



Universidad Austral de Chile

Facultad de Ciencias de la Ingeniería

Escuela de Ingeniería Civil en Obras Civiles

“CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL REFUERZO DE HORMIGONES ARMADOS EN UN MEDIO INDUSTRIAL DE RESIDUOS LÁCTEOS”

Memoria de Tesis para optar al título de
**INGENIERO CIVIL EN OBRAS
CIVILES**

Profesor Patrocinante:
Sr. Ernesto Zumelzu Delgado
Ing. Civil Metalúrgico

Profesor Co-Patrocinante:
Sr. Carlos Cabezas Cuevas
Magíster en Ciencias

Pablo Renato Moroni Rodríguez

Valdivia – 2003

Resumen

Desde hace mucho tiempo se utilizan en construcciones hormigones armados de distintos tipos de materias primas, y su comportamiento ó desempeño ha sido evaluado a través de mediciones físicas, mecánicas y de inspección visual en lo que se refiere a su deterioro por efecto ambiental; llámese corrosión por cloruros, carbonatación, oxidación y efectos climáticos.

En la presente tesis se caracteriza un tipo de hormigones, evaluando el desempeño de las armaduras, a nivel de laboratorio, en cuanto a la susceptibilidad a la corrosión en un medio industrial de residuos lácteos, representativo de determinadas condiciones ambientales a las que se somete el hormigón en instalaciones de plantas lecheras.

Para ello se somete al hormigón a las condiciones ambientales de las plantas lecheras, como son: residuos lácteos, temperatura, pH, aireación, entre otras, en una celda electroquímica, midiéndose parámetros de corrosión, como ser corrientes anódicas y catódicas, bajo las condiciones más representativas en las aplicaciones de los hormigones en este tipo de industrias.

Este estudio permite caracterizar y evaluar hormigones nacionales con aplicaciones a industrias lácteas de la región, y conocer realmente como es su desempeño en el tiempo, lo cual se compara con datos existentes en la literatura técnica.

El deterioro de las armaduras y caracterización del efecto del residuo lácteo se efectuó en los materiales mediante mediciones electroquímicas, junto a observaciones de microscopía electrónica de barrido que muestran la morfología de daño de las armaduras.

De las mediciones electroquímicas se observó que se produce corrosión durante las primeras 12 horas aproximadamente, repasivándose el sistema luego de ese período.

De la microscopía electrónica de barrido se logró observar los mecanismos de corrosión que se producen en la barra de refuerzo del hormigón armado, siendo estos principalmente de tipo transgranular y por picado.

La relevancia del trabajo investigado es de aplicación directa del fenómeno de corrosión en la especialidad, y contribuir con nuevos conocimientos e información del comportamiento de los hormigones seleccionados para el sector industrial en obras civiles.

Summary

In the building are used reinforced concrete of different type of raw materials and its tolerate has been evaluated through physical and mechanical measures and visual inspections respect to damage produced by environment effect, by chloride corrosion, carbonation, oxidation and climatic effects.

In the present Thesis a type of concrete was characterized, evaluating the performance of the steel bars, in the laboratory, respect to the susceptibility of corrosion of steel in concrete in a industrial environment of lacteous residue, that represent Ambiental conditions which the concrete is exposed into the lacteous plants.

The concrete is exposed to environmental conditions of lacteous plants, such as: lacteous residue, temperature, pH, ventilation, etc, in an electrochemical cell, measuring corrosion parameter just as anode and cathodic currents.

This study allow to characterize and evaluate national concretes with applications in lacteous industries of the region, and to know really how is the performance in the time; which is compared whit data in the technique literature.

The damage of the steel bars and the characterization of the effect of lacteous residue were carried out in the materials by electrochemical measures besides of observations into the scanning electronic microscope that shows the damage made into the steel bars.

The electrochemical measures demonstrated that the corrosion is produced during nearly the first 12 hours; and oxidizing itself later on.

The scanning electronic microscopy study demonstrated the corrosion mechanisms that produced into the reforce bar of steel in concrete, were the transgranular type and surface pitting corrosion.

The relevance of this investigation is the direct application of corrosion phenomena in the speciality, and to contribute whit a new knowledge and information of performance of the selected concretes for the industrial sector in civil engineering.

**Al esfuerzo y apoyo
de mi familia, por
ayudarme a llegar a la
meta...**

Agradecimientos

Agradezco a las personas e instituciones que colaboraron con esta tesis:

- Planta de elaboración de productos lácteos “Las Parcelas”.
- Hormigones Premix.
- Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos de la U.A.Ch., en la persona del Sr. Ernesto Zumelzu, Director de Instituto, por su patrocinio, ayuda y orientación para la realización de esta tesis.
- Instituto de Química de la U.A.Ch., en la persona del Sr. Carlos Cabezas, Director de Instituto, por su co-patrocinio, ayuda y orientación en los temas electroquímicos y de realización de esta tesis.
- Laboratorio de Ensayo de Materiales de Construcción, LEMCO.
- Unidad de Microscopía Electrónica del Instituto de Histología y Patología de la U.A.Ch., en la persona del Sr. Ricardo Silva, por su ayuda, disposición y colaboración en la toma de fotografías bajo microscopio electrónico expuestas en esta tesis.
- A todos mis amigos y personas ajenas a los temas ingenieriles, de quienes recibí apoyo y una palabra de aliento durante la realización de esta tesis.

Índice

	Página
1. Introducción	1
2. ¿Qué es la corrosión de la armadura en el hormigón?	3
3. Clasificación de los procesos de Corrosión en Hormigón.	6
4. Tipos de Corrosión en los refuerzos metálicos	7
5. Causas de la Corrosión en los refuerzos metálicos	12
6. Corrosión electroquímica	16
7. Curvas de polarización: Corrosión acelerada.	30
8. Materiales y Metodologías	35
Materiales	36
Ensayos de Laboratorio	38
9. Resultados	48
Medición de Voltaje	49
Medición de Velocidad de Corrosión	54
Estudio a microscopía electrónica de barrido.	58
10. Conclusiones	71
11. Bibliografía	74
12. Anexos	76

1. Introducción

Desde hace mucho tiempo que se utiliza el hormigón armado en las diferentes obras civiles de nuestro país, siendo una de ellas las plantas lecheras de la zona sur.

Debido a la producción de los distintos subproductos lácteos, en cada etapa se producen residuos o pérdidas de leche mediante el trasvasijado de la misma, lo que provoca que el residuo o leche caiga sobre la losa de hormigón armado, provocando la corrosión de las armaduras de las losas.

El problema de la corrosión de las armaduras no tiene solución en las plantas lecheras hasta este momento, ya que la rápida descomposición y acidez de los residuos generan las condiciones óptimas para la degradación electroquímica de la barra de refuerzo.

En los problemas de corrosión influyen muchos factores como son la calidad y características de los hormigones, el medio ambiente, entre otros.

En la presente tesis se plantea caracterizar este tipo de hormigones, evaluando su desempeño al nivel de laboratorio en cuanto a la susceptibilidad a la corrosión en un medio industrial de residuos lácteos, representativo de determinadas condiciones ambientales a las que se somete el hormigón.

Para ello se simularán las condiciones ambientales en una celda electroquímica, y se medirán parámetros de corrosión bajo las condiciones más representativas en las aplicaciones de los hormigones.

Los objetivos de la presente tesis son:

- Caracterizar el desempeño y eventual degradación del refuerzo metálico del hormigón seleccionado en un medio simulado de residuos lácteos, propio de industrias lecheras de la región.
- Identificación de los mecanismos de corrosión.
- Evaluación del grado de ataque del medio industrial estudiado sobre las muestras de hormigón.

La importancia de esta tesis está en efectuar, por primera vez en el país, un estudio de aplicación directa en la especialidad, y contribuir con nuevos conocimientos e información de las características de los hormigones seleccionados para el sector de obras civiles, específicamente a las plantas lecheras de la décima región.

2. ¿Qué es la corrosión de la armadura en el hormigón?

La corrosión de la armadura en el hormigón es el deterioro (oxidación destructiva) del acero debido a la acción del medio en el que está inmerso el hormigón armado. La corrosión ocurre como resultado de la formación de una celda electroquímica, la que consta de cuatro elementos principales (Fig. 1):

1. Un ánodo, donde ocurre la oxidación.
2. Un cátodo, donde ocurre la reducción.
3. Un conductor metálico, donde la corriente eléctrica es el flujo de electrones, y
4. Un electrolito, en este caso el residuo lácteo atrapado en los poros del hormigón, donde la corriente eléctrica es generada por el flujo de iones en el medio acuoso.

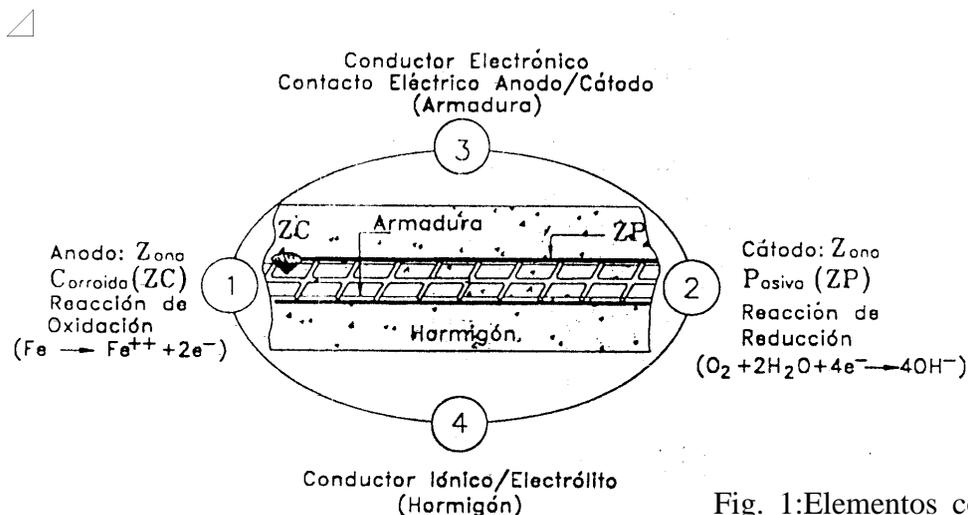


Fig. 1: Elementos constituyentes de una celda de corrosión.

Erlin, B. and Verberck, G.J. (1975)

Esta corrosión es resultado de la heterogeneidad del acero, ya sea por los diferentes tipos de aceros, soldaduras o sitios activos sobre la superficie del acero, contacto con metales menos activos, así como también de las heterogeneidades del hormigón que rodea al acero, tanto en el medio físico como químico.

Aunque la potencialidad para la corrosión electroquímica puede existir debido a la poca uniformidad del acero, la corrosión se previene, normalmente, por la formación de una película de óxido de hierro pasivante, cuando las condiciones de uso son constantes. Pero cuando éstas condiciones cambian y se produce una alteración del hormigón, ya sea fisuras en este o penetración de sustancias agresivas, se produce el rompimiento de esta película "pasiva" y la corrosión de las armaduras se desencadena con una triple consecuencia:

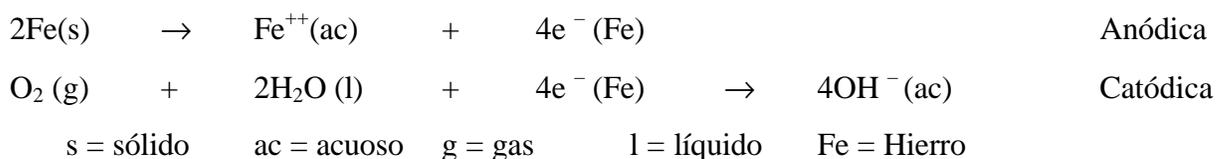
- Físicamente en el acero se produce una disminución de su sección, llegando al punto de convertirse completamente en óxido.

- El hormigón puede llegar a fisurarse o delaminarse debido a las presiones que ejerce el óxido expansivo producto de la corrosión del acero de refuerzo.
- Disminución o desaparición de la adherencia armadura-hormigón por modificación de su interfase.

Para que la corrosión en el acero se inicie y se mantenga en el tiempo existen dos mecanismos, que en general son los más aceptados. Estos son:

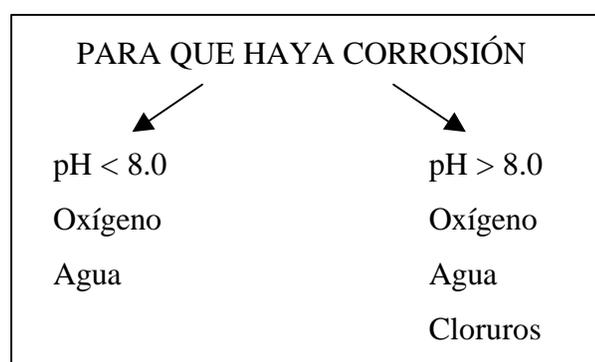
- Reducción de la alcalinidad por lixiviación de las sustancias alcalinas con agua o neutralización parcial con dióxido de carbono u otro material ácido.
- Por la acción electroquímica que involucra al ión cloruro del ambiente en presencia de oxígeno.

El acero se corroe por la reacción anódica que permite que este se disuelva como ión ferroso. Por consiguiente debe haber una reacción catódica, simultáneamente, como reducción de oxígeno, siempre en presencia de agua.

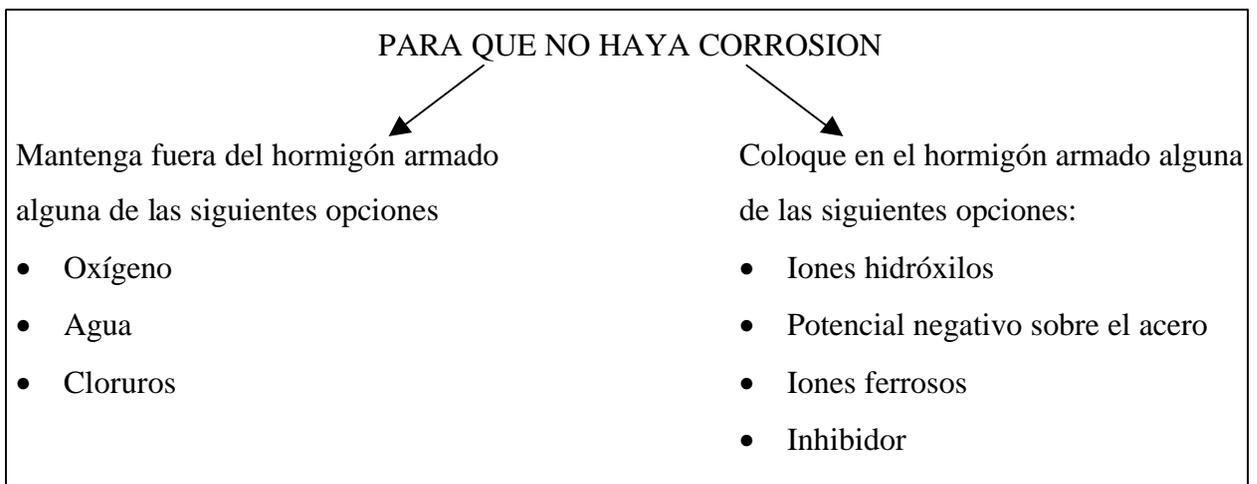


Cabe destacar que sin la presencia de oxígeno y humedad, simultáneamente en el hormigón, no es termodinámicamente posible la corrosión, y sin una cantidad mínima crítica no es posible que se desarrolle con velocidad apreciable. Ambos factores tienen un carácter ambivalente, pues cuando las armaduras están pasivadas, una cierta cantidad de oxígeno y humedad pueden servir para engrosar la capa pasivante, pero, cuando las armaduras se corroen activamente, actúan acelerando notablemente el ataque. En ausencia, sin embargo, lo detienen completamente.

Se conoce como “pasivación” al proceso de formación de una capa de óxido sobre la superficie del acero de refuerzo que sirve de protección natural ante el ataque de agentes externos.



Cuadro 1: Galvele J. (1979)



Cuadro 2: Galvele J. (1979)

De esta manera, los problemas de corrosión del acero de refuerzo están íntimamente asociados a la despasivación del mismo, por el proceso electroquímico resultante de las variaciones del medio químico sobre las distintas interfases hormigón / acero y de las diferencias metalúrgicas y mecánicas del metal. Estas variaciones producen gradientes de potencial, con flujo de corrientes eléctricas llevando a la formación de áreas anódicas y catódicas que constituyen las celdas de corrosión.

3. Clasificación de los procesos de Corrosión en el Hormigón

Los procesos de corrosión pueden ser clasificados según el medio en que se desarrollan o según su morfología.

1. Clasificación según el medio.

- Corrosión química: Bajo esta denominación se estudian todos los casos donde el metal se relaciona con un medio no iónico (por ejemplo: oxidación en aire a alta temperatura, reacción con una solución de yodo con tetracloruro de carbono, etc.).
- Corrosión electroquímica: Desde el punto de vista de la participación de iones metálicos, todos los procesos de corrosión son electroquímicos. Pero, es usual denominar “corrosión electroquímica” a la que implica un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito. A este grupo pertenece la corrosión en soluciones salinas y agua de mar, la corrosión atmosférica, la corrosión en suelos, etc.

2. Clasificación según la forma.

Si se quiere evaluar los daños producidos por la corrosión, la forma más conveniente de clasificarlos es según la forma (Fig. 2):

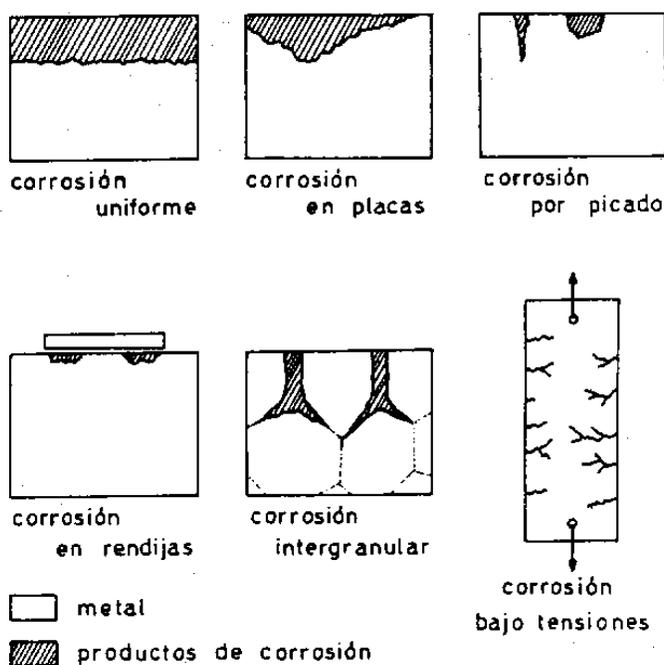


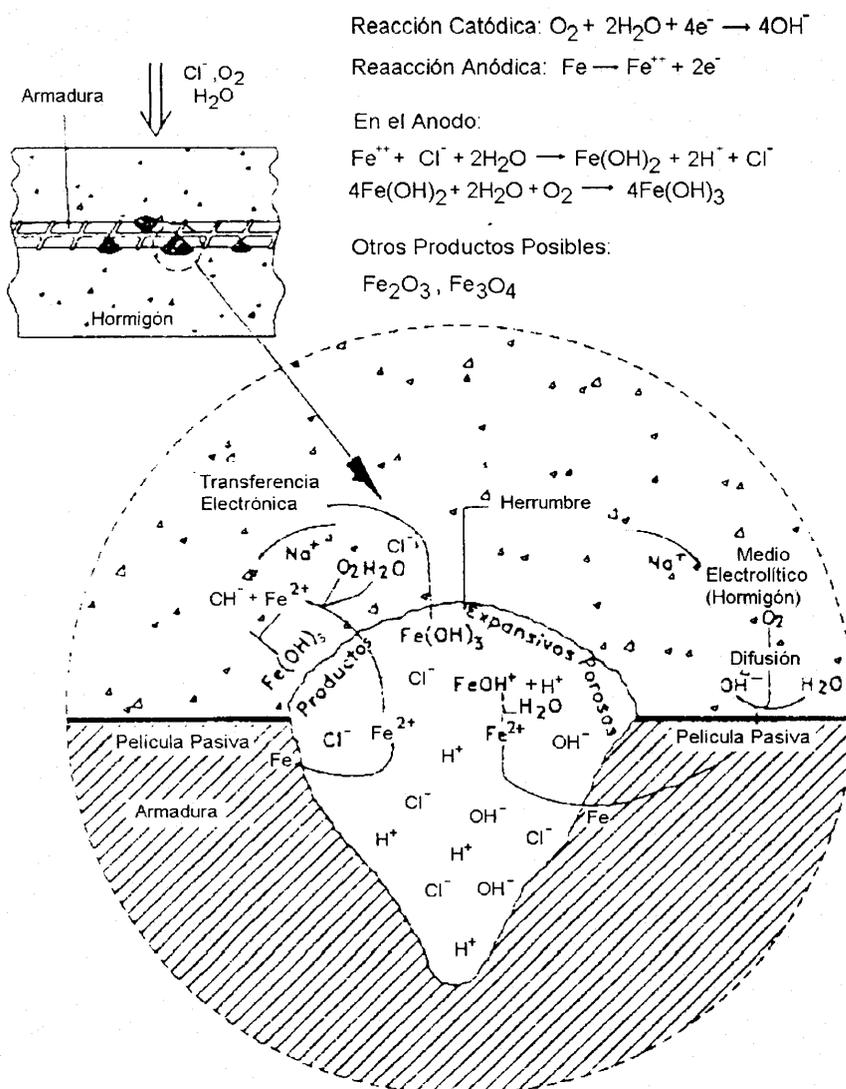
Fig. 2: Clasificación según forma. Galvele J. (1979)

4. Tipos de Corrosión en los refuerzos metálicos

Según los tipos o formas que adopta la corrosión en las barras de acero estructural estas se pueden clasificar como sigue:

1) Corrosión localizada:

- i) Corrosión por picaduras: Las picaduras en las barras de acero se forman por la disolución localizada que se produce en la película pasiva. Esto resulta del ingreso de iones cloruro al medio, que están en la masa del hormigón o porque provienen del exterior.



Así se logra formar una celda de corrosión, donde existe un área pasiva intacta (cátodo), en la que se reduce oxígeno, y otra área donde se ha perdido la película de óxido (ánodo), y en esta se produce la disolución del acero.

Son variados los factores, que actúan en conjunto, que hacen posible que la corrosión se mantenga o genere nuevas picaduras, ya que estas son autocatalíticas (generan las condiciones suficientes para su crecimiento continuo).

En el ánodo se produce ácido, debido a que los iones cloruro favorecen la hidrólisis por acción del ión Fe^{2+} para formar H^+ y Cl^- libre. Esto disminuye el pH localmente, y los iones cloruro permanecen en el medio para seguir interviniendo en el proceso de corrosión de la barra de refuerzo.

ii) Corrosión en Espacios Confinados: Aireación diferencial

La corrosión en espacios confinados puede ocurrir cuando sobre la superficie del metal existe un espacio lo suficientemente resguardado que evita el acceso continuo del oxígeno a esa zona, creándose, eventualmente, celdas diferenciales de oxígeno que inducen a la corrosión del refuerzo.

Existen varias situaciones que pueden inducir a este daño, por ejemplo la inyección en grietas (estructurales o por corrosión) de material epóxico, donde ya el medio agresivo ha llegado a la barra de refuerzo, siendo esta zona donde la corrosión se aceleraría por la falta de oxígeno. Otro ejemplo puede ser la corrosión del acero de refuerzo con revestimientos, como es el caso del uso de epóxicos, cuando la adhesión entre éste y el acero se ha deteriorado. Adicionalmente, si hay iones cloruro en el hormigón, estos pueden acumularse en el intersticio resultante entre el acero y el recubrimiento. La acidez en este espacio aumenta, lo que significa que la corrosión sigue aumentando por el proceso autocatalítico, similar al de corrosión por picadura, originando una mayor pérdida de adherencia. Esta pérdida de adherencia entre el acero y el recubrimiento puede producirse por daño mecánico (por el doblado de las varillas) o por los procesos electroquímicos que se pueden dar en el hormigón antes que los iones cloruros penetren.

En la figura 4 se muestran una serie de eventos propuestos para el progreso de la corrosión de las armaduras cubiertas con epóxicos, sujetas a situaciones muy corrosivas.

