to reactions formed in cement/aggregate interface, is reduced as long as thickness of carbonated concrete increases. The same behavior is observed for the so called R_2 resistivity, where at longer carbonation period, the values of such parameters decrease. CEP_1 capacitance value decreases as long as carbonation time goes by. This is explained because of the layer that had started to generate in the aggregates interface. Contrarily CPE_2 shows an increasing trend because steel passivation layer becomes vulnerable as long as carbonation reactions take place in concrete.

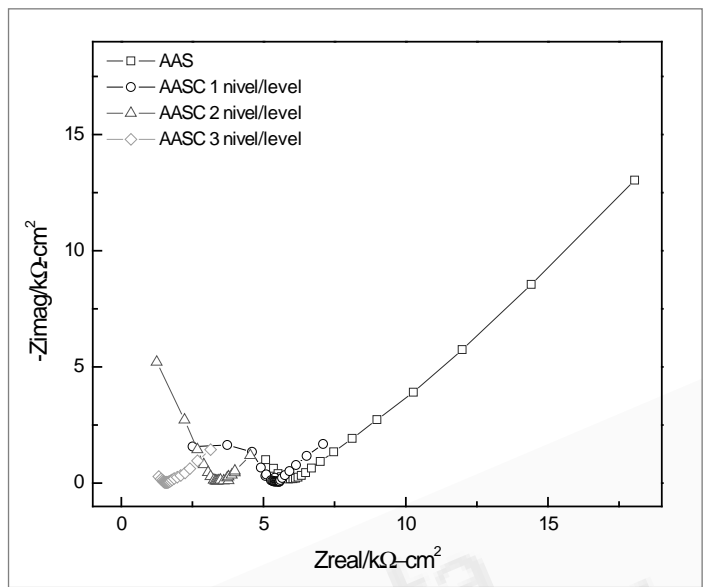


Figura 4. Diagrama de Nyquist correspondiente a los concretos AASC expuestos a carbonatación acelerada
 Figure 4. Nyquist diagram corresponding to AASC concretes exposed to accelerated carbonation

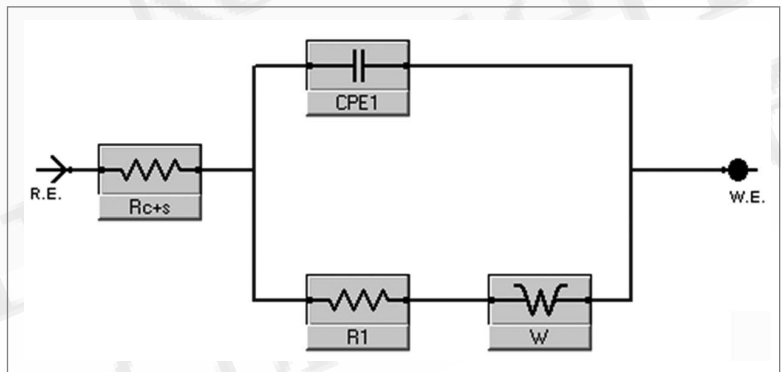


Figura 5. Circuito equivalente del AASC en el nivel 0 de carbonatación
 Figure 5. Equivalent circuit of AASC at carbonation level 0

Tabla 1. Parámetros del concreto AASC en el nivel 0 de carbonatación Rc+s: Resistencia del concreto. R1 y CPE1: Resistencia y capacitancia de la zona interfacial pasta agregados; W (elemento de Warburg): es un elemento electroquímico específico de la difusión. (A. Lasia., 2003;A.A. Sagües; 1987)

Table 1. shows AASC concrete parameters at carbonation 0 level. Rc+s: Concrete resistivity R1 and CPE1: Resistivity and capacitance of aggregate paste interfacial zone. W (Warburg element): specific electrochemical diffusion element (A. Lasia., 2003; A.A. Sagües; 1987)

Parámetros/Parameters	AASC
Rc+s ($\Omega\text{-cm}^2$)	517
CPE 1 ($S*s^a$)	23,1e-9
R1 ($k\Omega\text{-cm}^2$)	10,801
W ($S*s^{(1/2)}$)	211e-3