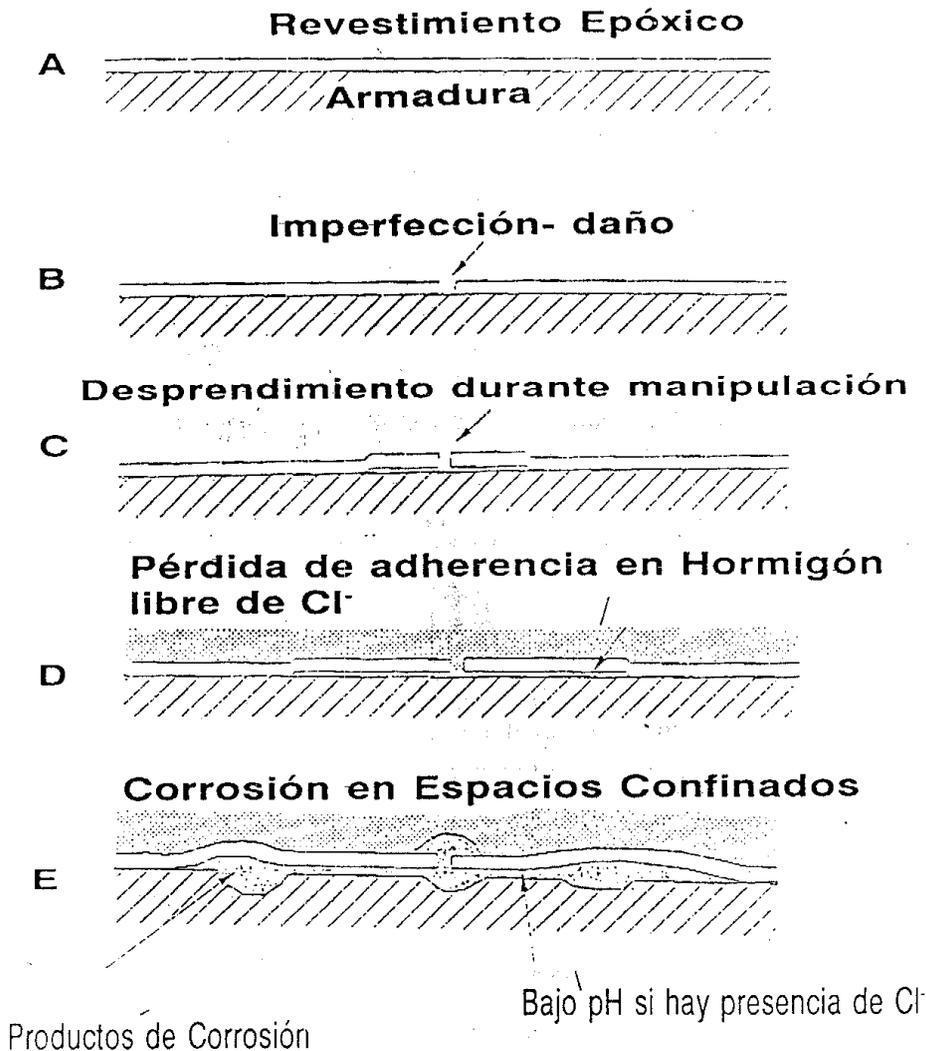


Fig. 4. Resumen de etapas en el mecanismo de corrosión por espacios confinados (armaduras con epoxi). Sagües, A. (1994)

iii) Corrosión bajo tensión.

Este tipo de corrosión ocurre cuando se dan conjuntamente tres circunstancias: aplicación de esfuerzos de tracción sobre el acero, tensiones internas en el material y un medio agresivo. Esto ocurre preferencialmente en hormigón pre o postensado, donde se utilizan aceros de alta resistencia debido, en general, a la presencia de hidrógeno atómico difundiendo a través de metal. Este hidrógeno puede provenir de diferentes fuentes: corrosión del acero, protección catódica, etc. Este daño produce también fragilidad por hidrógeno, es decir, fisuramiento o fractura del acero por acción del hidrógeno atómico a nivel microestructural. La corrosión bajo tensión es un fenómeno muy específico, generalmente asociado a una mala calidad del hormigón (mal relleno de las vainas), o a la presencia de determinados iones, generalmente aportados por algunos aditivos, o al uso de un determinado tipo de acero (templado y revenido) que se ha utilizado preferentemente en Alemania.

En el caso de aceros pretensados, la presencia de picaduras por corrosión causada por iones cloruro, puede inducir a que el acero presente corrosión por tensiones, lo que se manifiesta por fisuramiento del acero o aleación.

La única manera de confirmar la fragilidad por hidrógeno o la corrosión bajo tensión es mediante la observación microscópica de las superficies de fractura. Este daño es considerado del tipo catastrófico, ya que está asociado a una pérdida de ductilidad y a la fractura de la armadura.

iv) Corrosión por corrientes de interferencia.

Las corrientes de interferencia pueden ser definidas como las corrientes que fluyen a una estructura, y que no forman parte del circuito eléctrico / celda electroquímica específica. Para que ocurra este tipo de corrosión debe existir un intercambio de corrientes entre una estructura metálica y un medio electrolítico. La corriente continua es la que tiene el efecto más pronunciado sobre la corrosión, ya que esta fluye en un solo sentido. Por el contrario, la corriente alterna, que invierte su dirección alrededor de una centena de veces por segundo, puede causar un efecto mucho menos pronunciado.

Las fuentes más comunes de este tipo de corrientes son: sistemas de protección catódica operando en las cercanías de estructuras de hormigón armado, especialmente en medios de muy baja resistividad, como lo es el agua salobre; sistemas con potencia eléctrica, como los trenes eléctricos, máquinas de soldar, donde la estructura conectada a tierra se encuentra a cierta distancia de los electrodos de soldar, corrientes telúricas (asociadas a la actividad solar y al campo magnético de la tierra). Independientemente de la fuente, las corrientes que fluyen en un medio electrolítico son manifestaciones de diferencias de voltaje. Si en el entorno de estos gradientes de voltajes, se encuentra situada una estructura de hormigón reforzada con acero, puede existir un intercambio de corriente con el mismo, donde el punto de entrada de corriente actuaría como cátodo, pero la salida sería la zona anódica que podría causar la disolución de metal corroyéndolo.

Es importante indicar que si el acero se encuentra pasivado en un hormigón no contaminado por cloruros, esta corriente de interferencia no produciría la corrosión del refuerzo, ya que lo podría mantener pasivo o llevar a la zona de inmunidad (Figura 5). Por el contrario, si el hormigón contiene cloruros, la corrosión de refuerzo se vería acelerada drásticamente por el efecto de estas corrientes.

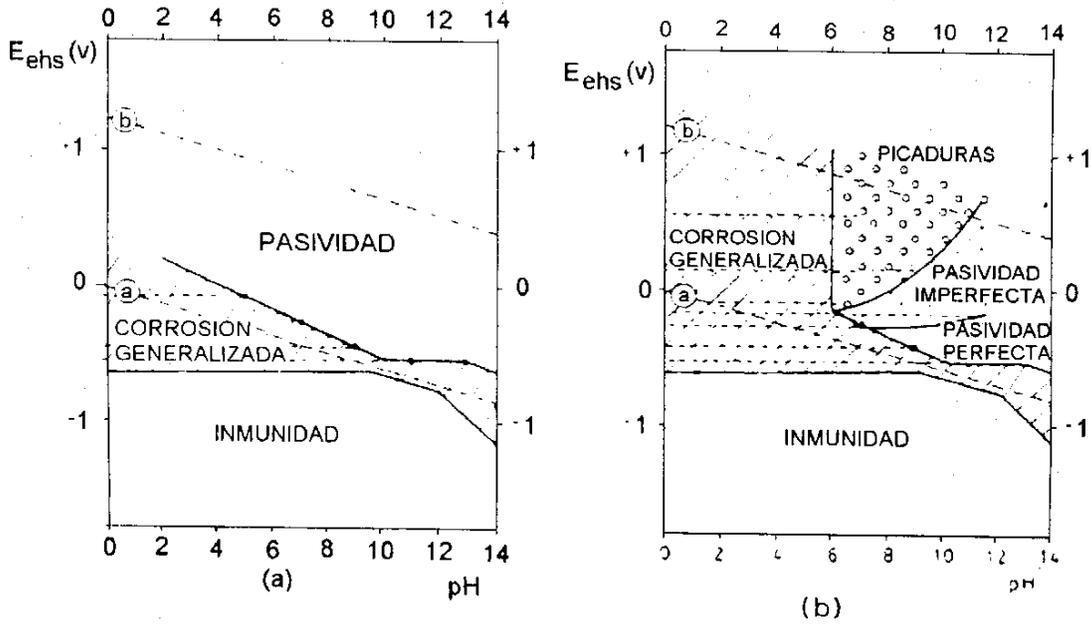


Fig. 5. Comportamiento del hierro en soluciones exenta de cloruro (a), y en presencia de cloruro (b). Pourbaix, M. (1987)

2) Corrosión uniforme o generalizada.

La corrosión uniforme es resultado de una pérdida generalizada de la película pasiva, en la superficie del acero, que resulta de la carbonatación del hormigón y/o la presencia de excesiva cantidad de iones cloruros. También puede ocurrir por efecto de la lixiviación del hormigón producida por la precolación y/o lavado por aguas puras o ligeramente ácidas. (figura 6)

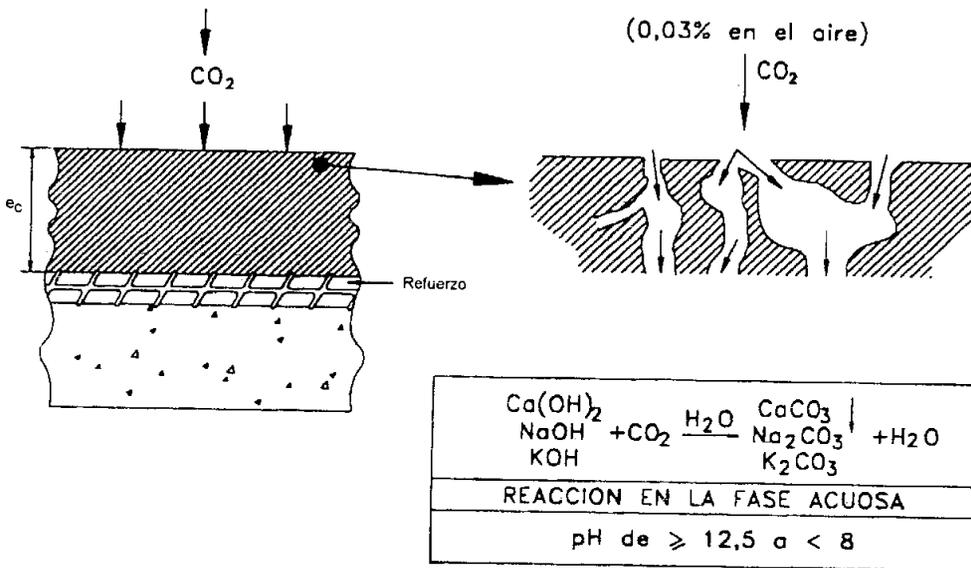


Fig. 6. Mecanismo de corrosión uniforme (carbonatación) de la armadura de hormigón. Andrade, C. et-al (1989).

3) Corrosión galvánica.

Esta corrosión se produce cuando existen dos metales de composición química diferentes en un medio electrolítico, o bien en zonas de composición diferente en un mismo metal, que conforman una micropila galvánica. En el caso de las armaduras, esta situación se dará cada vez que en alguna zona se dañe o no se forme la película pasiva característica. Esta zona actuará como ánodo frente al resto del material, donde permanece la pasivación, el cual actuará como cátodo. También podría ocurrir cuando la barra de refuerzo se encuentre con otros conductores más nobles, esto se asocia al funcionamiento de una macrocelda.

5. Causas de la Corrosión en los refuerzos metálicos

Aunque la corrosión involucra un estudio complejo, los factores son variados y de distinta naturaleza. Entre los más frecuentes se puede considerar:

1. Calidad y características del hormigón.

La calidad del hormigón depende de los materiales con los cuales es confeccionado, de la proporción de la mezcla de estos materiales y de las propias operaciones de mezclado, colocación y curado. Cada una de estas etapas tiene influencia y es decisiva en la protección que pueda brindar el material al acero.

Un hormigón protector de la armadura necesita que tenga altas resistencias mecánicas, o, si se quiere, baja relación agua / cemento, altas dosis de cemento, agregado adecuado para conseguirla y bien compacto. Respecto al recubrimiento en ambientes inocuos de baja humedad relativa, una delgada capa de concreto es protección suficiente para el acero, pero a medida que las condiciones ambientales se hacen más severas, el espesor del recubrimiento debe ser mayor. El recubrimiento y la compacidad están relacionados, por lo menos dentro de cierto rango, de tal forma que a menor compacidad se exige un mayor recubrimiento para la misma calidad protectora y viceversa.

Entre las consideraciones más importantes respecto a la calidad del hormigón están las siguientes:

- a) Aunque se use una gran cantidad de cemento por metro cúbico de hormigón, debe tenerse cuidado con la granulometría del árido, el uso de arena fina en abundancia genera un hormigón poroso. A pesar de su elevado contenido de cemento y buena resistencia a la compresión, el hormigón muy poroso es menos protector de la corrosión de la armadura, permite su carbonatación y degradación del ambiente alcalino protector del hormigón sobre la armadura.

- b) Un hormigón expuesto a la humedad y de porosidad inicial más reducida, ofrece a la armadura una mayor seguridad contra la corrosión. Es conveniente mantener inicialmente húmedas las construcciones de hormigón.
- c) Un hormigón con árido de granulometría adecuada, elaborado como una masa plástica, con el mínimo posible de agua, bien compactado y mantenido, al menos inicialmente en estado suficientemente húmedo, presentará una estabilidad máxima a los ataques de la humedad y de los gases, condición precisa para una protección ideal contra la formación de etapas de óxido en su armadura.

2. Medio Ambiente:

La calidad protectora requerida para el hormigón se precisa en función de la sollicitación o agresividad a la que va a estar sometido. Esta sollicitación se caracteriza determinándose la cantidad de exposición al sol, temperatura ambiente, humedad relativa, lluvias, vientos, etc. también depende de la porosidad del suelo, nivel freático, alternancia entre inmersión y secado, etc., para las obras que se encuentren enterradas o sumergidas.

Cuando un hormigón, con relativa porosidad, tiene una parte permanentemente húmeda y otra seca se produce la corrosión de la armadura debido a la humedad o aireación diferencial. Las zonas más críticas de los hormigones sumergidos son aquellas en que hay gradientes de humedad, resultando las partes totalmente sumergidas más estables, debido al menor acceso de oxígeno y que el ambiente es más homogéneo.

El hormigón deberá ser normalmente homogéneo, su relación agua / cemento de 0.45, su asentamiento del cono de Abrams menor de 3 pulgadas (7.6 cm), y siempre el recubrimiento de la armadura debe ser mayor a 1 pulgada (2.5 cm). Estas son las condiciones de protección mínimas para las armaduras de los hormigones en las zonas de humedad relativa del ambiente mayor de 80 %.

3. Sales Cloruros:

El equilibrio que se establece entre la calidad del hormigón y las condiciones ambientales, queda totalmente desplazado y trastornado cuando en el concreto hay sales solubles extrañas, tanto más cuanto mayor es la proporción de estas sales y más heterogénea es su distribución.

Los cloruros son los causantes de los casos más graves de corrosión, la gravedad de los casos se debe en parte a que aún en hormigones de buena calidad, si la proporción de cloruros es suficiente, se produce el deterioro del material, frecuentemente en forma espectacular, agrietándose y reventando el elemento estructural por empuje expansivo de los productos de corrosión.

Los cloruros, y las sales en general, pueden llegar al hormigón por dos caminos diferentes: uno acompañando a los materiales, frecuentemente a la arena (cloruro de sodio), a veces en los aditivos aceleradores de resistencia (cloruro de calcio) y menos frecuentemente a los otros componentes: agregado grueso, cemento o agua. El otro camino es penetrando al hormigón desde el exterior por contacto del material con un medio ambiente que contenga sales (agua de mar, terrenos salinos, aguas salobres, ambiente marino).

La actuación de los cloruros internos podría considerarse como básicamente despasivadora de la película protectora del acero. Los cloruros que llegan del exterior empapando y atravesando al hormigón, siempre tienen una fuerte gradiente de distribución entre la cara de penetración y el interior del material. Se puede considerar que su actuación principal es formando pilas de concentración diferencial.

Cuando las obras de hormigón son susceptibles de la penetración de iones cloruros, deberá protegerse la armadura confeccionando un hormigón con una relación agua / cemento 0.38, un recubrimiento no menor de 5 cms. en ningún punto de la armadura, la trabajabilidad de la mezcla menor de 3 pulgadas y la mezcla no debe contener sales ni impurezas que se sumen por su parte a la acción corrosiva.

En cuanto a la proporción de cloruro como límite peligroso, varía según el hormigón. Con hormigones compactos en ambiente estabilizado y suave, se dan casos de hormigones que permanecen estable con promedios de cloruros de hasta más de 4% siempre que estén bien repartidos.

Hormigones relativamente porosos, en ambiente húmedo pueden estar ya cerca del punto de equilibrio y una pequeña proporción de cloruros puede ser causa suficiente para desencadenar el proceso.

En hormigones pretensados, con acero más sensible y solicitado electroquímicamente por la tensión, está también comprobado en la práctica que proporciones pequeñas de cloruros, pueden resultar ya peligrosas.

Entre estos tres grupos de causas existe una relación de interdependencia, por ejemplo, a medida que las condiciones ambientales que rodean al hormigón son más agresivas o corrosivas, se necesita un material de mejor calidad para proteger al acero y viceversa.

Carbonatación:

Proceso en el cual el dióxido de carbono de la atmósfera reacciona con los componentes alcalinos de la fase acuosa del hormigón y da lugar a una neutralización de todo el material.

El cambio abrupto de pH que se produce en el interior del hormigón es el que da lugar a un frente carbonatado, que se revela bien con un indicador de fenolftaleína.

Cuando este frente llega hasta la armadura, ésta se despasiva de forma generalizada como consecuencia de la disminución del pH.

La velocidad de avance de este frente carbonatado es de vital importancia para calcular el tiempo que tardará éste en llegar hasta la armadura. La velocidad de avance es función fundamentalmente de:

- a. El contenido de humedad del hormigón.
- b. Su porosidad (relación agua/cemento).
- c. Contenido en materia alcalina carbonatable.

El contenido de humedad resulta crucial, ya que si los poros están completamente secos, el CO_2 no podrá reaccionar, y si están completamente saturados, su penetración será lentísima, debido a la baja solubilidad del CO_2 en el agua. Solo si los poros están parcialmente de agua (entre 50 y 80%) es cuando se dan condiciones óptimas para la carbonatación

La porosidad del hormigón es otro parámetro importante, ya que los poros capilares de menor tamaño están generalmente saturados de humedad y por lo tanto, inaccesible para la carbonatación.

El contenido de CaO y de alcalinos (sodio y potasio) son las materias susceptibles a carbonatarse. Cuanto mayor sea su contenido, menor será la velocidad de carbonatación, de ahí que los cementos Pórtland sin adiciones sean, en general, más resistentes a la carbonatación.

6. Corrosión electroquímica

A la temperatura ambiente la velocidad de oxidación de los metales es en general muy lenta. Sin embargo es sabido que a esta temperatura la velocidad de corrosión puede ser muy elevada. Esto se debe a la acción de un mecanismo de ataque que no se había considerado hasta ahora. A la temperatura ambiente la forma de corrosión más frecuente y más seria es de índole electroquímica.

La hipótesis de que la corrosión es un proceso electroquímico es bastante antigua. La idea surgió como resultado de los primeros trabajos con pilas galvánicas, y se supuso que durante la corrosión actuaban micropilas en el metal. La primera mención del tema se atribuye por algunos autores a De la Rive (1830), en tanto que otros la adjudican a Thénard (1819). La demostración cuantitativa de la relación entre corrientes eléctricas y ataque de metales en corrosión se debe a Evans y Hoar (1932). Estos autores demostraron que durante la corrosión se cumplen las leyes de Faraday.

Origen de las corrientes eléctricas durante la corrosión

En los procesos de corrosión electroquímica sucede que, en general, circulan sobre el material expuesto a corrosión corrientes eléctricas que originan el ataque. Las causas más frecuentes son:

- a) Dos o más metales distintos en contacto (corrosión galvánica). Tal como ocurre con el aluminio en contacto con el cobre o con el grafito.
- b) Presencia de fases diferentes en una misma aleación. Por ejemplo: aleaciones termotratables de aluminio, aceros inoxidable sensibilizados, etc.
- c) Presencia de capas de óxidos conductores de electrones. Por ejemplo, óxido de laminación en chapas de hierro, o capas de aceite carbonizado en el interior de tubos de cobre.
- d) Diferentes grados de aireación de una pieza metálica. Se observa que las zonas en que escasea el oxígeno se comportan como ánodos cuando están unidas a otras zonas con buena aireación.
- e) Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados. Tal es el caso de las corrientes vagabundas en estructuras metálicas enterradas.
- f) Presencia de oxidantes en el medio, que causan la disolución electroquímica de un metal aun cuando éste sea puro, sin segundas fases, y aislado de otros metales.

Potenciales de electrodo

Al sumergir un metal en una solución acuosa se inicia un intercambio continuo de iones metálicos entre la fase metálica y la fase acuosa. La velocidad de intercambio en una dirección no será igual al de la otra. Predominará la que disminuye la energía libre del sistema.

Tratándose de partículas cargadas, el paso de iones del metal a la solución creará una diferencia de potencial en la interfase metal-solución, que al ir aumentando, se opondrá al paso de nuevos iones. Finalmente se alcanzará una diferencia de potencial a la cual la variación de energía libre por paso de iones a la solución o de la solución será nula. Se habrá alcanzado así el equilibrio termodinámico.

Si el metal está sumergido en una solución que contenga sus propios iones, se alcanzará una diferencia de potencial en el equilibrio, diferencia que será distinta en cada metal. Iones como los del oro y platino tenderán siempre a abandonar la solución y depositarse sobre el metal, que ganará así un potencial positivo respecto de la solución. Por otra parte, metales como el magnesio o el cinc tenderán siempre a pasar a la solución, sea cual fuere la concentración de sus iones, y a adquirir potenciales negativos respecto de la solución.

La medida directa de la diferencia de potencial entre el metal y la solución es experimentalmente impracticable. En cambio resulta factible formar una pila con dos electrodos y medir la diferencia de potencial entre ambos. Por esto se buscó un electrodo cuyo potencial fuese fácilmente reproducible y se lo tomó como patrón. Se eligió para este fin el electrodo normal de hidrógeno, que consiste en una lámina de platino platinada, sumergida en una solución ácida, de actividad de hidrógeno igual a 1, 0 M (molar) (pH = 0), y sobre la cual se hace burbujear hidrógeno a la presión de 1 atmósfera. Por convención se asigna a este electrodo, a cualquier temperatura, el potencial cero. De esta manera el potencial de los demás electrodos está dado por la pila que forman estos con el electrodo de hidrógeno, véase el Cuadro II.

La energía libre de un sistema electroquímico varía al variar la concentración iónica en la solución. Del mismo modo varía el potencial de electrodo y se obtiene la *ecuación de Nernst* para potenciales de electrodo del tipo $M^{z+}(ac) + Ze(M) \Leftrightarrow M(s)$:

$$e = e^o + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln(M^{z+})$$

donde:

ϵ = Potencial, en escala de hidrógeno, del metal M en una solución de concentración (M^{z+}) de sus iones.

R = Constante de los gases. : $8.314 \frac{J}{^{\circ}K \cdot mol}$

F = Constante de Faraday. : $96500 \frac{Cb}{mol}$

T = Temperatura absoluta, en $^{\circ}K$.

z = Electrones transferidos.

ϵ° =Potencial del metal M en una solución de sus iones de concentración igual a la unidad.

Cuadro II. Serie Electroquímica

Electrodo	Potencial Normal (ϵ°) (en voltios)
$\text{Au}^{+++} + 3e^- = \text{Au}$	+1,42
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{Ag}^+ + 1e^- = \text{Ag}$	+0,7996
$\text{Fe}^{+++} + 1e^- = \text{Fe}^{++}$	+0,770
$\text{Cu}^{++} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,3402
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,000
$\text{Pb}^{++} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,1263
$\text{Sn}^{++} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,1364
$\text{Ni}^{++} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,23
$\text{Fe}^{++} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,409
$\text{Cr}^{+++} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{++} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,7628
$\text{Al}^{+++} + 3e^- = \text{Al}$	-1,706
$\text{Mg}^{++} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,375
$\text{Li}^+ + 1e^- = \text{Li}$	-3,045

Galvele J.
(1979)

Pilas

Al unir dos electrodos, diferentes, se forma una pila. Sean por ejemplo cobre y cinc metálicos en soluciones que contengan sus propios iones. Las diferencias de potencial entre metal y solución serán las indicadas en el Cuadro II. El cobre tendrá un potencial positivo, respecto a la solución, igual a +0,34 V. El cinc, en cambio, tendrá un potencial negativo respecto a la solución, igual a -0,76 V. Nótese que estos valores son arbitrarios y se originan por haber tomado el potencial de electrodo de hidrógeno como igual a cero.

Si se unen las dos soluciones entre sí mediante un puente salino habrá entre ambos metales una diferencia de potencial medible de 1,1 V. Se recurre a un puente salino, por ejemplo una solución saturada de KCl, para evitar la mezcla de las dos soluciones y a la vez para disminuir la diferencia de potencial que suele formarse en las uniones entre dos electrolitos diferentes.

Si se unen ahora los metales con algún buen conductor electrónico, por ejemplo, un alambre de cobre, se tendrá una pila en cortocircuito, y la cantidad de corriente que circule estará determinada por la resistencia del electrolito y la diferencia de potencial entre las soluciones adyacentes a los electrodos.

Sobre el electrodo de cobre tendrá lugar la reacción catódica de depósito de iones cobre: $\text{Cu}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$, en tanto que sobre el electrodo de cinc tendrá lugar la reacción anódica de disolución del metal: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e^-$.

El electrodo de cinc se corroerá. La corriente que circule será una medida de la velocidad de reacción en ambos electrodos, y en este caso, si hay otras reacciones que interfieran, la velocidad anódica de disolución debe ser igual a la velocidad catódica de depósito.

Si se mide ahora el potencial de electrodo del cinc y el del cobre respecto a sus soluciones, se verá que los mismos variaron. El potencial del cinc será menos negativo respecto a su solución, y el del cobre menos positivo. La razón de esto es que para que circule una corriente neta, los electrodos deben apartarse del equilibrio, deben polarizarse.

Sobretensión y polarización

Cuando un metal está en equilibrio, con una solución que contenga sus propios iones, a falta de reacciones que interfieran, el metal tendrá un potencial ϵ dado por la ecuación de Nernst. Si se hace circular una corriente por dicho electrodo, el potencial variará, y el nuevo valor del potencial E dependerá de la corriente. La diferencia entre ambos potenciales se denomina *sobretensión* (h):

$$h = E - \epsilon$$

Puede ocurrir que el potencial inicial no sea igual al potencial reversible termodinámico ϵ , sino que debido a reacciones que interfieren, tenga un valor distinto: U_{mix} . Éste es el caso más común en corrosión y dicho valor se llama potencial de corrosión o potencial mixto. Este potencial también varía, si se hace circular una corriente por el electrodo y esta variación se llama *polarización* (h'):

$$h' = E - U_{mix}$$

Veremos ahora los diferentes tipos de sobretensión que se presentan en los procesos electroquímicos.

Sobretensión de transferencia de carga (η_t)

Al estudiar en fisicoquímica la cinética de reacciones químicas o electroquímicas se encuentra que las velocidades de reacción están limitadas por una barrera de potencial que separa el estado inicial del final. Esta barrera se denomina energía de activación. Modificando la altura de dicha barrera es posible modificar también la velocidad de una reacción.

En las reacciones electroquímicas las barreras de potencial se pueden modificar mediante variaciones del potencial de electrodo. Es tan importante esta variación en los procesos electroquímicos, que basta la variación de 1 voltio en el potencial de electrodo para que aumente en más de 10.000.000.000 la velocidad de una reacción.

Cuando esta barrera es el único impedimento para la reacción, la sobretensión medida se llama sobretensión de transferencia de carga (η_t). Además puede demostrarse que la velocidad de

la reacción medida por la densidad de corriente, es una función logarítmica de la sobretensión del tipo:

$$h = a + b \cdot \log i$$

donde h representa la sobretensión, i la densidad de corriente, y a y b constantes. Esta ecuación se llama ecuación de Tafel.

Sobretensión de difusión (η_D)

Normalmente los iones, tanto antes de reaccionar como después de haberlo hecho, deben pasar por una serie de etapas que, a su vez, pueden frenar la reacción electroquímica. Se tienen así diversas formas de sobretensión que se suman a la transferencia de carga.

Una de estas sobretensiones es la de difusión. Su efecto es particularmente importante en los procesos de corrosión controlados por la reacción catódica. Por ejemplo, cuando la velocidad de corrosión está determinada por la velocidad de llegada de oxígeno a la superficie del metal en corrosión. También la sobretensión de difusión juega un papel importante en las reacciones de electrodeposición de metales.

Los electrodos sumergidos en electrolito se encuentran rodeados por una película de líquido de espesor δ , cuya movilidad es prácticamente nula. El espesor de dicha película varía con el grado de agitación del electrolito. En soluciones fuertemente agitadas puede reducirse a valores de hasta 10^{-3} cm, en tanto que en soluciones estancas suele tener unos 10^{-2} cm de espesor. El transporte de materia a través de esta película ocurre por difusión.

Sobretensiones de cristalización (η_c); de reacción (η_R) y ohmica (η_Ω)

En un proceso de electrodeposición de metales, la etapa de difusión superficial del metal depositado hasta ubicarse en un sitio ordenado de la red cristalina puede ser una etapa lenta. Esto da lugar a lo que se conoce como *sobretensión de cristalización* (η_c).

Puede ocurrir en otros casos que el ión reaccionante, M^{++} , no se encuentre libre en la solución, sino que resulte de una reacción previa. Si esta reacción es lenta, interferirá con el proceso de electrodo y creará una nueva forma de sobretensión, conocida como *sobretensión de reacción* (η_R). Estas dos formas de sobretensión no son muy frecuentes en los procesos de corrosión.

Finalmente, hay una caída óhmica de potencial, o *sobretensión óhmica* (η_Ω), que puede localizarse en películas de óxido que cubren el electrodo, o puede localizarse en el electrolito. En el primer caso es causa del campo eléctrico que lleva al crecimiento del óxido. En el segundo caso, en cambio, su valor no afectará el proceso del electrodo, por lo que se debe eliminar de las mediciones.

Pila Cu-Zn

En el caso de la pila Cu-Zn que vimos arriba, el efecto de la sobretensión puede esquematizarse tal como muestra la figura 4. Cuando no circula ninguna corriente entre los dos electrodos, la diferencia de potencial entre los electrodos es de 1,1 V. En cambio, al unir los electrodos de la pila en cortocircuito, la diferencia de potencial entre ellos no será 1,1 V, sino el valor indicado en el gráfico como RI ; donde R es la carga óhmica del sistema. Por el electrodo de cobre circulará una corriente catódica igual a I , en tanto que por el electrodo de cinc circulará una corriente anódica igual a I_+ , y debe cumplirse la condición:

$$I_+ = -I$$

Conociendo las curvas de polarización de ambos electrodos, esquematizadas en la figura 4, se puede predecir en forma cuantitativa la velocidad de corrosión del cinc.

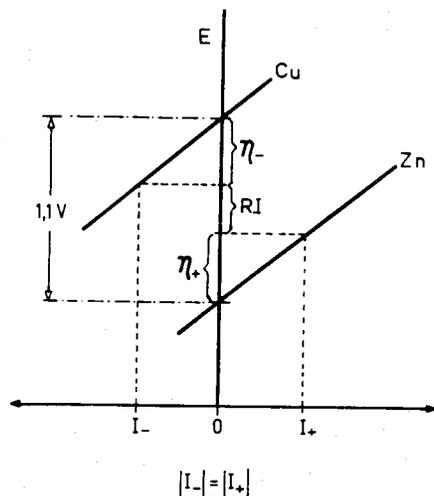


Fig. 4. Curvas de polarización esquemática correspondientes a la pila Cu-Zn. Galvele J. (1979)

En el caso de la pila Cu-Zn sólo considerarnos la reacción anódica de solución del cinc y la reacción catódica de depósito del cobre. Veamos ahora algunas reacciones anódicas y catódicas frecuentes en corrosión.

Reacciones anódicas

De las numerosas reacciones anódicas posibles, las que interesan en corrosión son las de disolución del material afectado. O sea el paso de iones metálicos de la red metálica al medio corrosivo. Por ejemplo:

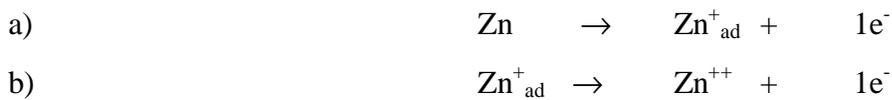


El paso directo de iones de la red metálica a la solución, tal como implica la ecuación anterior, es relativamente raro. En general el proceso de disolución de un metal suele ocurrir por etapas más o menos complejas, y la ecuación anterior muestra sólo el estado inicial y final.

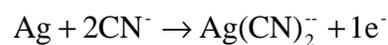
Algunos metales siguen un mecanismo de reacción anódica simple. Por ejemplo, la plata, en soluciones de ácido perclórico, pasa directamente a la solución según la reacción:



Un poco más compleja es la reacción de disolución anódica del cinc en ácido perclórico, que ocurre en dos etapas:



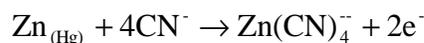
La reacción de disolución anódica de la plata en soluciones concentradas de cianuros es apreciablemente más compleja. La reacción total es: $\text{Ag} + 3\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_3^{--} + 1\text{e}^-$, y ocurre en dos etapas. En la primera se produce la reacción de transferencia de carga:



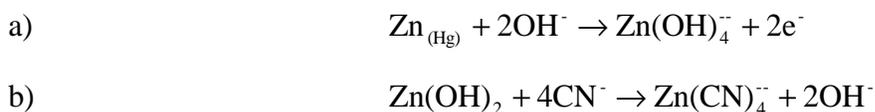
que luego es seguida por la reacción química:



Son numerosos también los casos en que la reacción del electrodo es gobernada por iones presentes en la solución y que no participan en la ecuación total. Por ejemplo, en la disolución de amalgama de cinc en soluciones de cianuro la reacción total es:



Pero se observa que la velocidad de disolución del cinc está fuertemente controlada por la concentración de iones OH^- presentes en la solución. Un estudio detallado del proceso de disolución muestra que éste ocurre en dos etapas:



De este modo los iones OH^- no se consumen durante la reacción, pero participan en la misma "catalizándola". Precisamente a este tipo complejo de mecanismo de disolución pertenece, por ejemplo, la disolución del hierro en medio ácido.

Curvas de polarización anódica

Vimos hasta ahora que si un metal se encuentra al potencial de equilibrio termodinámico, habrá un intercambio de iones entre el metal y la solución, pero no habrá paso neto en ninguna de las dos direcciones. Vimos también que al circular una corriente neta, el potencial del metal varía y se observa una sobretensión. Ésta, que puede mantenerse arbitrariamente en cualquier valor, es la que determina el comportamiento del metal. Cuando la sobretensión es positiva circulará una corriente positiva por la interfase metal-solución y el metal se corroerá. Midiendo la corriente que circula a cada sobretensión se obtiene una curva de polarización anódica que tendrá alguna de las formas indicadas en la figura 5.

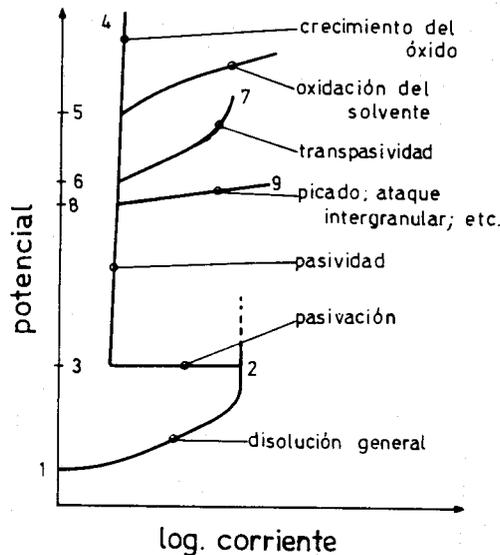


Fig. 5. Posibles formas que puede tener una curva de polarización anódica. Galvele J. (1979)

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. A sobretensiones mayores comienzan a influir otros factores (difusión de productos o de reactantes, acumulación de productos de corrosión, formación de óxidos, etc.) y la relación lineal deja de cumplirse.

En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma *activa*. Si se sigue elevando el potencial, se observa que en algunos casos la velocidad de corrosión permanece alta, en tanto que en otros la corriente cambia bruscamente: 2-3. En estas condiciones la corriente de disolución puede disminuir cuatro, cinco o más órdenes de magnitud, y aparecerá lo que se conoce como *pasividad*. Sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución. Las propiedades de esta película determinan el comportamiento que presentará el metal a potenciales más altos.

Si la película pasivamente es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando de espesor, sin que se note un aumento importante de la corriente, 3-4 (por ejemplo, Al, Zr, Ta, etc.).

Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones, una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, 5, la solución comenzará a descomponerse (por ejemplo: Fe, Ni, etc.). Si en la solución se encuentran sustancias que se oxidan a un potencial inferior al de desprendimiento de oxígeno también se notará un aumento de la corriente.

Cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente, 6-7, acompañado en este caso por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como *transpasividad*, y lo presentan elementos tales como el cromo o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.

En ciertas soluciones, por encima de un cierto potencial, la película pasivante puede perder su estabilidad. Esto ocurre, en general, en forma localizada y produce un aumento de la disolución del metal, 8-9. Es el fenómeno llamado picado y lo presentan metales tales como el

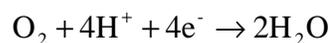
hierro, cromo, circonio, aluminio, etc. , en presencia de iones tales como cloruros, nitratos, bromuros, etc. También puede observarse en estas condiciones ataque intergranular o la aparición de corrosión bajo tensión.

En la práctica es poco probable que un metal alcance potenciales superiores al punto 8 sin la aplicación de una corriente externa. Una excepción importante es la corrosión del acero inoxidable y otras aleaciones con alto contenido en cromo, cuando se encuentran en presencia de ácido nítrico concentrado. En este caso, puede llegarse al potencial indicado por el punto 6 y se observa ataque por transpasividad. Pero por lo general es usual observar que los metales se encuentran en algún potencial entre los puntos 1 y 6, y se advierte ataque general, pasivación, picado, ataque intergranular, etc.

Cuando, mediante suministro de corriente externa, el potencial de un metal es controlado y mantenido a un valor entre los puntos 3 y 8, la corrosión será despreciable y se tiene la llamada *protección anódica*. En cambio, si el metal es llevado, también artificialmente, a un potencial por debajo del punto 1, la corrosión se torna termodinámicamente imposible y se dice que el metal se encuentra bajo *protección catódica*. Esto último sólo es estrictamente cierto cuando 1 es el potencial de equilibrio correspondiente a la disolución del metal. Si 1 es un potencial mixto, tal como se verá más adelante, la corrosión del metal podrá proseguir aún a potenciales inferiores a 1.

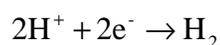
Reacciones catódicas

Una de las reacciones catódicas más importantes en los procesos de corrosión es la de reducción del oxígeno:



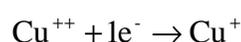
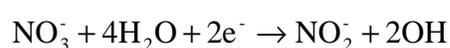
Esta reacción ocurre en casi todos los procesos de corrosión en medios acuosos.

Otra reacción catódica importante, en especial en los casos de corrosión en ácidos o en ausencia de oxígeno, es la de desprendimiento de hidrógeno:



El hidrógeno formado en esta reacción puede desprenderse y pasar al medio ambiente, o puede ser absorbido por un metal en proceso de corrosión. En el segundo caso el metal puede formar hidruros o fragilizarse.

Otras reacciones catódicas, no tan frecuentes, aunque de gran importancia en algunos casos de corrosión, son:



Todas las reacciones catódicas necesitan para producirse la superficie de un material conductor de electrones. En el laboratorio se producen, para su estudio, sobre electrodos inertes, por ejemplo platino. Pero también pueden tener lugar sobre metales en corrosión, o en metales pasivos cuyos óxidos pasivantes sean conductores de electrones.

En cuanto al mecanismo de reacción, las reacciones catódicas pueden presentar las mismas complicaciones que las ya vistas en las reacciones anódicas.

Curvas de polarización catódica

En el estudio de los procesos de corrosión es muy importante conocer las características de las reacciones catódicas que participan en el proceso.

Tal como se verá más adelante, de la reacción catódica depende que un metal permanezca pasivo, se pique, se ataque en forma activa o no sufra corrosión alguna. Las características más frecuentes de las curvas de polarización catódica son las indicadas en la figura 3.

Potencial mixto (U_{mix})

Desde el punto de vista de la corrosión, un metal en presencia de sus iones, que se encuentre al potencial de equilibrio termodinámico previsto por la ecuación de Nernst, no es más que una curiosidad de laboratorio. Normalmente, sobre un metal en corrosión ocurren en forma simultánea e independiente dos o más reacciones electroquímicas.

De modo que si A, en la figura 6(a), es la curva de polarización del metal, y B la curva de una reacción que también tiene lugar sobre el metal en forma simultánea e independiente (por ejemplo, la reducción del oxígeno), la curva de polarización experimental del sistema estará dada por la suma de las dos reacciones independientes, curva C. Al no circular corriente externa, el metal se encontrará a un potencial U_{mix} , llamado potencial de corrosión, al cual la reacción anódica de A y la catódica de B son iguales y opuestas. En tales condiciones t_c dará la velocidad máxima de corrosión natural del metal en el medio considerado.

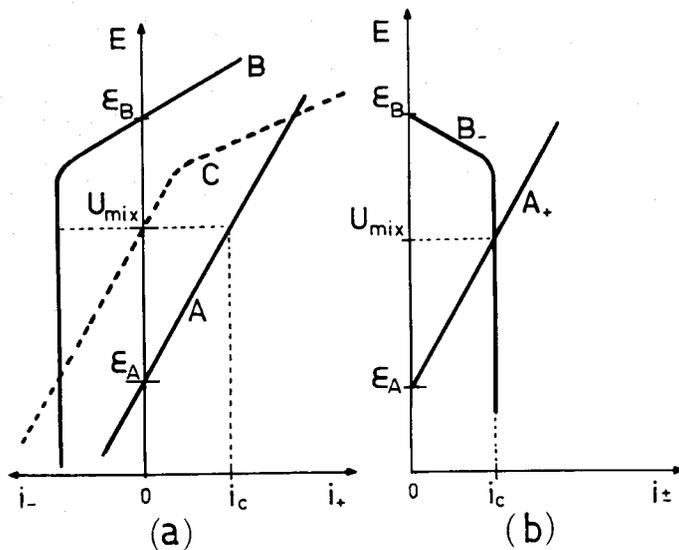


Fig. 6. (a) Reacciones simultáneas sobre un mismo electrodo; A: reacción parcial, predominantemente anódica, con potencial de equilibrio = ϵ_A ; B: reacción parcial predominantemente catódica, con potencial de equilibrio ϵ_B . La suma de ambas da la curva C. U_{mix} : potencial mixto; i_c : corriente de corrosión. (b) Las mismas curvas, representadas según el Diagrama de Evans. Galvele J. (1979)

Se llama potencial mixto, o potencial de corrosión, al potencial al cual la sumatoria de las corrientes positivas, correspondientes a las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo es igual a la sumatoria de las corrientes negativas. Si en vez de usar la representación anterior, se representan las corrientes positivas y negativas sobre el mismo lado del diagrama se simplifica la ubicación de los potenciales de corrosión, ya que estarán dados por los puntos de intersección de la curva anódica de A con la catódica de B. Se tienen así los llamados *diagramas de Evans*, figura 6(b).

La combinación de diferentes curvas de polarización que forman los diagramas de Evans permite predecir el comportamiento de diferentes metales en diversos medios corrosivos. Por ejemplo, de acuerdo con Hoar, el hierro en medios ácidos oxidantes dará el diagrama de la figura 7, donde el trazo continuo corresponde a la curva de polarización anódica del hierro, y los trazos punteados a las diferentes curvas de polarización catódica.

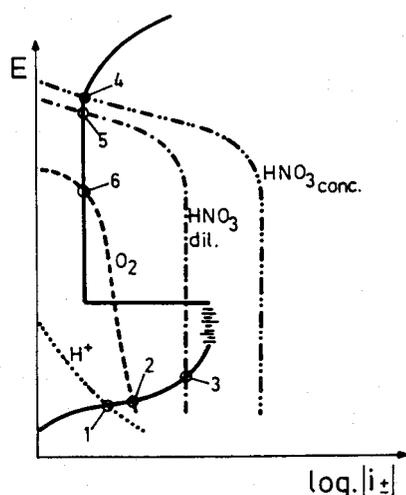


Fig. 7. Diagramas de Evans, según Hoar, para hierro en medio ácido en presencia de diferentes oxidantes. Trazo continuo: curva de polarización anódica del hierro. Trazo punteado: curvas de polarización catódica de los diversos oxidantes. Galvele J. (1979)

Según este diagrama, en un medio ácido no oxidante el hierro sufre ataque con desprendimiento de hidrógeno en el punto 1. La presencia de oxígeno aumenta la velocidad de ataque y lleva el potencial al punto 2. La presencia de ácido nítrico diluido acrecienta aun más el

ataque, llegando al punto 3. Con ácido nítrico concentrado el potencial de corrosión del hierro asciende hasta el punto 4, y el metal se pasiva. Si el metal pasivado se pasa a una solución de ácido nítrico diluido, el potencial baja hasta 5, conservando la pasivación. Ésta podría conservarse aun en un ácido no oxidante, sulfúrico, si se suministrara abundante oxígeno, punto 6. De esta manera, conociendo las curvas de polarización, es posible predecir el comportamiento de un metal en cualquier medio.

Diagramas de Pourbaix

Los libros de química y electroquímica ofrecen abundante información útil sobre las posibles reacciones que pueden ocurrir durante la corrosión de un metal. Se sabe por ejemplo que un metal se disuelve con formación de iones metálicos a un dado potencial. A un potencial inferior no hay disolución, y además dicho potencial no es afectado por el pH del medio. Se sabe también que si el metal se disuelve y da un óxido o hidróxido, la reacción ocurre a un potencial que depende del pH.

Del mismo modo es sabido que si se neutraliza una solución ácida que contenga iones metálicos, al llegar a un cierto pH comienza a formarse precipitados de hidróxidos. El pH al cual comienza esta precipitación se puede calcular en función de la concentración de los iones metálicos.

También se sabe que, en numerosos casos, al aumentar el pH se llega a un cierto umbral por encima del cual los hidróxidos precipitados se redisuelven y dan aniones o iones complejos.

Todo esto es importante en el estudio de la corrosión, pues en las condiciones en que se forman productos solubles es de esperar que haya ataque corrosivo. En las condiciones en que se forman productos insolubles, estos pueden entorpecer la corrosión y aun proteger el metal pasivándolo.

Por desgracia todos estos datos se hallan muy dispersos en la literatura y resulta muy engorroso tener que revisar tablas y hacer cálculos cada vez que se quiere saber que ocurre con un cierto metal a un potencial y pH dados. Pourbaix halló una forma ingeniosa de reunir estos datos en un solo diagrama. Para ello recurrió a una representación del potencial en función del pH. En este gráfico, figura 8(a), las líneas horizontales corresponden a reacciones en que hay intercambio de electrones independientes del pH.