Para el concreto AAS en estado carbonatado se encontró que el circuito es más complejo debido a las reacciones que se presentaron cuando el material empieza la etapa de carbonatación. La Figura 5 muestra el comportamiento de los concretos sometidos a carbonatación acelerada desde las 350 horas hasta las 1050 horas, tiempo en el cual el material se carbonató al 100%. El circuito de la Figura 7 muestra una primera resistencia (R_{c+s}) asociada a la solución de poro del concreto, esta es hallada a altas frecuencias a 100kHz; luego encontramos un CPE y una resistencia asociada a la primeros elementos que se encuentran en el concreto en su parte externa, estos elementos pueden ser debidos a las reacciones generadas o absorción superficial de algunas de las especies con el ingreso del CO_2 ; luego a frecuencias intermedias podemos encontrar otros elementos tales como un CPE y una resistencia, estos elementos están asociados a la zona de transición interfacial pasta - agregados que constituyen el concreto; en dominio de bajas frecuencias normalmente se encuentra el proceso de transferencia de carga en combinación con el proceso de transferencia de masa, esto corresponde a la última R y al CPE, estos elementos están ubicados en la zona interfacial correspondiente al concreto y el acero. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

For AAS concrete under carbonated state, it was found that circuit becomes far more complex due to reactions taking place when material initiates carbonation stage. Figure 5 shows behaviors of concretes under accelerated carbonation from 350 hours up to 1050 hours, period when material reached 100% carbonation. The circuit shown in Figure 7 indicates a first resistivity (R_{c+s}) associated to concrete pores solution, which is found at high frequencies 100 kHz. Then CPE and resistivity are found associated to the first elements in concrete external zone. Such elements can be originated by generated reactions or by surface absorption of some species introducing CO_2 , and then from intermediate frequencies it is possible to find elements such as CPE and resistivity, such elements are associated to paste/aggregates interfacial transition zone in concrete. In low frequency domain the load transference process is normally found, in combination with mass transference process, which correspond to the last R and CPE, such elements are placed in the interfacial transference zone corresponding to concrete and steel. Results obtained are indicated in Table 2.

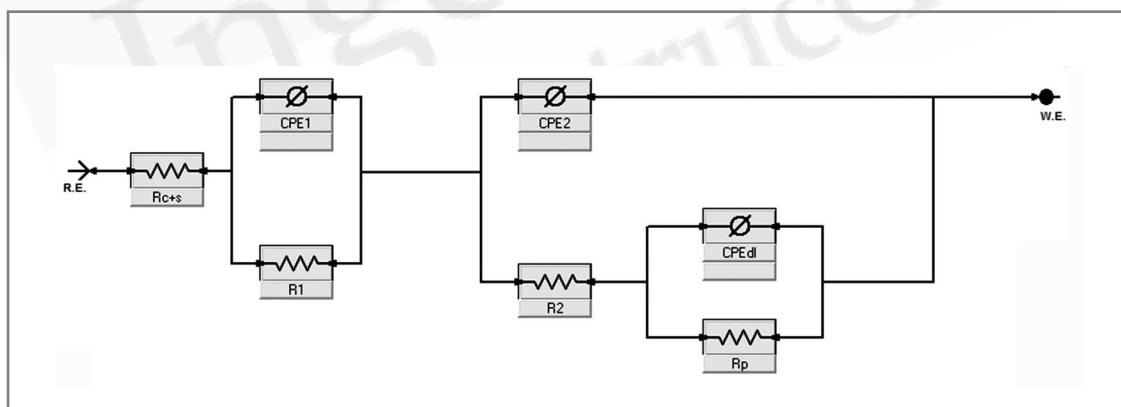


Figura 6. Circuito equivalente para los concretos AASC expuestos después de las 0 horas R_{c+s} : Resistencia del concreto. R_1 y $CPE1$: resistencia y capacitancia de la capa formada por las reacciones; R_2 y $CPE2$: Resistencia y capacitancia de la zona interfacial pasta agregados; R_p y $CPEdl$: resistencia de transferencia de carga y capacitancia de la doble capa. (D. John et al., 1981; F. Wenger et al., 1987)

Figure 6. Equivalent circuits for AASC concretes exposed after 0 hours R_{c+s} : concrete resistivity. R_1 and $CPE1$: resistivity and capacitance of layer formed by reactions. R_2 and $CPE2$: resistivity and capacitance of paste/aggregates interfacial zone. R_p and $CPEdl$: load transfer resistivity and double layer capacitance (D. John et al., 1981; F. Wenger et al., 1987)

Tabla 2. Parámetros del concreto AASC después del nivel 0 de carbonatación
 Table 2. AASC concrete parameters after carbonation level 0