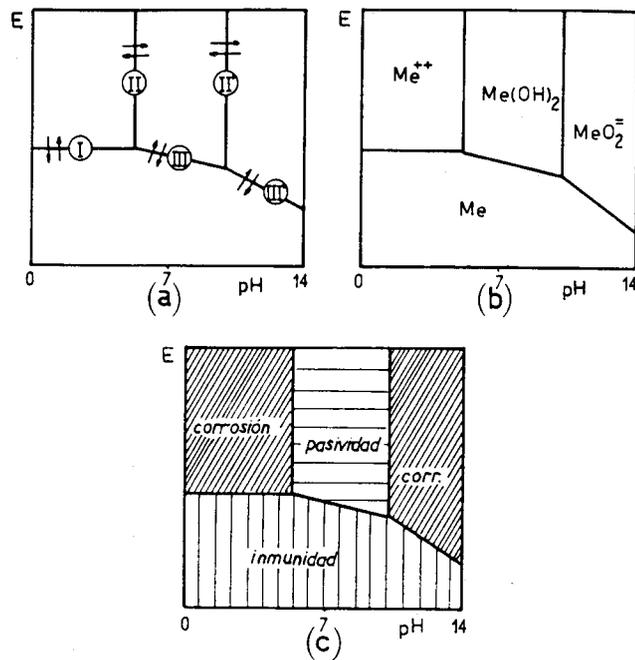
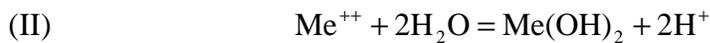


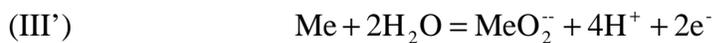
Fig. 8. Construcción de un diagrama de Pourbaix. Galvele J. (1979)



Las líneas verticales corresponden a las reacciones dependientes del potencial, pero independientes del pH:



Aquellas reacciones que dependen a la vez del potencial y del pH pueden presentar diversas pendientes.



Representadas estas reacciones en el diagrama E-pH, quedan delimitadas las zonas de estabilidad termodinámica de las diferentes especies químicas, figura 8(b).

En las zonas donde la especie química termodinámicamente estable es el metal (Me), éste no sólo no será atacado, sino que si en el medio corrosivo hay iones del mismo metal (Me^{++}) estos tenderán a depositarse. Esta zona del diagrama de Pourbaix se clasifica como *zona de inmunidad* a la corrosión. En las zonas del diagrama donde las fases estables son especies disueltas, la termodinámica predice que el metal tenderá a transformarse totalmente en tales especies (Me^{++} MeO_2^-). Éstas son las *zonas de corrosión*. Finalmente, las condiciones que llevan a la formación de productos sólidos ($Me(OH)_2$) deben producir un entorpecimiento del proceso de corrosión. Éstas suelen llamarse *zonas de pasividad*. De este modo el diagrama de Pourbaix permite determinar el comportamiento que se espera de un metal en diferentes condiciones de potencial y pH (Fig. 8(c)).

Debe tenerse presente que los diagramas de Pourbaix sólo ofrecen una descripción termodinámica del sistema metal-solución. Indican el estado final al que tiende el sistema, pero no mencionan la velocidad con que se llega a tal estado.

Por ejemplo, los diagramas de Pourbaix muestran que a $\text{pH} = 0$ el hierro se corroe cuando se encuentra a potenciales superiores a $-0,4 \text{ V}$, y el cromo también se corroe a ese pH cuando se encuentra a un potencial superior a $-0,9 \text{ V}$. Sin embargo, un estudio cinético del sistema puede dar resultados sorprendentes. En H_2SO_4 a un potencial de $+0,2 \text{ V}$, tal como lo predice el diagrama, el hierro se corroerá. Una chapa de hierro de 1 mm de espesor tardará menos de 2 horas en disolverse. Pero aumentando el potencial del hierro hasta $+1,0 \text{ V}$, la misma chapa de hierro durará más de 100 años. Si en vez del hierro se usase una chapa de acero inoxidable, a ese mismo potencial, la duración prevista sería superior a 6.000 años. Pasado este tiempo se habrá cumplido lo predicho por la termodinámica, pero desde un punto de vista práctico basta saber que se está frente a un material *muy resistente* a la corrosión.

7. Curvas de polarización: Corrosión Acelerada

Determinación y uso

En el capítulo anterior vimos que para predecir la velocidad de corrosión de un sistema, hay que conocer las curvas de polarización de cada una de las reacciones electroquímicas que lo componen. Por esto la determinación y estudio de las curvas de polarización es fundamental en los trabajos de corrosión.

Las curvas de polarización se pueden determinar mediante una corriente constante y midiendo el potencial. Se repite este procedimiento a diferentes valores de corriente, midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Se obtienen así las llamadas *curvas galvanostáticas*. Ésta es la técnica de medición más simple en cuanto a equipo se refiere, si bien sólo puede usarse cuando las curvas de polarización muestran una variación monótona. No es adecuada en casos en que hay cambios bruscos en la curva $i-E$, tal como ocurre durante la pasivación de metales.

La otra forma de determinar la relación $i-E$ consiste en aplicar un potencial constante y determinar la forma en que varía la corriente. Estas *curvas potencioestáticas* requieren equipos más complejos que los anteriores, pero son las que encuentran mayor aplicación en los estudios de corrosión de metales.

Curvas galvanostáticas

El equipo experimental necesario para el trazado de curvas galvanostáticas es muy simple (Fig. 9(a)), pues se requiere como única condición que la resistencia del circuito R sea mucho mayor que la resistencia de la celda, r . De este modo se consigue que la corriente permanezca constante, independientemente de los fenómenos que ocurran en la celda.

Es conveniente que el milivoltímetro que se use para medir el potencial sea de gran impedancia de entrada, 10^9 ohmios o mayor. De otro modo la corriente que circula entre la probeta y el electrodo de referencia puede afectar las mediciones. En general, un pH-metro cumple bien estas condiciones.

Si la probeta muestra resistencia positiva en todo el intervalo de corrientes usado, la curva galvanostática así obtenidas es idéntica a una curva potencioestática. Sin embargo, si el sistema presenta un intervalo de resistencia negativa, por ejemplo durante la pasivación, la curva galvanostática mostrará una discontinuidad en su trazado. Las curvas galvanostáticas no sirven para estudiar sistemas pasivos, razón por la que se prefieren las curvas potencioestáticas.

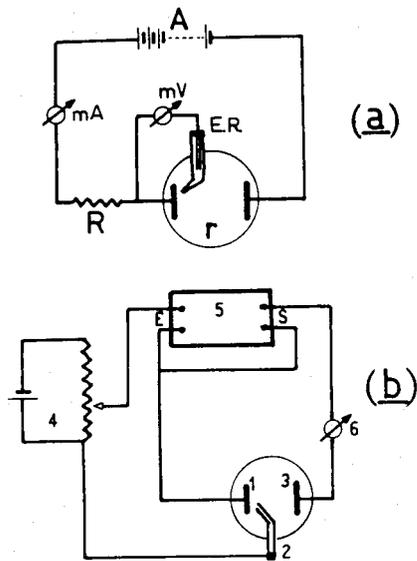


Fig. 9. (a): Circuito galvanostático de trazado de curvas de polarización. A: fuente de corriente continua; R: resistencia; r: resistencia de la celda; mV: milivoltímetro; mA: miliamperímetro; ER: electrodo de referencia. (b): Circuito potencioestático. 1: probeta; 2: electrodo de referencia; 3: contraelectrodo inerte; 4: circuito potenciométrico; 5: potencioestato; E: entrada; S: salida; 6: amperímetro o registrador de corriente continua. Galvele J. (1979)

Curvas potencioestáticas. Potencioestatos.

Con circuitos tan simples como los galvanostáticos no es posible mantener una probeta a un potencial constante, que no sea afectado por la corriente. En general se requiere un circuito electrónico que mantenga el potencial constante y tenga una velocidad de respuesta suficientemente grande. Estos equipos, llamados potencioestatos, fueron desarrollados inicialmente por Hickling en 1942. La forma de operar de un potencioestato se ve esquemáticamente en la figura 9(b).

El potencioestato permite mantener constante el potencial de la probeta 1, medido respecto al electrodo de referencia 2. El potencial deseado se fija mediante el circuito potenciométrico 4. El potencioestato tiene una entrada E, de alta impedancia, que al detectar una diferencia entre el potencial 1-2 y el fijado en el circuito 4, envía una corriente entre 1 y 3 tal que compense dicha diferencia. Una característica importante de un potencioestato es su velocidad de respuesta. En general se logra que desde la detección de una diferencia en E hasta su compensación se tarde de 1 a 10 microsegundos.

La corriente medida en el instrumento 6 es igual a la que circula por la probeta, y se usa como medida de la velocidad de corrosión de la probeta. La curva de polarización potencioestática se obtiene a partir de los valores de corriente medidos en 6 para cada potencial.

Densidad de Corriente y Velocidad de Corrosión

Conocida la densidad de corriente a que se disuelve un metal, o aleación, es posible calcular la velocidad de corrosión del mismo expresada en $\text{kg}/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$, en $\text{mm}/\text{día}$; o en alguna otra forma conveniente.

Este tipo de cálculo se realiza bajo las condiciones de:

- Corrosión uniforme.
- Velocidad de corrosión constante o linealmente creciente

Las leyes de Faraday establecen que se necesitan 96493 culombios (1 faradio) para disolver (o liberar) un equivalente gramo de cualquier elemento. Recordando que 1 amperio corresponde al paso de 1 culombio por segundo, es fácil hacer la conversión de densidad de corriente a velocidad de corrosión.

Por ejemplo, si una chapa de hierro se disuelve según la siguiente reacción: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; a una densidad de corriente de 1 A/cm^2 se tiene (peso equivalente del Fe = 27,8 g),

$$\begin{aligned} 1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} &= 1 \frac{\text{culombio}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} = \frac{1}{96493} \frac{\text{equivalentes gramo de Fe}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} = \frac{27.8}{96493} \frac{\text{gramos de Fe}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \\ &= 2.88 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} = 2.49 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^2 \cdot \text{día}} \end{aligned}$$

De la misma manera, considerando que la densidad del hierro es $7,86 \text{ g/cm}^3$, es posible calcular la velocidad de penetración del proceso de corrosión:

$$1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} = \frac{27.8}{96493 \cdot 7,86} = 3,67 \times 10^{-5} \frac{\text{cm de Fe}}{\text{s}} = 31,7 \frac{\text{mm}}{\text{día}}$$

A fin de familiarizar al lector con los órdenes de magnitud con que se trabaja en las curvas de polarización se han calculado en los Cuadros III y IV los valores correspondientes a una serie de metales comunes.

Se observa a "grosso modo" que la vida de una chapa metálica de 1 mm de espesor será de menos de 1 hora cuando la densidad de corriente es de 1 A/cm^2 . Si se reduce la corriente a 1 miliamperio por centímetro cuadrado, la duración de la chapa llega a un mes. Para un microamperio por centímetro cuadrado la duración estimada asciende a casi un siglo, y finalmente a una densidad de corriente de 1 nanoamperio por centímetro cuadrado la duración estimada de la chapa es de unos 1000 siglos.

Cuadro III. Velocidad de Corrosión de un Metal Sometido a una Densidad de Corriente de 1 A/cm²

Metal	Peso Equivalente g	Densidad g/cm ³	Pérdida de Peso kg/dm ² día	Penetración mm/día
Ac. Inox. (304)	26,0	7,9	2,33	29,5
Fe → Fe ²⁺	27,9	7,86	2,50	31,8
Fe → Fe ³⁺	18,6	7,86	1,66	21,2
Cu → Cu ²⁺	31,8	8,92	2,85	31,9
Cr → Cr ³⁺	17,3	7,20	1,55	21,5
Ni → Ni ²⁺	29,3	8,90	2,62	29,5
Al → Al ³⁺	9,0	2,7	0,81	29,8
Zn → Zn ²⁺	32,7	7,14	2,93	41,0
Zr → Zr ⁴⁺	22,8	6,49	2,04	31,4

Cuadro IV. Tiempo que Tarda una Chapa Metálica de 1 mm de Espesor en Ser Perforada

Metal	Densidad de Corriente			
	1 A/cm ²	1 mA/cm ²	1 μA/cm ²	1 nA/cm ²
Ac. Inox. (304)	49 min	34 días	93 años	92.800 años
Fe → Fe ²⁺	45 min	31 días	86 años	86.200 años
Fe → Fe ³⁺	68 min	47 días	129 años	129.200 años
Cu → Cu ²⁺	45 min	31 días	86 años	85.900 años
Cr → Cr ³⁺	67 min	46 días	127 años	127.400 años
Ni → Ni ²⁺	49 min	34 días	93 años	92.900 años
Al → Al ³⁺	48 min	33 días	92 años	91.900 años
Zn → Zn ²⁺	35 min	24 días	67 años	66.800 años
Zr → Zr ⁴⁺	46 min	32 días	87 años	87.200 años

Galvele J.
(1979)

Rangos de velocidades de corrosión medidos in situ

Los valores de corriente de corrosión, I_{corr} , que se miden en estructuras reales son del mismo orden de las que se obtienen en laboratorio. Así, se miden muy infrecuentemente valores de I_{corr} superiores a $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ que valores $0.1-1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ son los valores más frecuentes en las estructuras que se corroen activamente. Cuando el acero está pasivo los valores que se registran son muy pequeños (menores que $0.05-0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Los valores de I_{corr} se han clasificado en los rangos que muestra la tabla C1.

Tabla C1: clasificación en niveles de las velocidades de corrosión que se miden in-situ y en el laboratorio.

Velocidad de corrosión		Nivel de corrosión
($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\mu\text{m}/\text{año}$)	
< 0.1	< 1	Despreciable
0.1 – 0.5	1 – 5	Bajo
0.5 - 1	5 – 10	Moderado
> 1	> 10	Alto

Rodríguez J. et al. (2003)

8. Materiales y Metodologías

8.1. Materiales

Para este estudio se utilizaron los siguientes materiales:

Para la realización de las seis probetas de hormigón se usó:

1. 6 barras de acero de 10 mm espesor y 10 cm de largo A44-28H.
2. 6 moldes de PVC 110 sanitario de 20 cm de alto.
3. 6 tapagorros para PVC 110 sanitario.
4. 6 mangueras de gas de 9 cm. de largo aprox.
5. 6 mangueras de gas de 15 cm. de largo aprox.
6. Cable de Cobre forrado de 3mm forrado aprox.
7. Pintura antióxido.
8. Hormigón HP 350 (80) 40/06 de Hormigones Premix S.A.- Planta Valdivia. Utilizado en la pavimentación de una calle en el sector de Torobayo. (Ver Anexo 1 para datos de análisis de laboratorio)
9. Broca de 3mm. para metal.
10. Silicona o Tapa goteras.

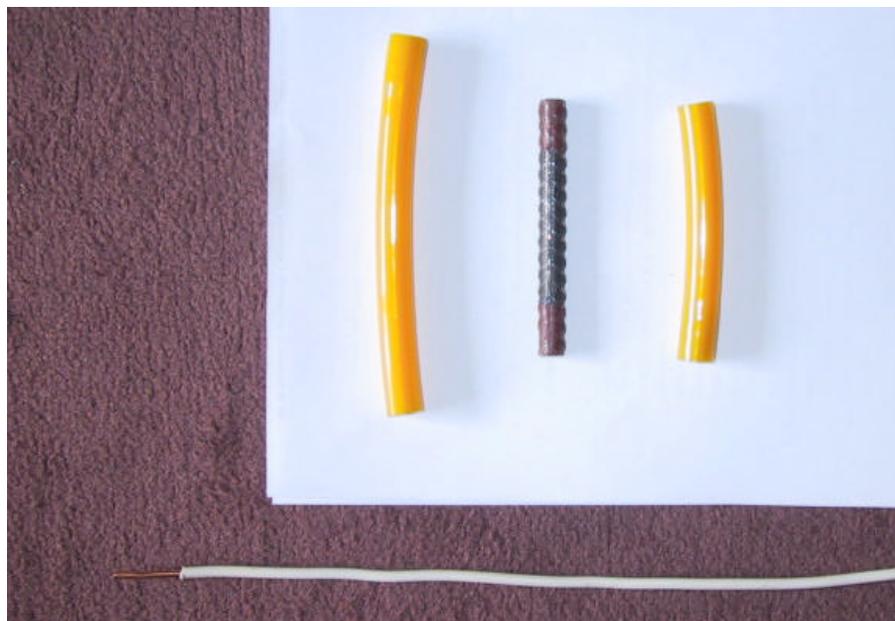


Fig. 1: Materiales interiores de las probetas (tipo).

Para la realización de los ensayos en el laboratorio de química se utilizó:

1. Dos voltímetros (Fig. 2).
2. Un potencióstato (Fig. 3).
3. Un electrodo de referencia de cobre con sulfato de cobre Cu/CuSO_4 (Fig. 4).
4. Lámina de cobre.



Fig. 3



Fig. 2



Fig. 4

8.2. Ensayos de laboratorio

Estudio de conservación de muestra de residuo lácteo.

En este estudio se procedió a medir el pH a la muestra de residuo lácteo proporcionada por la planta lechera “Las Parcelas”, ubicada en el sector de Cayumapu a 25 Km de la ciudad de Valdivia.

Además este estudio servirá para conocer cuanto tiempo se alcanza la acidez máxima, que es el tiempo que se utilizará para la experimentación en laboratorio.

Con el suero (o residuo lácteo) se procedió a preparar 14 muestras en frascos de vidrio (11 de 100 ml y 3 de 250 ml), de los cuales 7 de 100 ml se les dejó a temperatura ambiente, y el resto refrigerados para observar la variación de pH con respecto al tiempo y temperatura. Las mediciones de pH, hechas en un pH metro digital, fueron hechas durante 10 días, realizando la medición aproximadamente a las 11 hrs de cada día.

Las mediciones de pH se expresan en la tabla N°1 y sus respectivos gráficos en las figuras 5 y 6 respectivamente.

Tabla N°1: Mediciones de pH

Muestra	01-Abr	02-Abr	03-Abr	04-Abr	05-Abr	06-Abr	07-Abr	
Temperatura ambiente	1	6.31	5.35	4.43	4.25	4.25	4.23	4.20
	2	6.32	5.35	4.40	4.25	4.28	4.26	4.23
	3	6.32	5.36	4.38	4.24	4.26	4.25	4.22
	4	6.31	5.37	4.35	4.26	4.26	4.26	4.23
	5	6.31	5.37	4.36	4.24	4.25	4.23	4.18
	6	6.31	5.35	4.35	4.24	4.24	4.23	4.19
	7	6.30	5.35	4.37	4.26	4.28	4.29	4.26
Prom	6.31	5.36	4.38	4.25	4.26	4.25	4.22	

Muestra	01-Abr	02-Abr	03-Abr	04-Abr	05-Abr	06-Abr	07-Abr	
Refrigeradas	8	6.30	6.30	6.18	6.13	6.01	5.87	5.71
	9	6.29	6.31	6.23	6.13	6.05	5.95	5.80
	10	6.28	6.30	6.22	6.15	6.04	5.95	5.79
	11	6.28	6.31	6.23	6.15	6.05	5.98	5.82
	12	6.30	6.31	6.15	6.07	5.96	5.85	5.69
	13	6.32	6.30	6.17	6.09	5.97	5.86	5.71
	14	6.34	6.30	6.15	6.07	5.96	5.86	5.73
Prom	6.30	6.30	6.19	6.11	6.01	5.90	5.75	

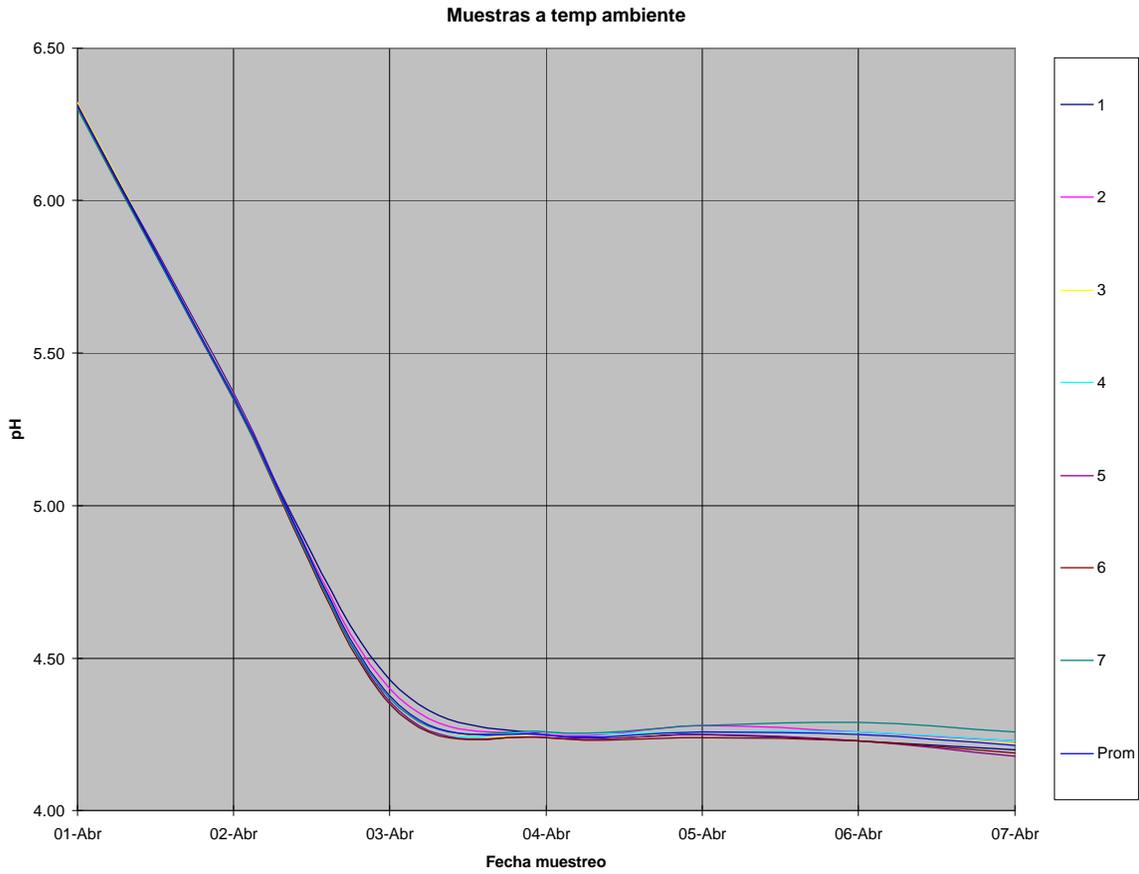


Fig. 5: Gráfico de medición de pH a muestras a temperatura ambiente.

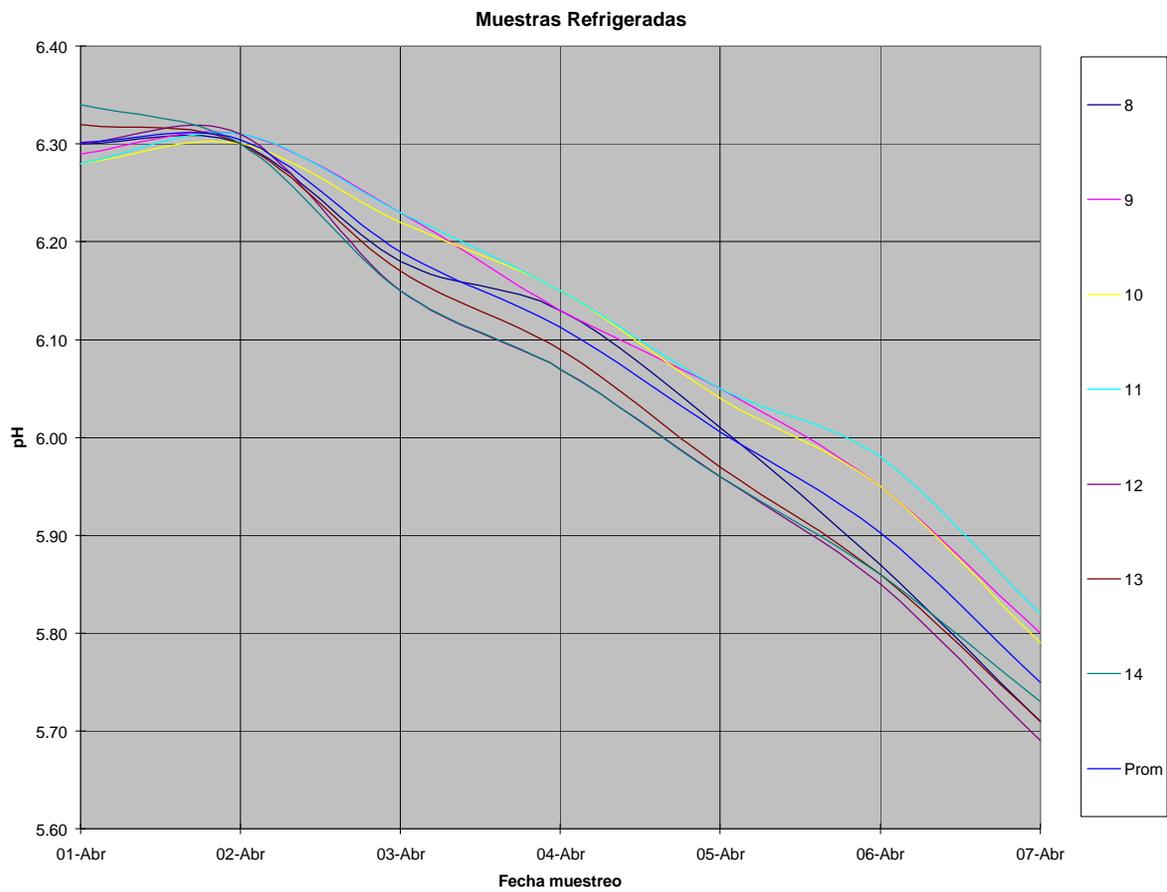


Fig. 6: Gráfico de medición de pH a muestras refrigeradas.

El gráfico de muestras a temperatura ambiente (Fig. 1) muestra claramente que la máxima acidez se alcanza al tercer día cuando el suero es dejado a temperatura ambiente.

El gráfico de muestras refrigeradas (Fig. 2) muestra que la acidez se logra tardíamente en el tiempo si se compara con el gráfico de muestras a temperatura ambiente.

De la comparación de ambos gráficos se observa que el comportamiento de las probetas a temperatura ambiente es de valores más constantes que para el caso refrigerado, y se asemeja mucho mejor al caso a estudiar de los residuos lácteos en las plantas lecheras

De lo anterior se puede concluir que:

1. El estudio se hará con el residuo lácteo a temperatura ambiente, ya que los valores obtenidos del residuo refrigerado arrojan un valor de acidez muy tardío en el tiempo.
2. La acidez del residuo lácteo aumenta notablemente durante los tres primeros días de tomadas las muestras.
3. En los días posteriores se va acidificando asintóticamente a pH 4.0.
4. El estudio de corrosión se realizará durante los tres primeros días.

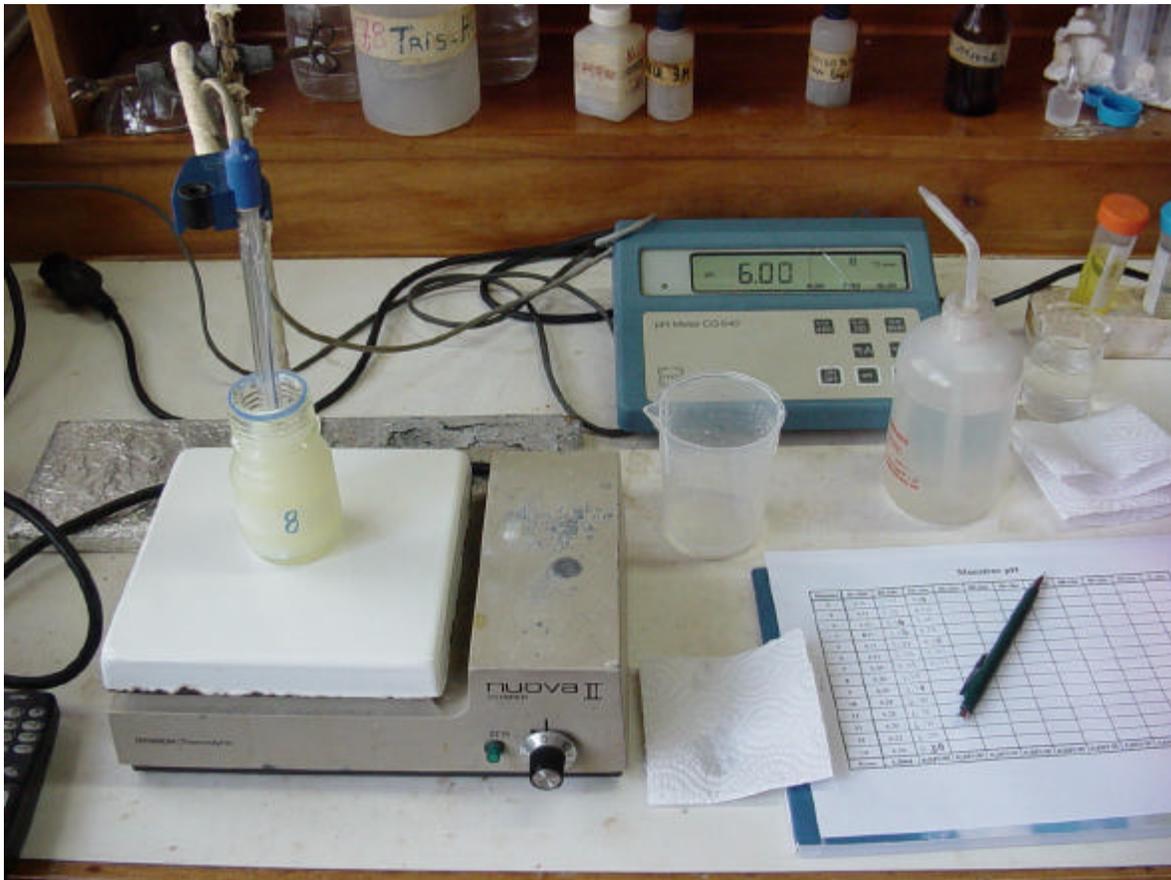


Fig. 7: Medición de pH en laboratorio, usando pH digital.

Preparación de las probetas

Se prepararon 6 probetas cilíndricas de hormigón de 10 cm de diámetro y de 20 cm de alto, las que en su interior poseían una barra de acero de \varnothing 10 mm que simula la armadura del hormigón.

A la barra de acero de 10 cm de longitud, de calidad A44-28H, se le colocaron en los extremos mangueras de plástico, que cubrían aproximadamente 2 cm de la barra, estos 2 cm previamente fueron pintados con pintura anticorrosiva, como muestra la figura 8.



Fig. 8

El extremo superior de la barra de acero debe contener un cable de cobre recubierto, embutido en la barra de acero unos 5 a 6 cm para hacer el experimento en el laboratorio. (Fig. 9)



Fig. 9

Los moldes de las probetas fueron hechos de tubería de PVC de \varnothing 110 mm y de altura 20 cm. Las barras de acero se ubicaron en el centro de la probeta, como muestra la figura 10.

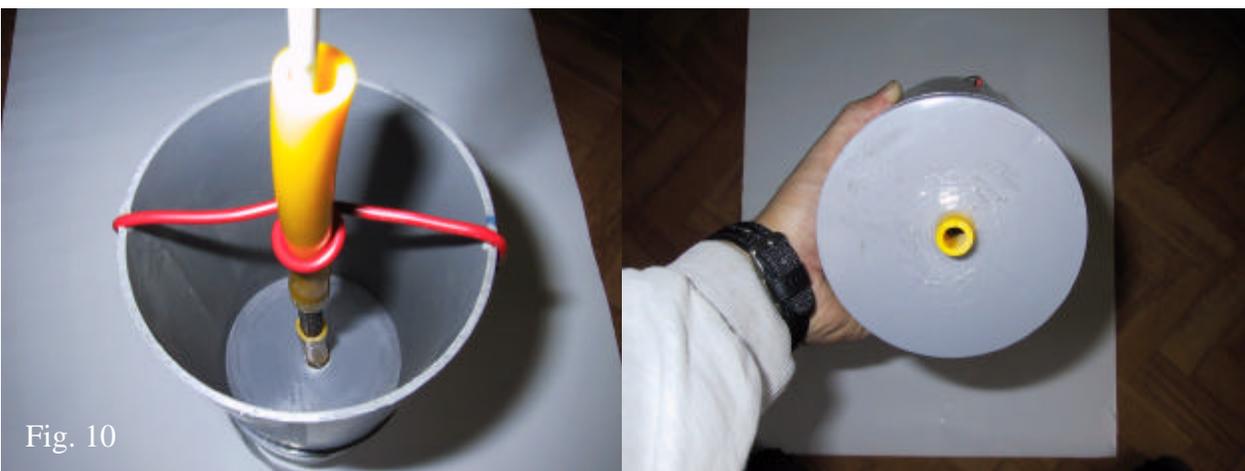


Fig. 10

Las probetas se hormigonaron en terreno, por lo que se debió tomar una muestra del hormigón que se estaba vertiendo sobre el suelo para pavimentar una calle. (Fig. 11 y 12)



Fig. 11



Fig. 12

Luego de tomada la muestra se procedió al llenado de las probetas, de la misma forma como se preparan para una muestra de laboratorio, como muestran las figuras 13, 14, 15.



Fig. 13



Fig. 14



Fig. 15

Una vez llenas las probetas se esperó 7 días para el desmolde de las mismas.(Fig. 16)



Fig. 16

A los 28 días las probetas estaban listas para experimentación (medición de voltaje y velocidad de corrosión) en el Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Austral de Chile.

Posterior a la experimentación en el laboratorio de química se procedió a sacar las muestras de acero de las probetas de hormigón para montarlas en plástico, para su posterior observación bajo microscopio electrónico de barrido en la Unidad de Microscopía Electrónica del Instituto de Histología y Patología de la Universidad Austral de Chile.

El procedimiento fue el siguiente:

1. Se reventaron las probetas en el Laboratorio de Ensayo de Materiales de Construcción (LEMCO) de la Universidad Austral de Chile. (Fig. 17 y 18)



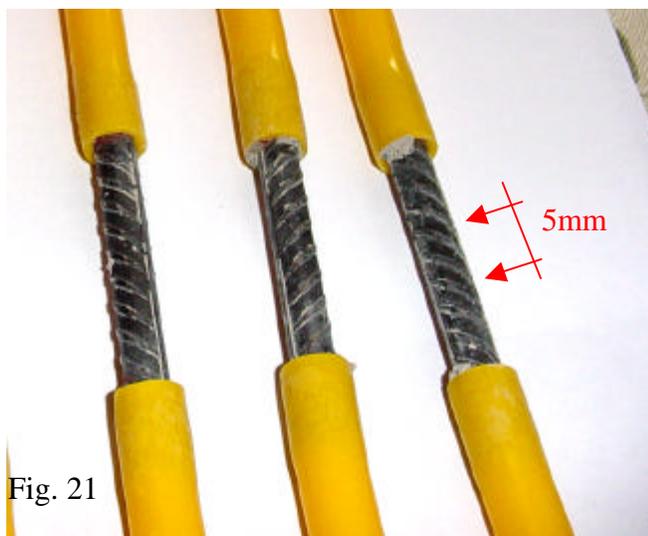
2. Luego se sacaron las barras del interior (Fig. 19).



3. Quedando las muestras de la siguiente forma (Fig. 20):



4. Una vez hecho este proceso se saca un disco de acero de las probetas en la parte central, de unos 5 mm de espesor para montarlos en plástico para su posterior observación bajo microscopio electrónico de barrido. (Fig. 21)



5. Estos trozos fueron montados, posteriormente, en el Laboratorio de Materiales del Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos de la UACH. El proceso se realizó utilizando plástico en polvo, el que se calentaba mientras se presionaba, a una presión constante, en un molde de acero inoxidable para lograr un moldaje óptimo, luego se procedió al pulido de las muestras. El instrumento para dicho proceso de moldaje es el siguiente: (Fig. 27)



Fig. 22

6. Para pulir las muestras se utilizaron varias lijas, las que se instalaban en una placa giratoria de revoluciones constantes. Estas lijas eran de distintos tipos, pasando de grano más grueso a grano más fino, para después cambiar el plato giratorio por uno que contenía un paño, al cual se le aplicaban pastas de pulir especiales ($5\mu\text{m}$ y $0.05\mu\text{m}$), para finalizar el pulido de las muestras. Todo este proceso se realiza bajo un flujo constante de agua potable para enfriar las muestras, como muestra la figura 23.



Fig. 23

7. Después de todos estos procesos, las muestras quedan listas para su observación bajo microscopio electrónico de barrido. (Fig. 24)

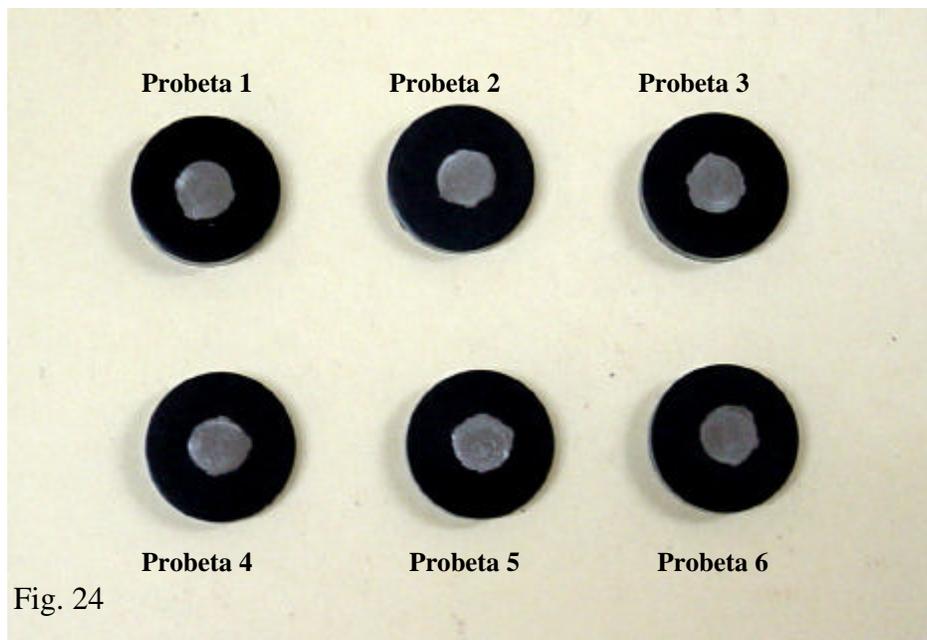


Fig. 24

8. Además de estas muestras, se saca otro disco de 5 mm de espesor a la probeta que registra mayor intensidad de corriente producto de la experimentación de velocidad de corrosión. Esta servirá para observar, bajo microscopio electrónico de barrido, la superficie corroída de la barra de acero.

9. Resultados

9.1. Medición de voltaje y velocidad de corrosión

9.1.1. Medición de voltaje

Una vez desmoldadas las probetas, se procedió a la medición de voltaje y velocidad de corrosión de las probetas, experimento que se realizó en el Instituto de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Austral de Chile.

El experimento consistió en sumergir las 6 probetas en un residuo lácteo, con el fin de conocer la velocidad de corrosión de las barras de acero que están dentro de las probetas, como muestra la figura 1:



Durante el período de experimentación (tres días), se realizaron mediciones de voltaje cada 6 horas, con un voltímetro, y las lecturas fueron expresadas en la tabla N°2:

Tabla N°2: Medición de Voltaje (V)													
Probeta	Tiempo (hrs.)												
	Día 1					Día 2				Día 3			
	0.5	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60	66	72
1	-0.035	-0.031	-0.026	-0.061	-0.059	-0.069	-0.07	-0.094	-0.091	-0.097	-0.093	-0.09	-0.097
2	-0.038	-0.032	-0.028	0.048	-0.001	-0.027	-0.04	-0.069	-0.077	-0.091	-0.094	-0.092	-0.103
3	-0.041	-0.034	-0.029	0.085	0.013	-0.019	-0.037	-0.067	-0.075	-0.089	-0.093	-0.092	-0.103
4	-0.038	-0.033	-0.028	-0.067	-0.065	-0.076	-0.076	-0.1	-0.096	-0.102	-0.099	-0.094	-0.102
5	-0.036	-0.031	-0.027	-0.064	-0.063	-0.072	-0.072	-0.095	-0.091	-0.098	-0.094	-0.089	-0.097
6	-0.038	-0.033	-0.028	-0.066	-0.065	-0.075	-0.074	-0.098	-0.094	-0.098	-0.094	-0.088	-0.095
Prom	-0.0377	-0.0323	-0.0277	-0.0208	-0.04	-0.0563	-0.0615	-0.0872	-0.0873	-0.0958	-0.0945	-0.0908	-0.0995

Las mediciones de voltaje de las 6 probetas se muestran en las siguientes gráficas.
(Fig 2-8)

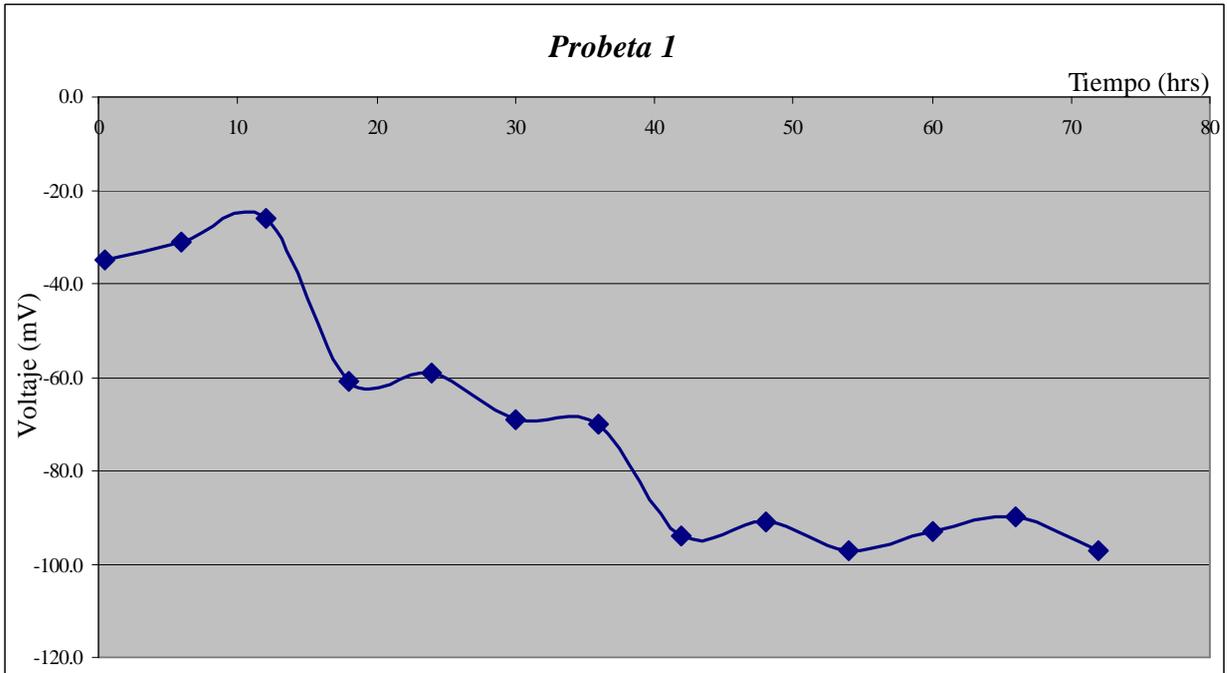


Fig. 2: Evolución del voltaje en el tiempo para probeta 1.

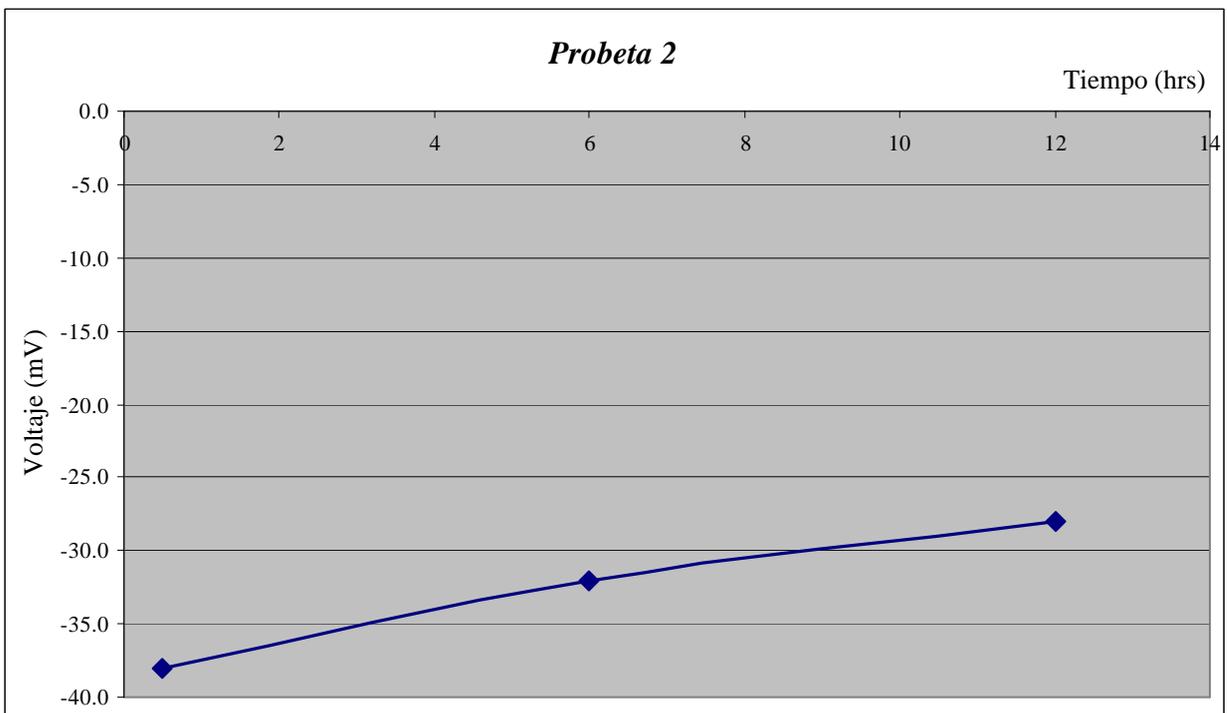


Fig. 3: Evolución del voltaje en el tiempo para probeta 2.

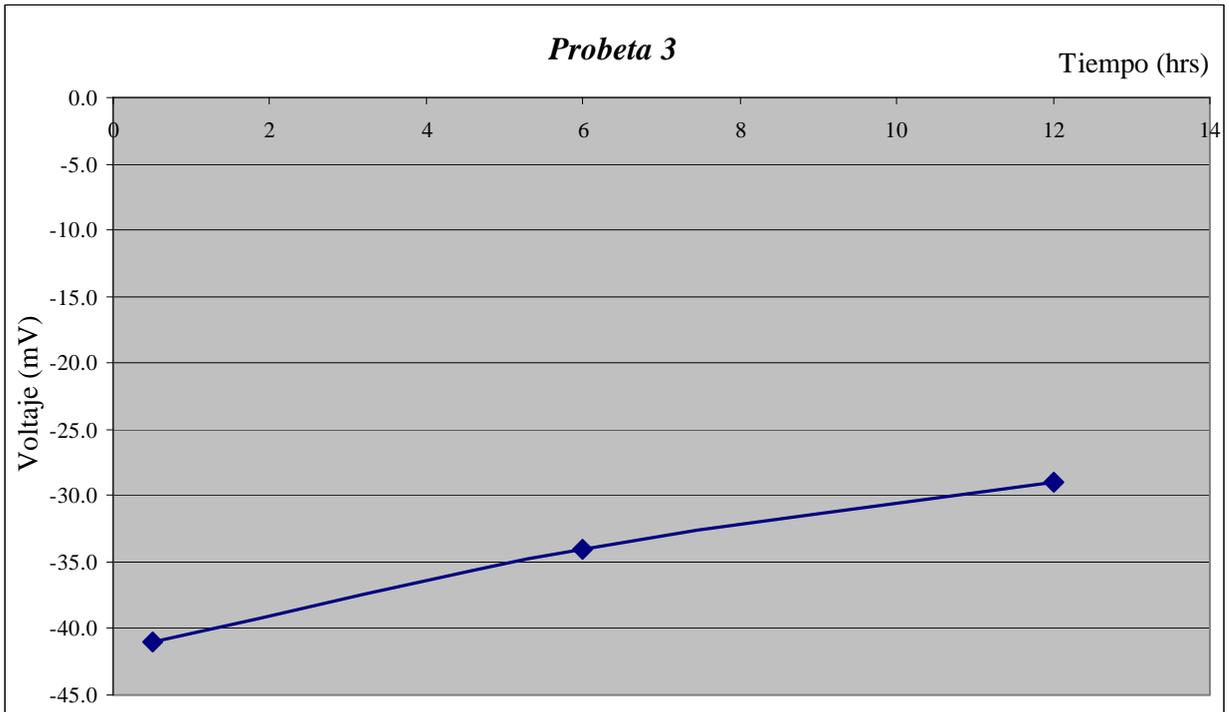


Fig. 4: Evolución del voltaje en el tiempo para probeta 3.