Parámetros/ <i>Parameters</i>	AASC1	AASC2	AASC3
Rc+s ($\Omega \text{ cm}^2$)	133	123	129
CPE1 ($\text{S}^*\text{s}^{\wedge}\text{a}$)	0,1431	0,2532	0,396
R1 ($\Omega\text{-cm}^2$)	249	187	141
CPE2 ($\text{S}^*\text{s}^{\wedge}\text{a}$)	51,38e-12	7,8e-4	2,47e-
R2 ($\Omega\text{-cm}^2$)	5410	3340	1550
CPEd1 ($\text{S}^*\text{s}^{\wedge}\text{a}$)	71,8e-3	56,15e-3	39,96e-3
Rp ($\text{k}\Omega\text{-cm}^2$)	125,01	63	9

Con respecto a la Tabla 2 se observa que la resistencia del concreto (Rc+s) en los diferentes niveles de carbonatación es muy similar; esto indica que la resistencia de poro del concreto, termino con el cual es conocido este parámetro, tiene una tendencia a mantenerse constante. Si comparamos éste con el reportado en la Tabla 1 para el concreto AAS a los 28 días de curado y 0 horas de exposición, se aprecia que este último presenta un valor 4 veces superior, lo que indica que la calidad de la matriz se ve modificada por el efecto de la carbonatación y por tanto el concreto carbonatado induce con mayor facilidad un proceso corrosivo sobre el acero estructural. El valor de la resistencia R1 (Tabla 2), que se ha relacionado a las reacciones formadas en la capa externa, se reduce en la medida que se incrementa el espesor del concreto carbonatado. Este mismo comportamiento es observado para las resistencias denominadas R2 y Rp, donde se observa que a mayor tiempo de carbonatación menor es el valor de estos parámetros. El valor de capacitancia CPE1 y CPE2 aumenta a medida que transcurre el tiempo de carbonatación, este último se puede atribuir a la capa que se empezó a generar en la interfase de los agregados; por el contrario CPE1 disminuye, esto es debido a que la capa pasivante del acero empieza a ser vulnerable a medida que se dan las reacciones de carbonatación en el concreto.

3.2.2 Exposición en ambiente natural

Para el caso del concreto expuesto a ambiente natural se obtuvo los gráficos presentados en la Figura 7; se asocian los circuitos incluidos en la Figura 5 para el nivel 0 y en la Figura 8 para el resto de niveles. Los comentarios relacionados con el nivel 0 fueron incluidos en el numeral anterior.

Table 2 shows that concrete resistivity (Rc+s) at different carbonation levels is quite similar, thus indicating that concrete pores resistivity (denomination for this parameter) has a constant trend. If compared to parameter reported in Table 1 for AAS concrete at 28 curing days and 0 hours exposure, it is noticeable that the latter shows a value four times higher, which indicates that matrix quality was altered by carbonation effect and, therefore, carbonated concrete easily leads to a corrosion process on structural steel. Resistivity R1 value (Table 2), related to reactions developed on the external layer, decreases as long as carbonated concrete thickness is increased. The same behaviour is observed for R2 and Pr resistivities, where it is observed that at longer carbonation time, parameter values are lower. CPE1 and CPE2 capacitance values increase as long as carbonation time goes by; the latter can be attributed to the layer which started to develop on the aggregates interface. Contrarily, CPE1 decreased because steel passivation layer becomes vulnerable as long as concrete carbonation reactions develop.

3.2.2 Natural environmental exposure

In the case of concrete exposed to natural environment, graphs presented in Figure 7 were obtained. Circuits included in Figure 5 are associated for level 0 and, Figure 8 for the rest of levels. Comments related to level 0 were included in above numeral.

En la Figura 7 se observa que la tendencia presentada por el concreto AASC es contraria a la hallada por el AASA, por lo que la exposición natural permite que los parámetros electroquímicos adquieran un valor mayor y así aumente su resistencia a la polarización la cual generaría un valor menor en la velocidad a la corrosión. Cuando el concreto se deja a exposición en ambiente natural se observa una fluctuación en el valor de la resistencia eléctrica del concreto con respecto al valor registrado de a los 28 días de curado; este efecto puede asociarse a que el material continua su proceso de hidratación normal logrando una mayor compactidad y por tanto el ataque del dióxido de carbono, en los bajos niveles presentes (0.03%), sobre la superficie del concreto se ve reducido notablemente. Aun a tiempos largos de exposición el efecto de reducción en la resistencia eléctrica es mínimo contrario a lo observado en los especímenes expuestos a carbonatación acelerada. El resto de parámetros, R1, CPE1, CPE2 y R2 en términos generales incrementan con respecto al AAS. Específicamente, la resistencia a la polarización (R_p) a 1050 horas de exposición en ambiente natural (AASA 3 nivel) muestra un incremento importante, del orden de 5 veces con relación al nivel 0, esto significa una mayor estabilidad de la capa pasivante sobre la superficie del acero.