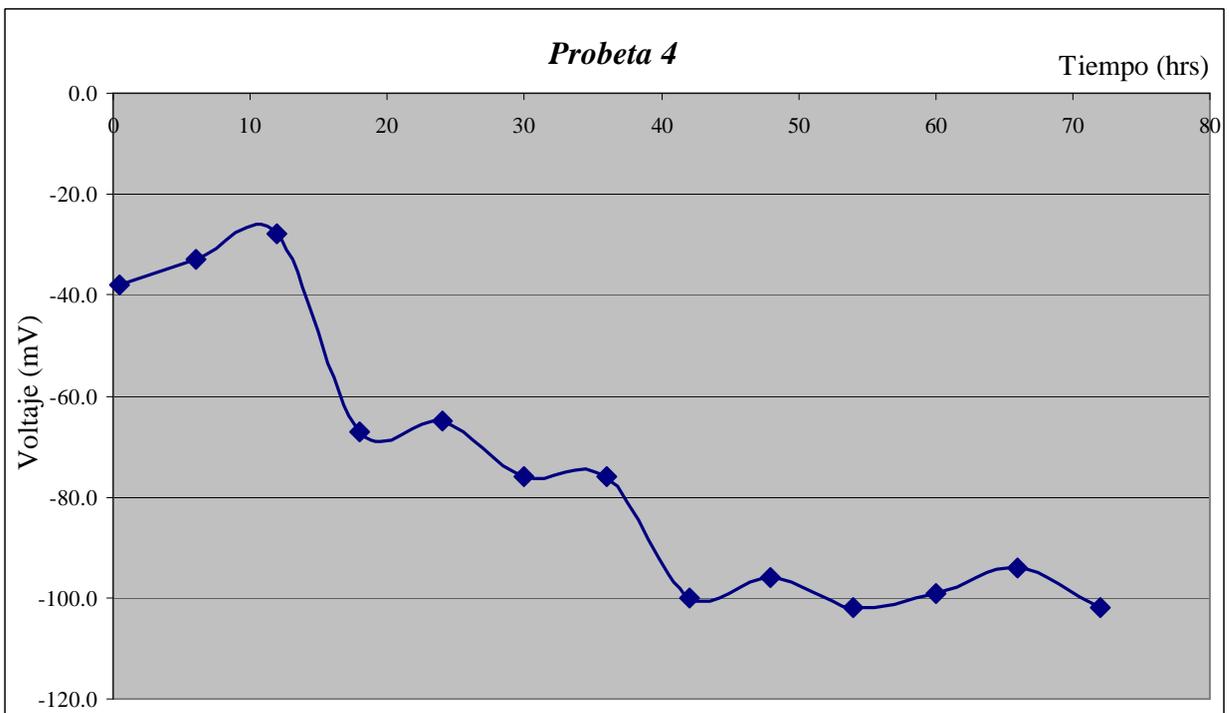


Fig. 5: Evolución del voltaje en el tiempo para probeta 4.

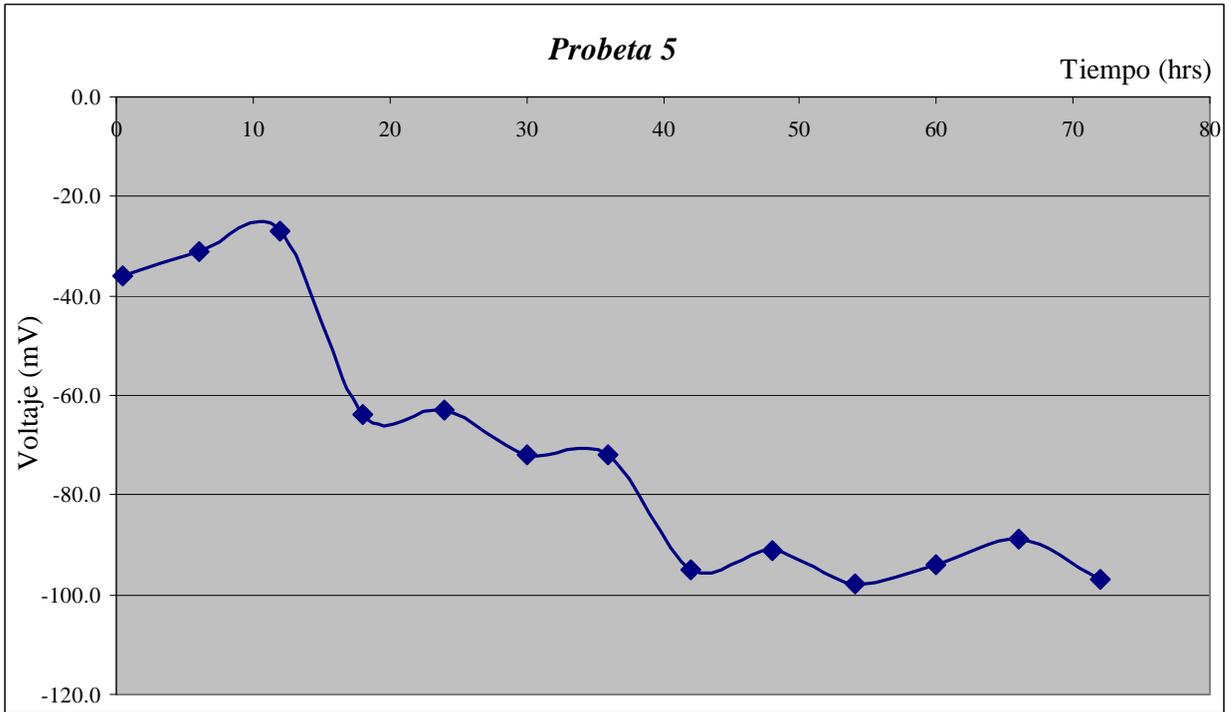


Fig. 6: Evolución del voltaje en el tiempo para probeta 5

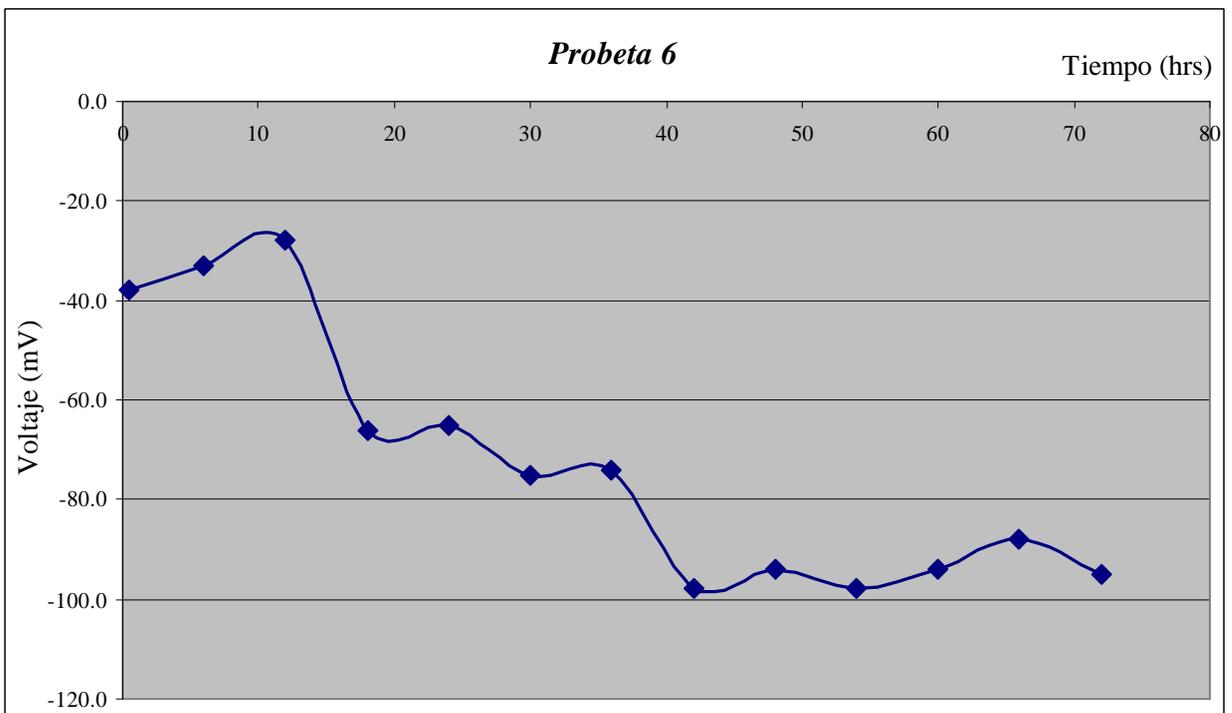


Fig. 7: Evolución del voltaje en el tiempo para probeta 6

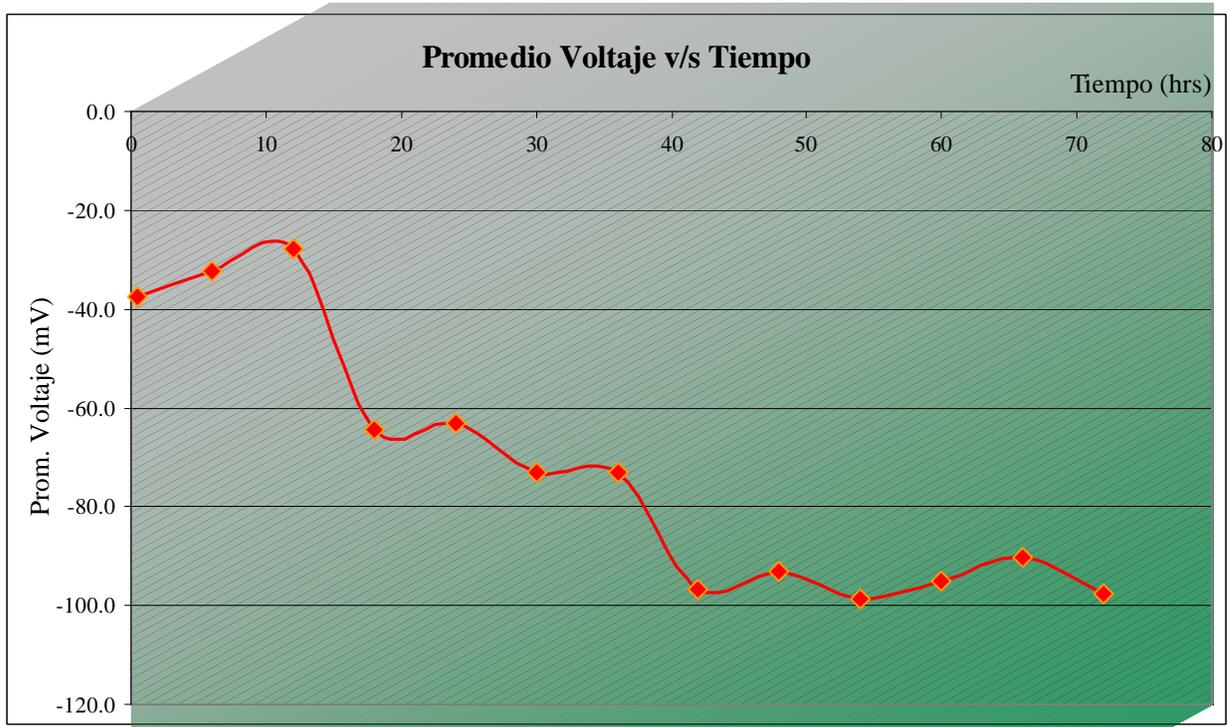


Fig. 8: La gráfica representa el promedio de voltaje de las 6 probetas en el tiempo.

Discusión de resultados:

Se observa que se produce oxidación hasta aproximadamente las 12 horas en las 6 probetas.

A partir de ahí se produce la repasivación (de 12 a 72 horas) y se hace más negativo el valor del voltaje.

Las probetas 2 y 3 tienen sólo 3 mediciones de voltaje, ya que a las 12 horas de sumergidas se les realizó la medición de velocidad de corrosión, lo que significó la alteración del equilibrio del sistema.

Los valores de voltaje arrojados por las probetas 2 y 3 después de la medición no eran valores representativos de la realidad, por lo tanto estos no se tomaron en cuenta para la realización de los cálculos de promedio de voltaje. Además esto significó la pérdida de reproducibilidad de resultados para estas probetas.

9.1.2. Medición de velocidad de corrosión

A las probetas N°2 y 3 se les sometió a ensayo de velocidad de corrosión después de haber estado sumergidas en el residuo lácteo durante 12 horas. A las probetas 4, 5, 6 se les realizó el mismo ensayo, después de 72 horas de sumergidas.

El ensayo consistió en conectar cada una de las probetas, por separado, a un potencióstato y a un voltímetro, como indica la figura 9.

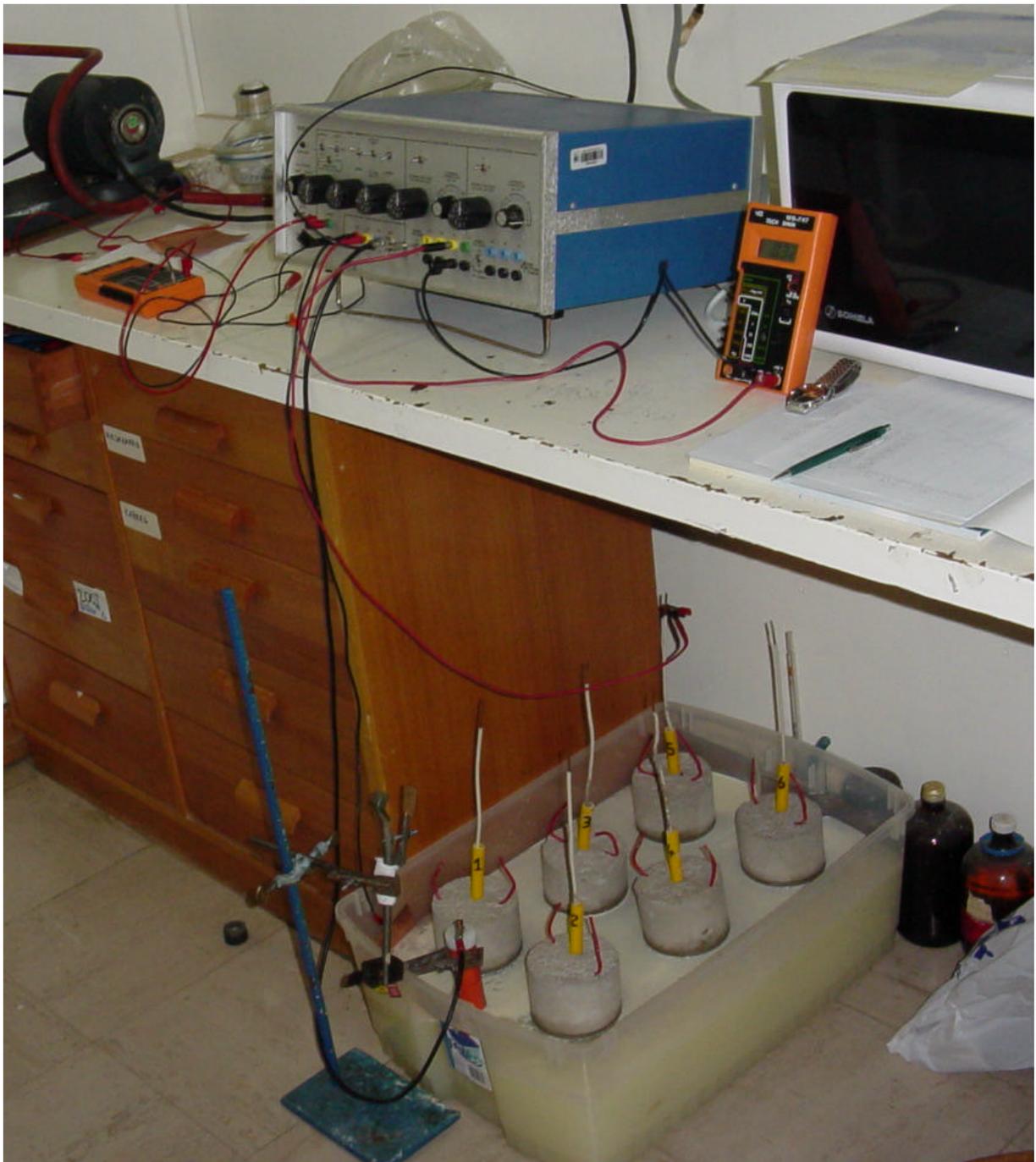


Fig. 9: Medición de velocidad de corrosión

Del ensayo se obtuvieron las siguientes mediciones:

- Tabla 3: Medición de Velocidad de corrosión.

Después de 12 horas de exposición al residuo lácteo:

Tiempo (min)	Probeta 2			Probeta 3		
	Velocidad de corrosión			Velocidad de corrosión		
	10 mV	20 mV	30 mV	10 mV	20 mV	30 mV
1	1.912	2.330	2.770	1.750	1.940	2.410
2	2.000	2.430	2.910	1.790	2.040	2.440
3	2.280	2.630	2.950	1.880	2.000	2.480
4	2.300	2.600	2.960	1.790	1.960	2.440
5	2.200	2.570	2.940	1.930	2.070	2.450
6	2.260	2.580	3.010	1.840	2.080	2.240
7	2.310	2.710	3.010	1.890	2.020	2.210
8	2.320	2.720	3.000	1.930	2.050	2.250
9	2.390	2.690	2.970	1.960	2.050	2.150
10	2.330	2.740	2.910	2.070	2.010	2.300
11	2.270	2.650	2.960	1.890	2.050	2.310
12	2.380	2.600	2.940	2.000	2.090	2.260
13	2.290	2.620	3.040	1.970	2.030	2.260
14	2.300	2.660	2.970	1.910	2.050	2.330
15	2.290	2.630	2.870	1.970	2.080	2.300
Prom	2.255	2.611	2.947	1.905	2.035	2.322
mA	0.5			1		

- Tabla 4: Medición de velocidad de corrosión

Después de 72 horas de exposición al residuo lácteo:

Tiempo (min)	Probeta 4			Probeta 5			Probeta 6		
	Velocidad de corrosión			Velocidad de corrosión			Velocidad de corrosión		
	10 mV	20 mV	30 mV	10 mV	20 mV	30 mV	10 mV	20 mV	30 mV
1	0.057	0.059	0.040	0.023	0.029	0.006	0.071	0.025	0.010
2	0.045	0.026	-0.012	0.015	0.010	-0.001	0.011	0.013	0.028
3	0.021	0.021	0.014	0.019	0.001	0.012	0.020	-0.006	0.029
4	0.019	0.002	0.018	-0.005	0.014	-0.005	0.037	0.018	0.056
5	0.028	0.018	0.018	0.009	0.018	0.007	0.042	0.005	0.013
6	0.018	0.028	0.031	0.024	-0.002	0.000	0.038	0.012	0.005
7	0.030	0.001	0.017	0.023	0.034	0.027	0.048	0.010	0.016
8	0.038	0.037	0.005	0.005	-0.007	0.000	0.031	0.004	0.021
9	0.019	0.020	0.007	-0.024	0.000	-0.002	0.046	0.030	0.013
10	-0.012	-0.001	0.027	0.026	0.026	0.023	0.012	0.016	0.019
11	0.015	0.004	0.013	0.002	0.000	0.001	0.021	0.023	0.010
12	0.005	0.022	-0.001	0.023	0.005	0.017	0.017	-0.003	0.020
13	0.030	0.023	-0.008	0.015	0.006	-0.005	0.013	0.000	-0.005
14	0.024	0.014	0.002	0.012	0.001	0.035	0.022	0.006	0.020
15	0.000	0.017	-0.009	-0.004	0.010	0.000	0.027	0.028	0.013
Prom	0.022	0.019	0.011	0.011	0.010	0.008	0.030	0.012	0.018
mA	0.1			0.1			0.1		

La siguiente tabla muestra el análisis de velocidad de corrosión de los valores mostrados en las tablas 3 y 4, tomando como tiempo de estudio el minuto 14.

La fórmula utilizada fue:

$$i = C * Voltaje \Rightarrow C = \frac{\frac{mA}{V}}{Area Superficie_{acero} * 1000}$$

$$h = b * i \Rightarrow h = [mV]$$

$$\Rightarrow b = Coef. de regresión lineal$$

$$\Rightarrow b = \frac{R * T}{F * i_{corr}} \quad despejando \Rightarrow i_{corr} = \frac{R * T}{F * b}$$

...donde $R = 8.314 \frac{J}{°K * mol}$ ó $\frac{Cb * V}{°K * mol} =$ Constante universal de los gases ideales.

$$F = 96500 \frac{Cb}{mol} = \text{Faraday.}$$

$T =$ Temperatura en °K

$Area Superficie_{acero} = 9.4 \text{ cm}^2 =$ Media superficie del cilindro de acero (barra).

... y con ellos se calculó la intensidad de corriente promedio i (A/cm^2) (Tabla 5).

Tabla 5: Análisis de velocidad de corrosión.

Tiempo (hrs)	Probeta	mA/V	C	mV	Voltaje (V)	i (A/cm^2)	r	Correlación	b	i_{corr} (A/cm^2)	Prom. i_{corr}
12	2	0.5	5.319E-05	10	2.3	1.22E-04	0.999	Cumple	146.68	1.71E-04	2.22E-04
				20	2.66	1.41E-04					
				30	2.97	1.58E-04					
	3	1	1.064E-04	10	1.91	2.03E-04	0.981	Cumple	92.022	2.73E-04	
				20	2.05	2.18E-04					
				30	2.33	2.48E-04					
72	4	0.1	1.064E-05	10	0.024	2.55E-07	-0.998	Cumple	70257.732	3.57E-07	3.57E-07
				20	0.014	1.49E-07					
				30	0.002	2.13E-08					
	5	0.1	1.064E-05	10	0.012	1.28E-07	0.662	No cumple	81649.635	3.07E-07	
				20	0.001	1.06E-08					
				30	0.035	3.72E-07					
	6	0.1	1.064E-05	10	0.022	2.34E-07	-0.114	No cumple	96043.478	2.61E-07	
				20	0.006	6.38E-08					
				30	0.02	2.13E-07					

...donde r = coeficiente de correlación lineal

Discusión de resultados:

Coincidentemente con los valores de voltaje, se observa que la corrosión es mayor (o más fuerte) durante las primeras 12 horas aproximadamente.

A las 72 horas de sumergidas las probetas se observa una pasivación debido a que la intensidad de corriente de corrosión es mucho menor.

Del análisis de la corrosión de las probetas 2 y 3 versus las probetas 4, 5 y 6, se aprecia una gran disminución de la intensidad de corriente de corrosión promedio, lo que indicaría que a las 72 horas existe una capa de óxido superficial en la barra que pasiva el sistema, que arroja una intensidad de corriente menor y por lo tanto, la corrosión se hace muy lenta en el tiempo.

Por efecto de las condiciones de linealidad, en que los coeficientes de correlación lineal deben ser aproximadamente 1 ó -1, sólo cumplen las probetas 2, 3, y 4, por lo que como promedio de i_{corr} para las 72 horas se tomará como promedio el valor de la probeta 4. La pendiente negativa informa una relación inversamente proporcional entre el gradiente de potencial y la densidad de corriente resultante, lo que podría interpretarse por un cambio de mecanismo: no hay control de transferencia de carga.

Según la clasificación hecha por Rodríguez J, et al (2003), el nivel de corrosión para las 12 horas es bajo, y para las 72 horas es despreciable.

9.2. Estudio a microscopía electrónica de barrido.

Los resultados se muestran en una serie de fotografías de las distintas probetas del ensayo.