Figure 7 shows that AASC concrete trend is contrary to AASA's, so natural exposure allows electrochemical parameters to achieve a higher value thus increasing polarization resistivity, which would deliver a lower value for corrosion speed. When concrete is left under natural environmental conditions, an electric resistivity fluctuation value is observed in comparison to value registered at 28 curing days. Such effect may be explained because material continues its normal hydration process achieving higher compactation and, therefore, carbon dioxide attack - at low level (0.03%) - over concrete surface is remarkably reduced. Contrarily, in long exposure periods the effect of electric resistivity reduction is minimum compared to specimens exposed to accelerated carbonation. The rest of parameters R1, CPE1, CPE2 and R2 are generally increased if compared to AAS. Specifically, polarization resistivity (R_p) - at 1050 hours of exposure under natural environment - (AASA level 3) shows a significant 5 times increase over level 0, meaning there is higher stability of passivation layer on steel surface.

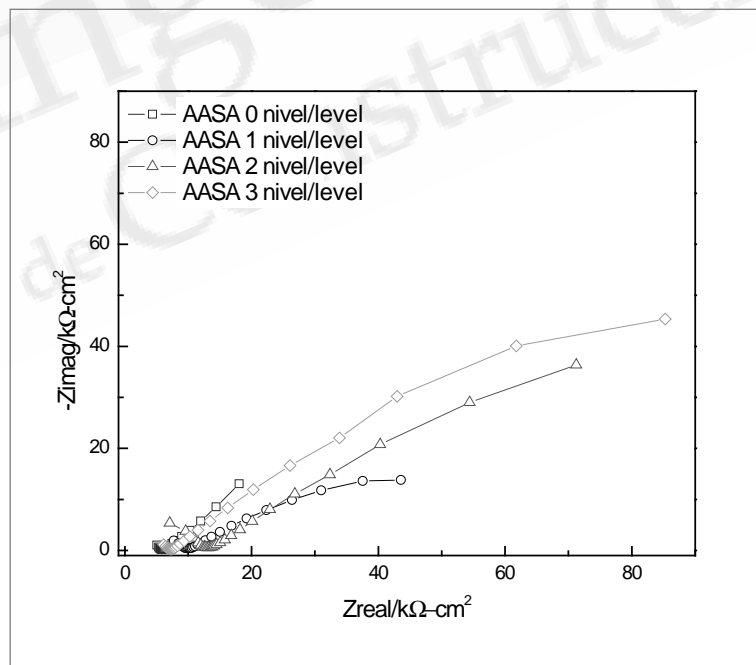


Figura 7. Diagrama de Nyquist correspondiente al concreto AASA expuestos a ambiente natural

Figure 7. Nyquist diagram corresponding to AASA exposed to natural environment

El circuito de la Figura 8 es el más común en el estudio de sistemas que involucran concretos, este modelo se encuentra en varios trabajos, entre ellos el de B. Assouli (Assouli et al., 2005). La resistencia R_{c+s} , corresponde al dominio de alta frecuencia (entre 100KHz y 1KHz) y se relaciona con la resistencia eléctrica del concreto, incluyendo la resistencia del electrolito (la resistencia del electrolito es insignificante comparado a la resistencia del concreto). R_{c+s} puede también incluir las contribuciones de los efectos de la cubierta es decir la interfase entre el electrolito y el concreto. La resistencia R_1 , corresponde al dominio intermedio de la frecuencia (de 1kHz a 50Hz), y se emplea para representar la resistencia en la zona de transición. El CPE1 corresponde a la representación de la capacitancia no-ideal en la zona de transición de interfase cemento/agregados cercanos al poro. El dominio de la frecuencia baja (50Hz a 1mHz) se utiliza para evaluar el proceso de la transferencia de carga conjuntamente con el proceso del transporte de masa y corresponde normalmente a la resistencia R_p ; CPE2 se utiliza para determinar la capacitancia no-ideal de la superficie de acero. Los valores obtenidos para estos parámetros se presentan en la Tabla 3.