Probeta 1:

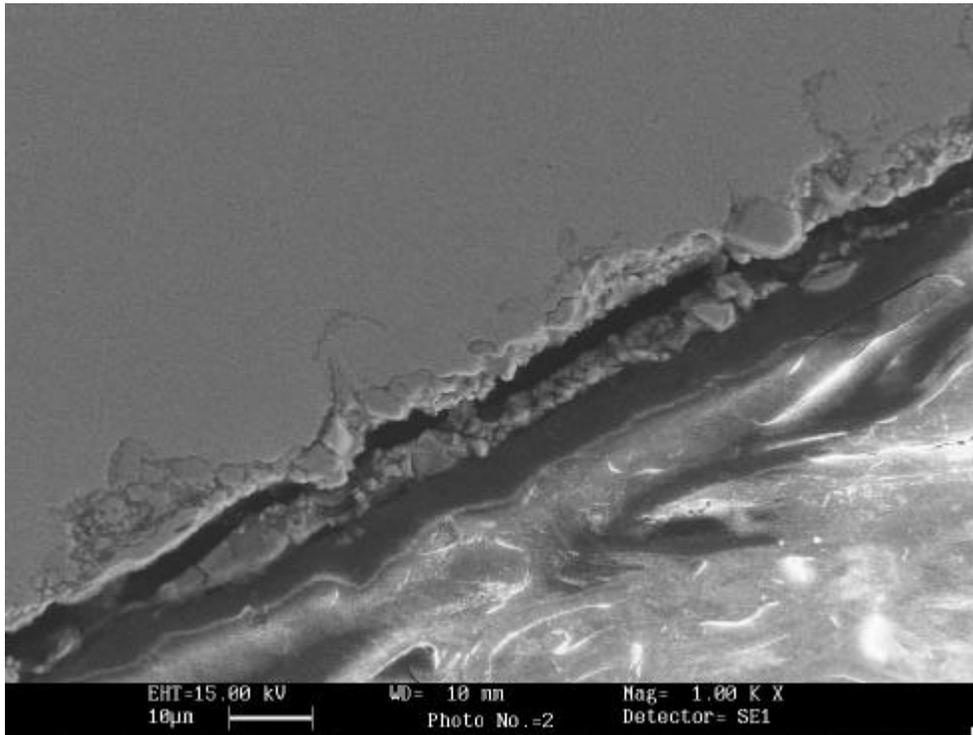


Fig. 10: Panorámica con borde probeta acero. Se aprecia formación de óxidos de hierro superficial e incipiente microcorrosión en los bordes.

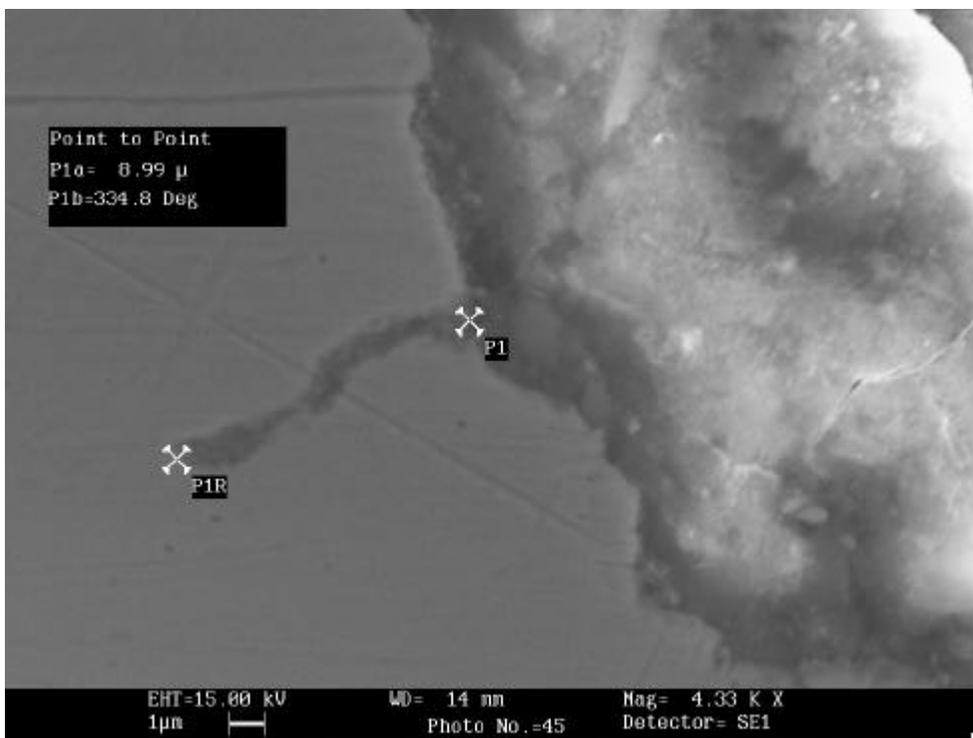


Fig. 11: Detalle de corrosión transgranular que parte del sustrato de óxido y borde de probeta. La microcorrosión avanza a través de los granos de ferrita y perlita del acero, con disolución iónica por acción del electrolito.

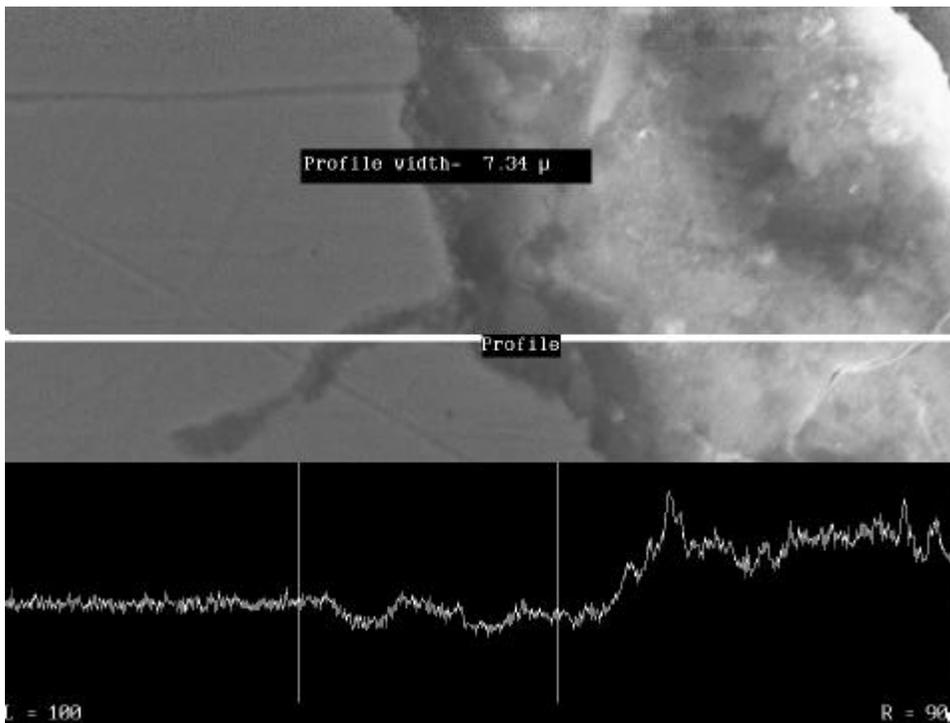


Fig. 12: Detalle de variación topográfica del óxido superficial y superficie de probeta de acero. El óxido es poroso y voluminoso. Se aprecian también productos de corrosión (punta blanca sobre el óxido).

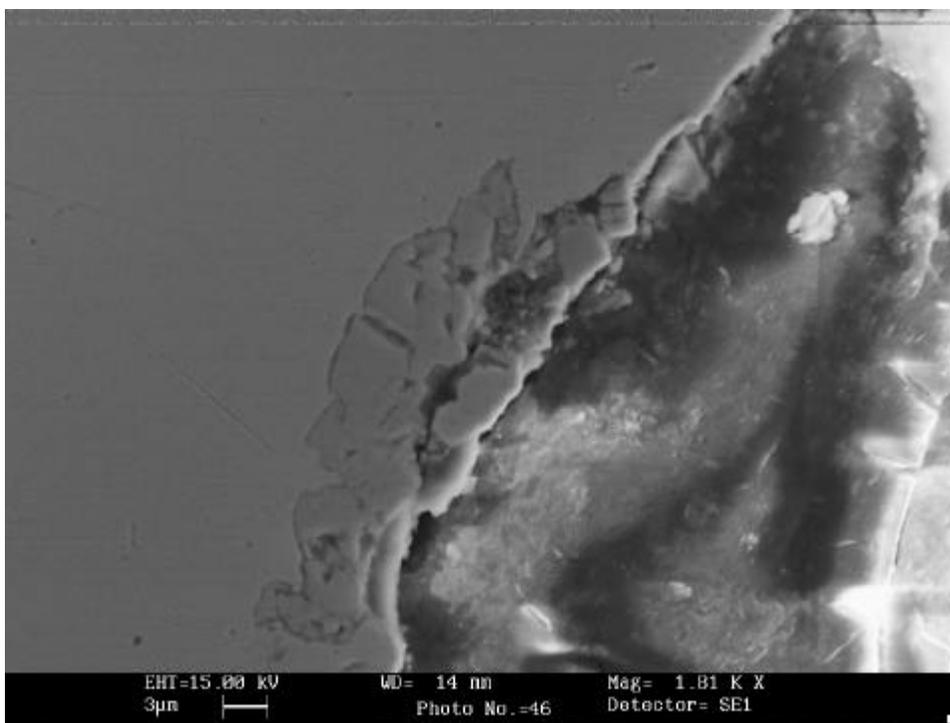


Fig. 13: Detalle zona de microorganismos en borde probeta de acero. Hay picado o pitting (pequeña punta negra), corrosión transgranular, y producto de corrosión, lo cual ha degradado al material por acción del electrolito ensayado.

Probeta 2:

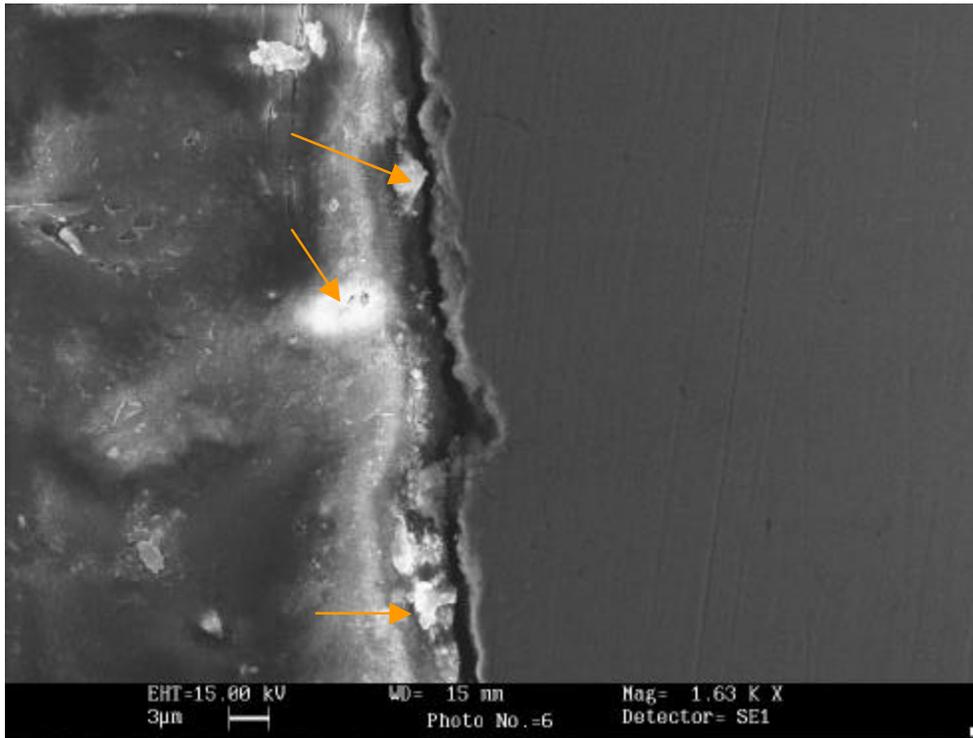


Fig. 14: Panorámica de sustrato de óxido de hierro en borde de probeta de acero. Topografía irregular y producto de corrosión (blancos).

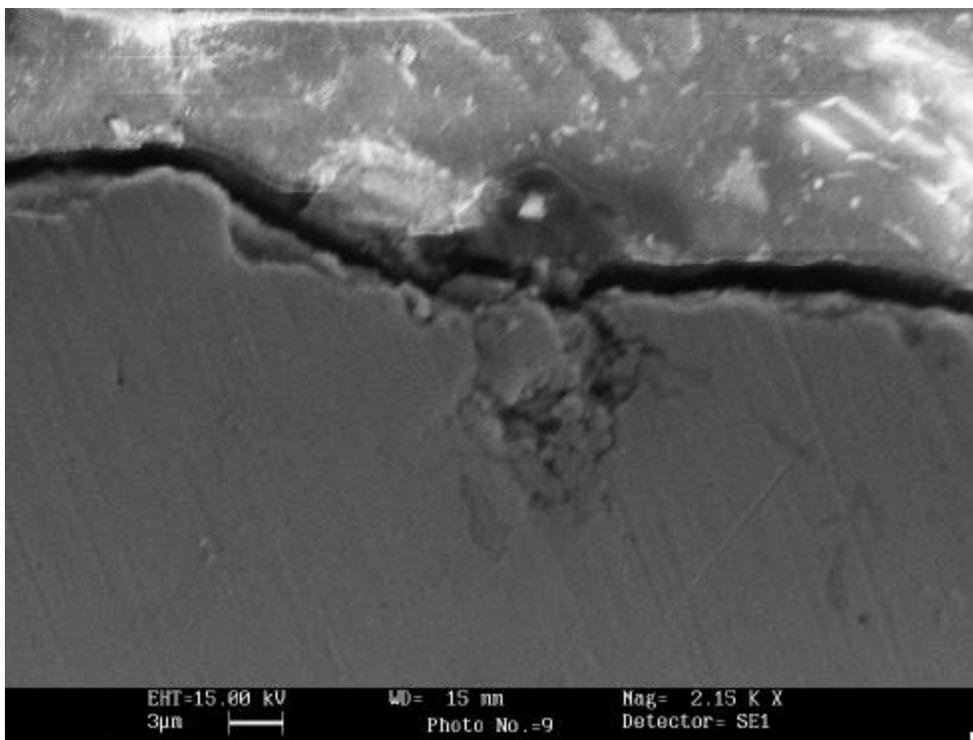


Fig. 15: Detalle de microcorrosión (en zona central) del refuerzo de acero. Incipiente picado y pequeña corrosión transgranular con disolución química por el electrolito.

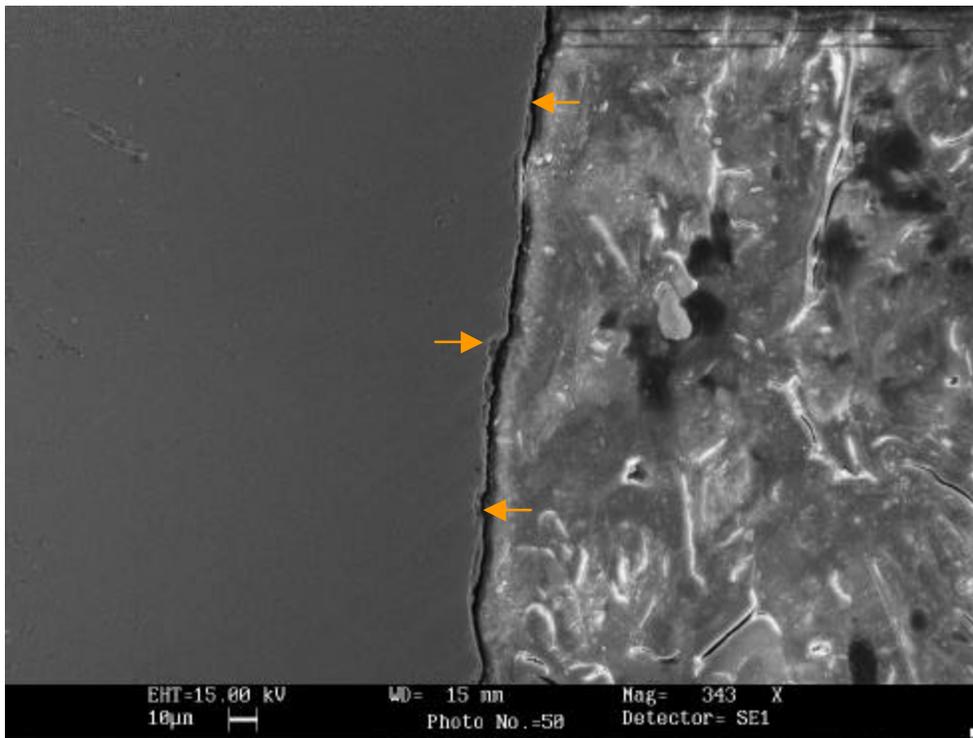


Fig. 16: Detalle de corrosión por picado en la superficie de la muestra. Micropits (puntos oscuros) perforan el acero con disolución química. Hay coalescencia por picado con zonas de mayor degradación metálica.

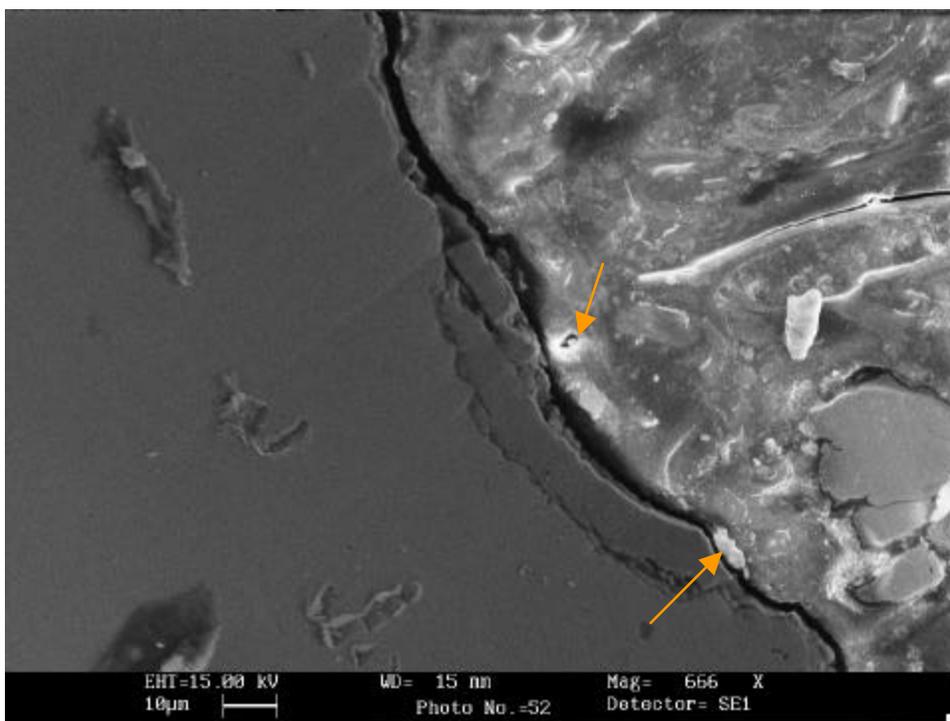


Fig. 17: Presencia de “impurezas o inclusiones” que favorecen la corrosión en torno al perímetro de estas, por acción del electrolito. Hay también en torno a esta contaminación productos de corrosión (puntos blancos).

Probeta 3:

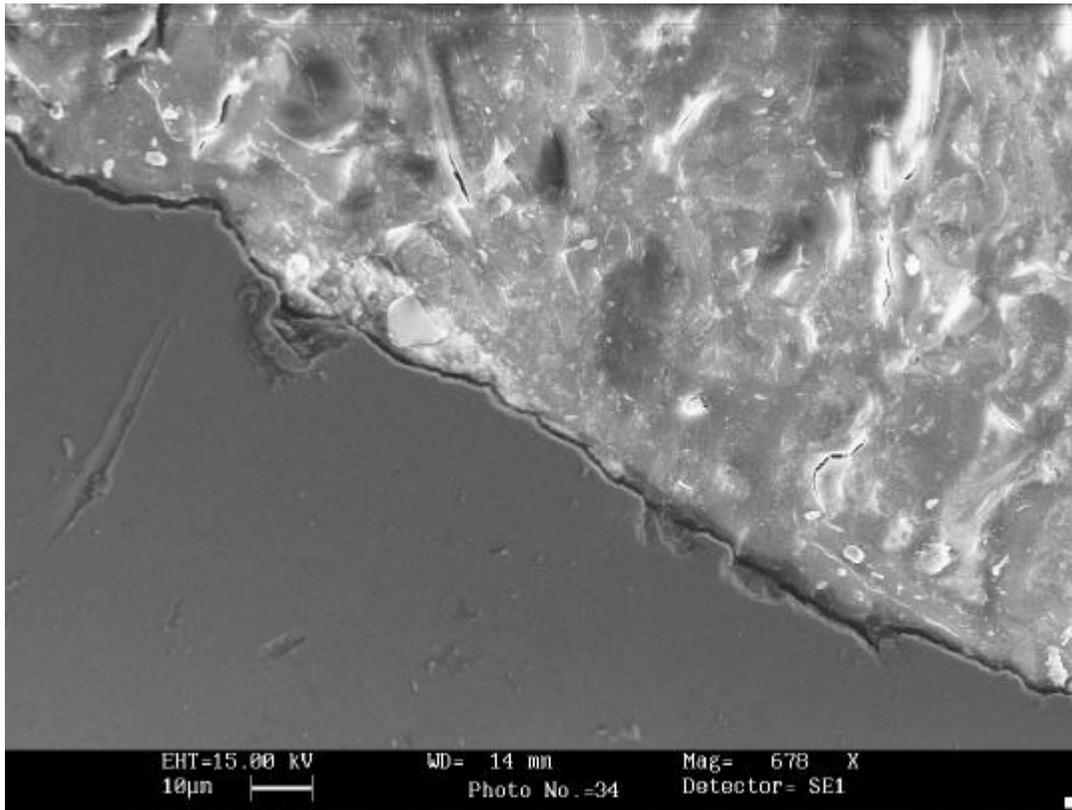


Fig. 18: Panorámica con morfología superficial de la probeta de acero. Se visualizan óxidos de hierro (distintos grises) con presencia de incipientes picados que no progresan aún en profundidad.

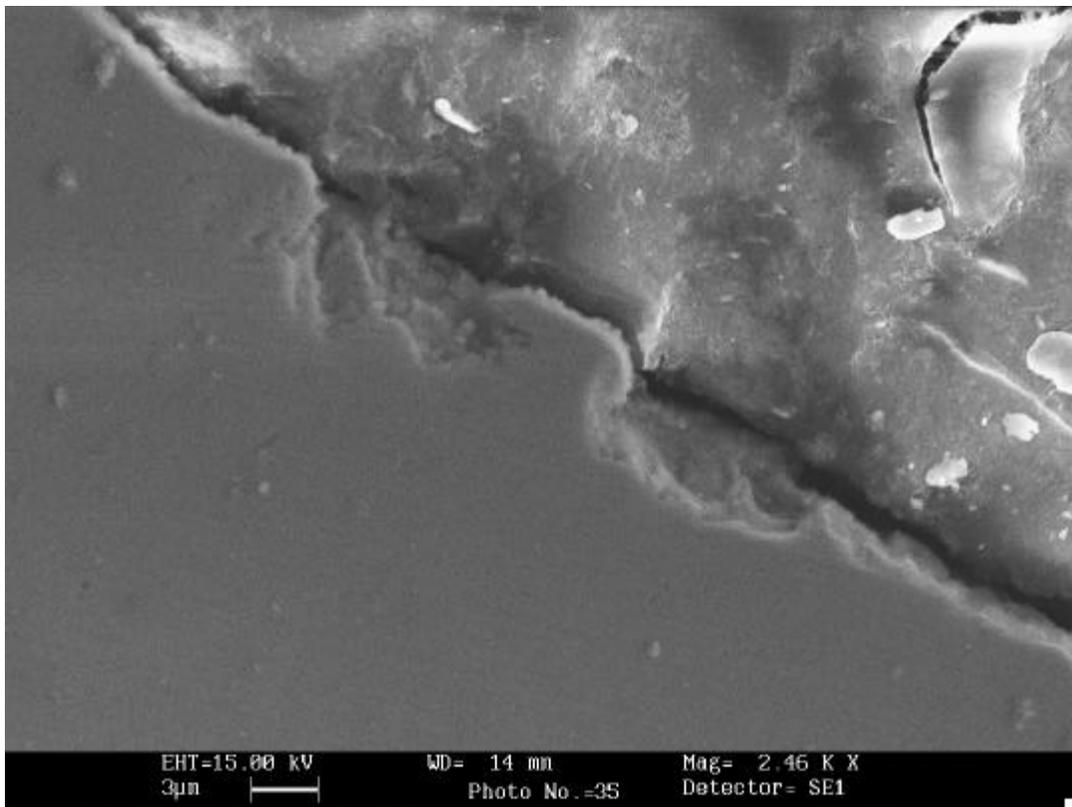


Fig. 19: Detalle de micro corrosión en torno a una impureza en el acero. La degradación por efecto del electrolito es incipiente.