Figure 8 shows the most common circuit for the study of systems involving concretes. Such model is included in several researches as B. Assouli (Assouli et al., 2005), among others. R_{c+s} resistivity corresponds to high frequency domain (between 100 KHz and 1KHz) and it is related to concrete electrical resistivity, also including electrolyte resistivity (electrolyte resistivity is significant compared to concrete resistivity). R_{c+s} may also include contribution effects on surface, i.e interface between electrolyte and concrete. R_1 resistivity corresponds to intermediate frequency domain (from 1kHz to 50 Hz) and it is employed to represent resistivity on transition zone. CPE1 corresponds to the representation of non-ideal capacitance in transition zone for cement/aggregate interface, closest to pores. Low frequency domain (50 Hz to 1mHz) is employed to assess load transfer process together with mass transportation process and normally corresponds to R_p resistivity. CPE2 is employed to determine non-ideal capacitance of steel surface. Values obtained for such parameters are shown in Table 3.

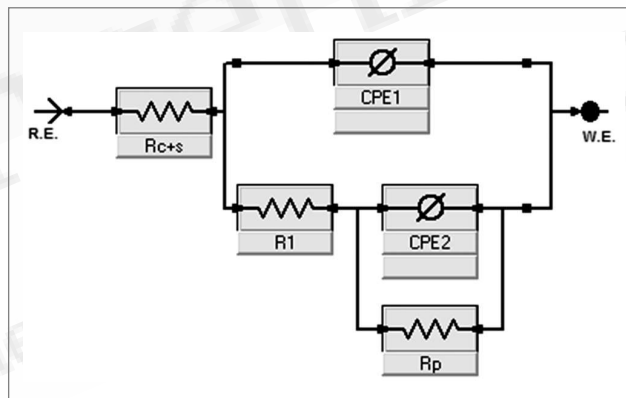


Figura 8. Circuito equivalente correspondiente a los concretos AAS expuestos a ambiente natural evaluados después de las 0 horas
 Figure 8. Equivalent circuit corresponding to AAS concretes exposed to natural environment and evaluated after 0 hours

Tabla 3. Parámetros del concreto AASA después del nivel 0 de carbonatación
 Table 3. AASA concrete parameters after carbonation level 0

Parámetros/Parameters	AASA1	AASA2	AASA3
R_{c+s} (Ω)	751,8	708	602,7
R_1 ($K\Omega$)	10,005	10,301	10,342
CPE1 ($S*s^a$)	0,071e-6	0,0935e-6	0,0405e-6
R_p ($K\Omega$)	40,610	70,133	80,513
CPE2 ($S*s^a$)	0,14	0,18	0,918

Cuando el concreto se deja a exposición en ambiente natural se observa un aumento en la resistencia eléctrica del concreto con respecto al valor registrado de 517Ω a los 28 días de curado (Tabla 1). Este efecto puede asociarse a que el material continúa su proceso de hidratación normal logrando una mayor compactación y por tanto el ataque del dióxido de carbono, en los bajos niveles presentes (0,3%), sobre la superficie del concreto se ve reducido notablemente. Aún a tiempos largos de exposición el efecto de reducción en la resistencia eléctrica es mínimo contrario a lo observado en los especímenes expuestos a carbonatación acelerada (Tabla 2). El resto de parámetros, R1, CPE1, CPE2 y Rp en términos generales incrementan aunque en grados diferenciados. Específicamente, la resistencia a la polarización Rp a 1050 horas de exposición en ambiente natural (AASA3) muestra un incremento importante, del orden de 8 veces con relación a el nivel 0, esto significa una mayor estabilidad de la capa pasivante sobre la superficie del acero.

4. Conclusiones

- La resistencia mecánica del concreto AAS disminuye cuando es sometido a un proceso de carbonatación acelerada debido a que muestran una disminución en el valor de la resistencia a la compresión con relación al obtenido a los 28 días de curado.
- El efecto de la carbonatación en el concreto AAS se observa desde el comienzo debido a que los parámetros electroquímicos disminuyen considerablemente, en especial el valor de la resistencia a la polarización.
- Los concretos AAS sometidos a condiciones de ambiente natural muestran un aumento en todos los parámetros electroquímicos, debido a la continuación del proceso de hidratación.
- La espectroscopia de impedancia electroquímica es una herramienta apropiada para obtener en detalle la información sobre las características del concreto en especial en la interfase presente en este material. La técnica EIS es conveniente debido a que permite ser usada en medios de baja conductividad, simultáneamente puede determinar los siguientes parámetros: resistencia eléctrica del concreto, resistencia a la polarización, capacitancia de la doble capa, entre otros. Se pueden cuantificar los cambios presentados en cada una de las interfases, a través de la equivalencia del circuito eléctrico.

When concrete is exposed to natural environment, an increase of concrete electric resistivity is observed in relation to 517Ω value registered at 28 curing days (Table 1). Such effect may be associated to the fact that material continues its normal hydration process achieving higher compactation and, therefore, carbon dioxide attack - at low level (0.03%) - over concrete surface is remarkably reduced. Even for long exposure periods, reduction effect on electric resistivity is not significant unlike observations from specimens exposed to accelerated carbonation (Table 2). The rest of parameters - R1, CPE1, CPE2 and Pr - generally increase although at different degrees. Pr polarization resistivity at 1050 hours of exposure period under natural environment (AASA3) shows a significant increase, about 8 times higher than level 0, this means higher stability of passivation layer over steel surface.

4. Conclusions

- Mechanical resistivity of AAS concrete decreases when exposed to an accelerated carbonation process, as it reveals a decreased value for compressive strength compared to value obtained after 28 curing days.
- Carbonation effect on AAS concrete is observed from the very beginning, provided that electrochemical parameters considerably decrease, specially the value for polarization resistivity.
- AAS concretes exposed under natural environmental conditions show an increase of all electrochemical parameters, due to the progress of hydration process itself.
- Electrochemical impedance spectroscopy is an appropriate tool for obtaining detailed information about concrete properties, especially about this material interphase. EIS is a convenient technique provided that it can be applied in low conductivity mediums. Simultaneously, it may deliver the following parameters: concrete electrical resistivity, polarization resistivity, double layer capacitance, among others. Changes developed by each interphase can be quantified by means of electric circuit equivalence.

5. Referencias / References

- Aperador W., Mejía de Gutiérrez R., Bastidas D. M. (2009), "Corrosion resistance of carbonated alkali-activated slag concrete" *Corros Sci*, 51, [4], 2027-2033.
- Assouli, B.F., Simescu, G. Debicki and Idrissi H (2005), "Detection and Identification of concrete cracking during corrosion of reinforcing concrete by acoustic emission coupled to the electrochemical techniques" *NDT&E International*, 38, [2], 682-689.
- ASTM A 706-08 Standard 2008, Standard specification for low-alloy steel deformed and plain bars for concrete reinforcement, West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials.
- Blanco G., Bautista A., Takenouti H. (2006), "EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions" *Cement and Concrete Composites*, 28, [3], 212-219.
- Bastidas D.M., Fernández-Jiménez A., Palomo, González J.A. (2008), "A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars" *Corros Sci*, 50, [3], 1058-1065.
- Bastidas D.M., Cobo A., Otero E., González J.A. (2008), "Electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures: advantages and pitfalls" *Corros Eng Sci Techn* 43, [1] 248-255.
- Bastidas D.M. (2007), "Interpretation of impedance for pores electrodes and diffusion processes" *Corrosion* 63, [2], 515-521.
- Feliu V., González J.A., Andrade C., Feliu S. (1998), "Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental Evidence and theoretical predictions" *Corros Sci* 40, [3] 975-993.
- Lasia A., (1999) "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications", New York, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Quebec, 32 [2] 134-187.
- Montemor M., Simões A., Ferreira M. (2003), "Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques" *Cement & Concrete Composites*, 25, [1], 1-12.
- Moreno M., Morris W., Alvarez M. G. and Duffó G. S. (2004), "Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content" *Corrosion Science*, 42, [11], 2681-2699
- Moreno M., Morris W., Alvarez M.G., Duff G.S. (2004), "Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. Effect of carbonation and chloride content" *Corros Sci* 46, [5], 2681-2699.
- Puertas F., Palacios M., Vázquez T. (2006), "Carbonation process of alkali-activated slag mortars" *J Mater Sci*, 41, [5], 3071-3082.
- Sagües A. A. (1987), "Technical note: equivalent circuits representing the impedance of corroding interface". *Corrosion*, 44 [3], 555-559.
- Searson J. D., Dawson J.L. (1981), "Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions", *British Corrosion Journal*, 16 [1], 102-106.
- Shi C. (1996), "Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars" *Cement Concrete Res*, 26 [3], 1789-1799.
- Song H.W., Saraswanthy V. (2006), "Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag. An overview" *J Hazard Mater*, 138, [2], 226-233.
- Wenger F., Galland J., Lemoine L. (1987), "Application of electrochemical impedance measurements to the monitoring of corrosion of reinforced concrete structures in marine environment". *EUROCOR 87*, Karlsruhe, Germany, 245-252.