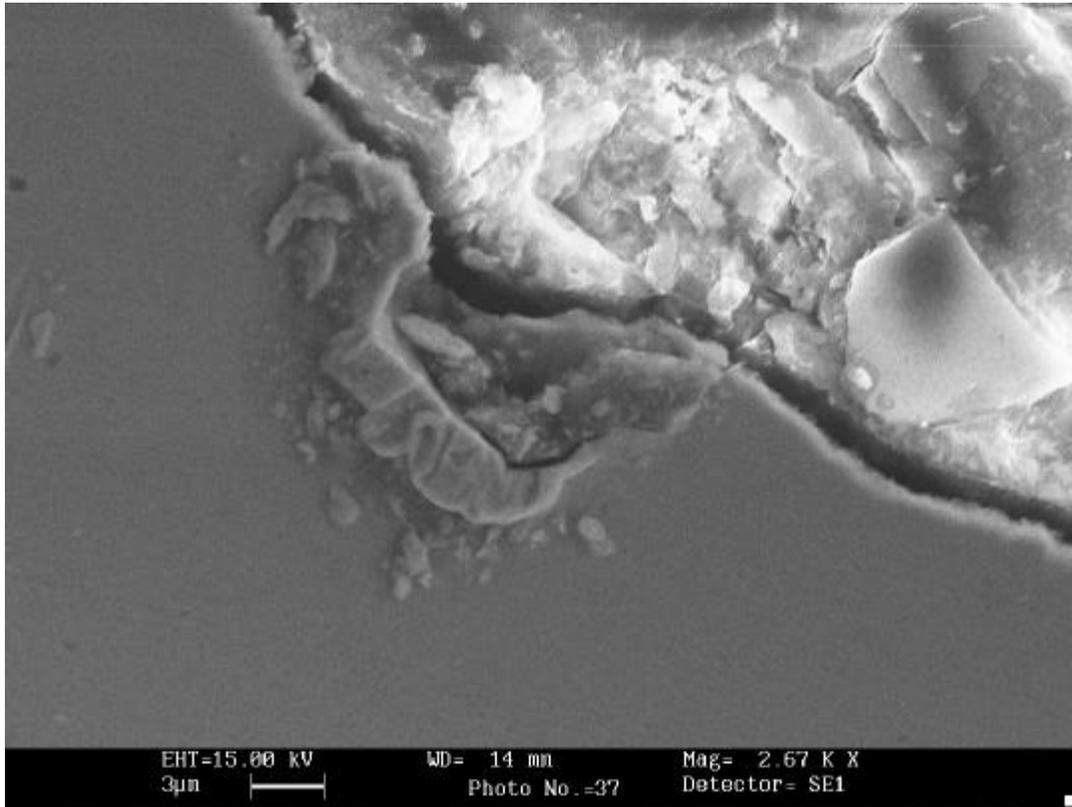


Fig. 20: Detalle de óxido formado en la superficie metálica (zonas claras). Tiene morfología porosa y voluminosa.

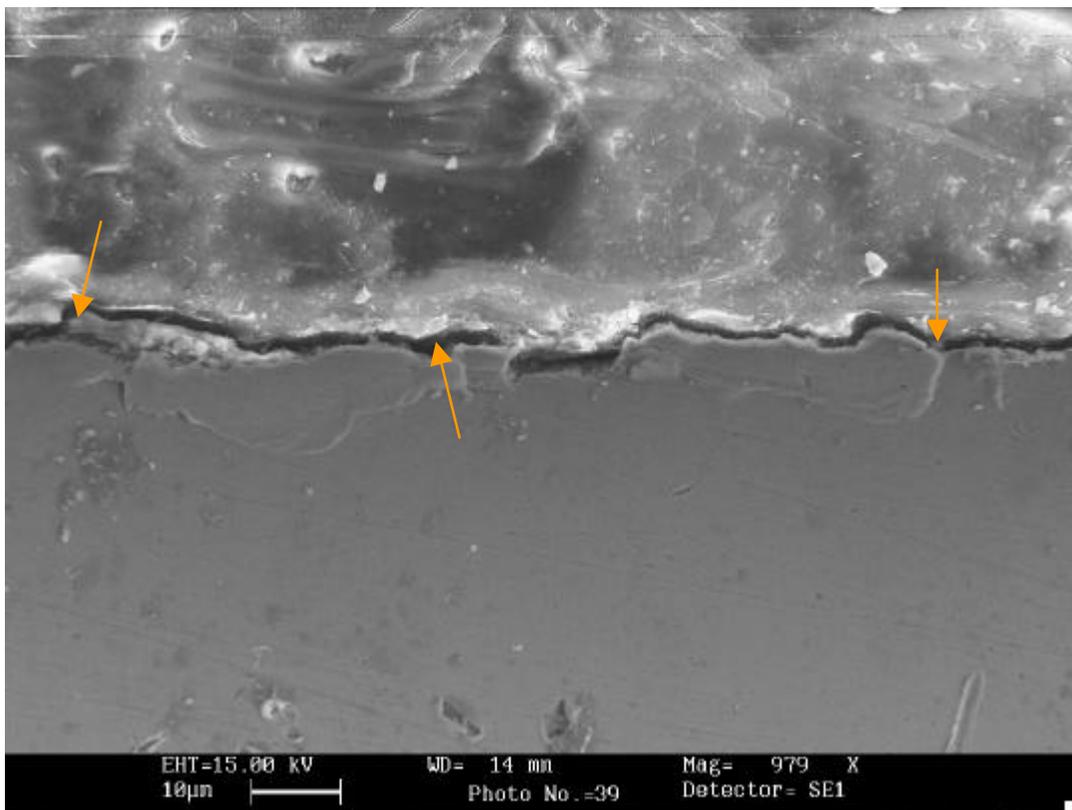


Fig. 21: Incipiente picado o "pits" sobre superficie metálica por efecto del electrolito.

Probeta 3 sin montar en plástico:

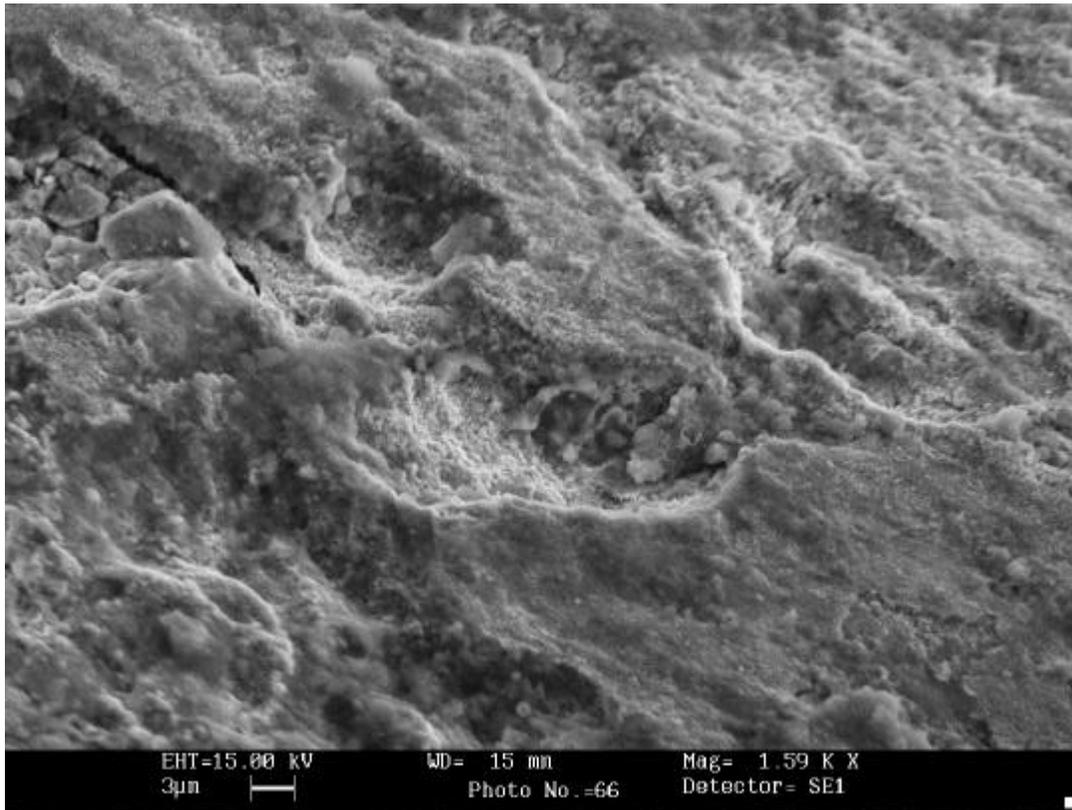


Fig. 22: Morfología de capa o sustrato de óxido superficial que protege al acero del medio. Es poroso y discontinuo. A través de él se difunde el electrolito hacia el acero.

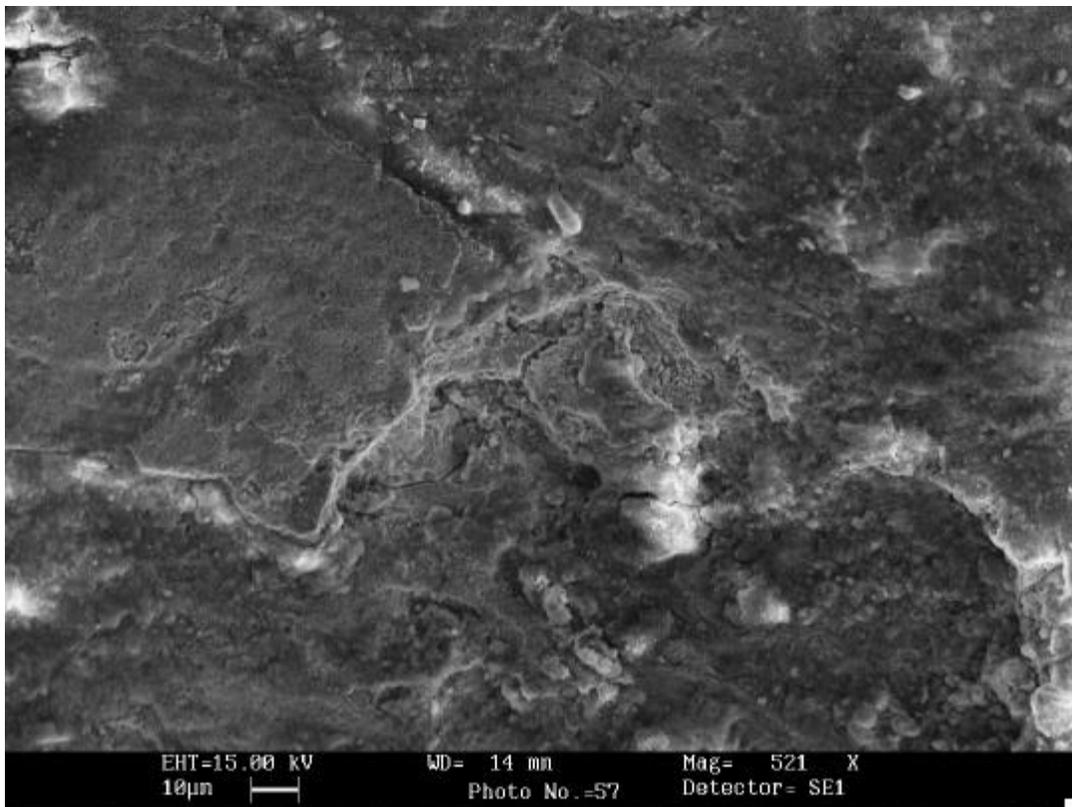


Fig. 23: Distintos grises constituyen los sustratos de óxido de hierro superficial en el acero que actúa como barrera protectora.

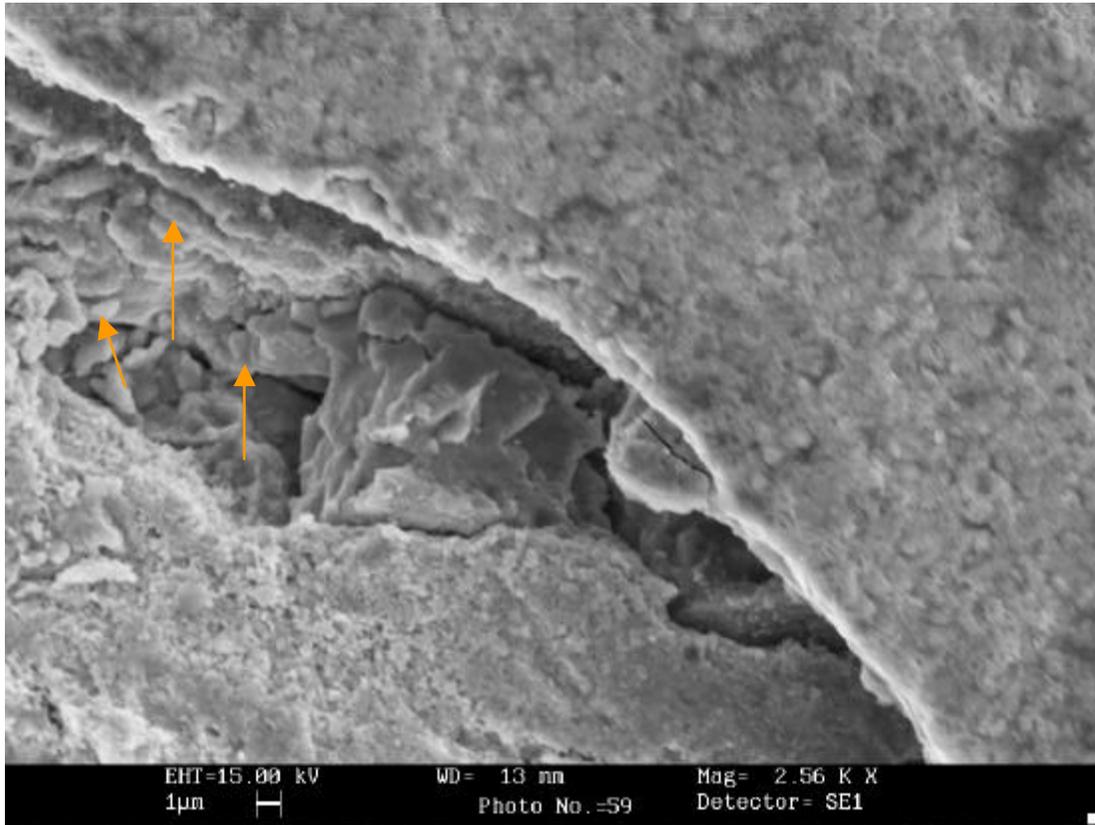


Fig. 24: Zona no cubierta por óxido superficial de hierro, la que queda expuesta al electrolito. Se observan cristales o microconstituyentes del acero.

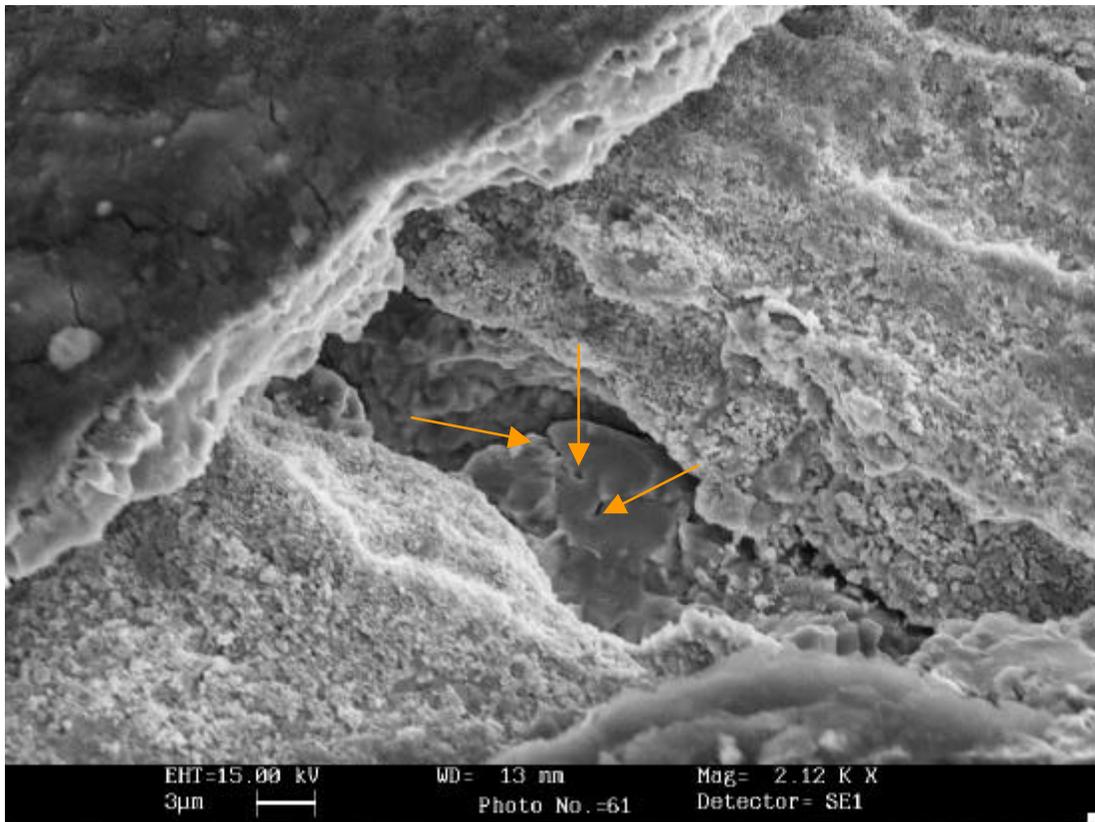


Fig. 25: En zona superficial no protegida por el óxido de hierro se aprecian pequeños "pits" (muy incipientes) que atacan al acero debido a la acción del electrolito.

Probeta 4:

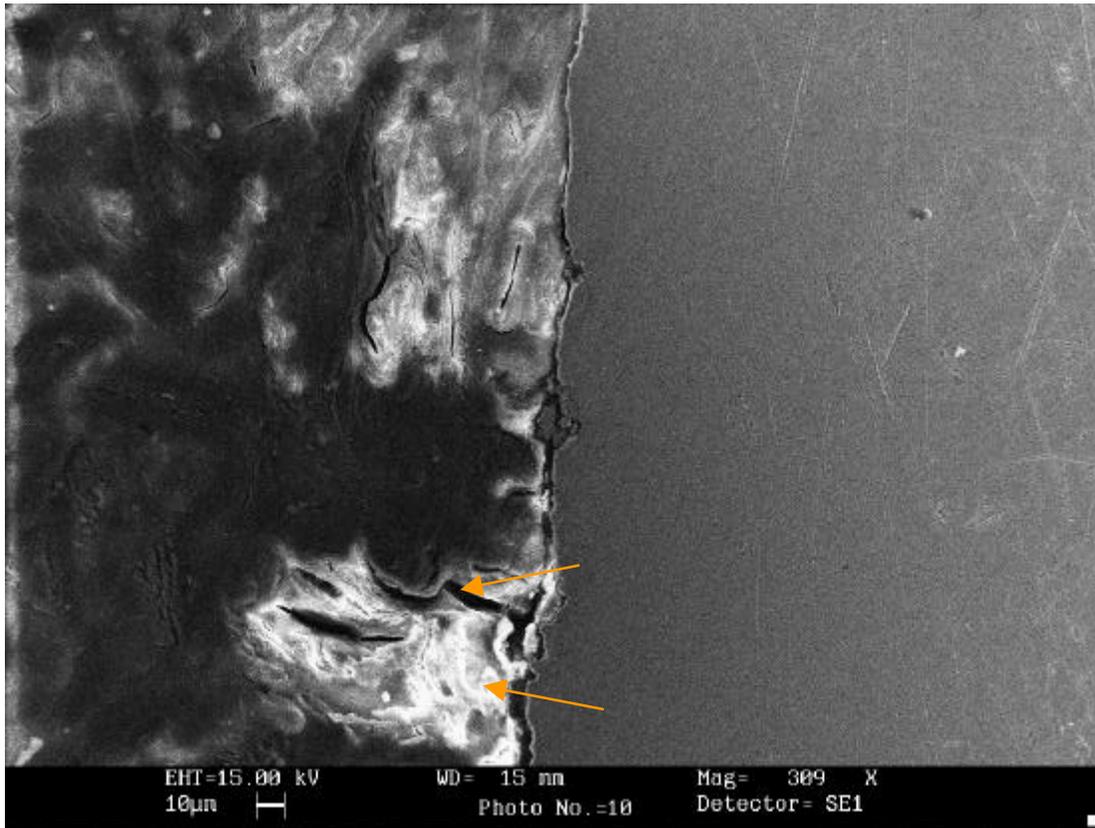


Fig. 26: Corrosión intergranular en acero (líneas negras) y productos de corrosión (zonas claras) por acción del electrolito.

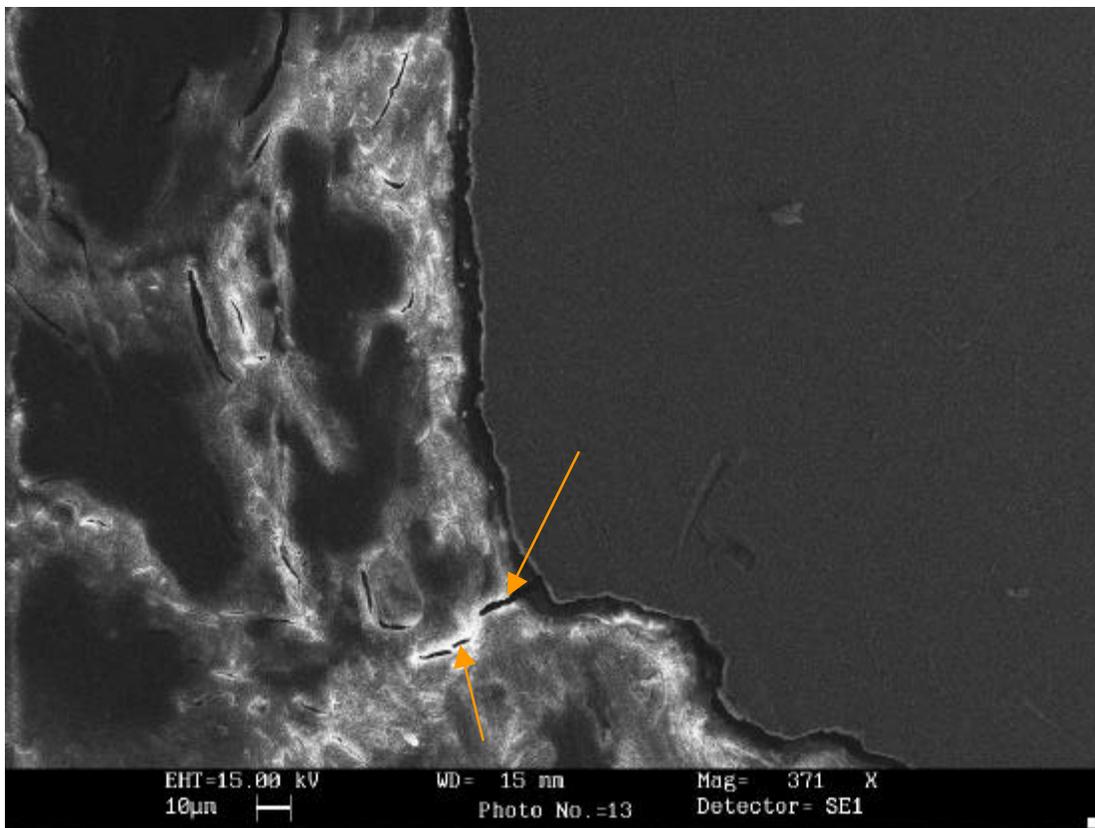


Fig. 27: Otra zona de corrosión transgranular, línea de microcorrosión atraviesa los granos de ferrita y perlita del acero. También se aprecian pits en torno a una impureza.

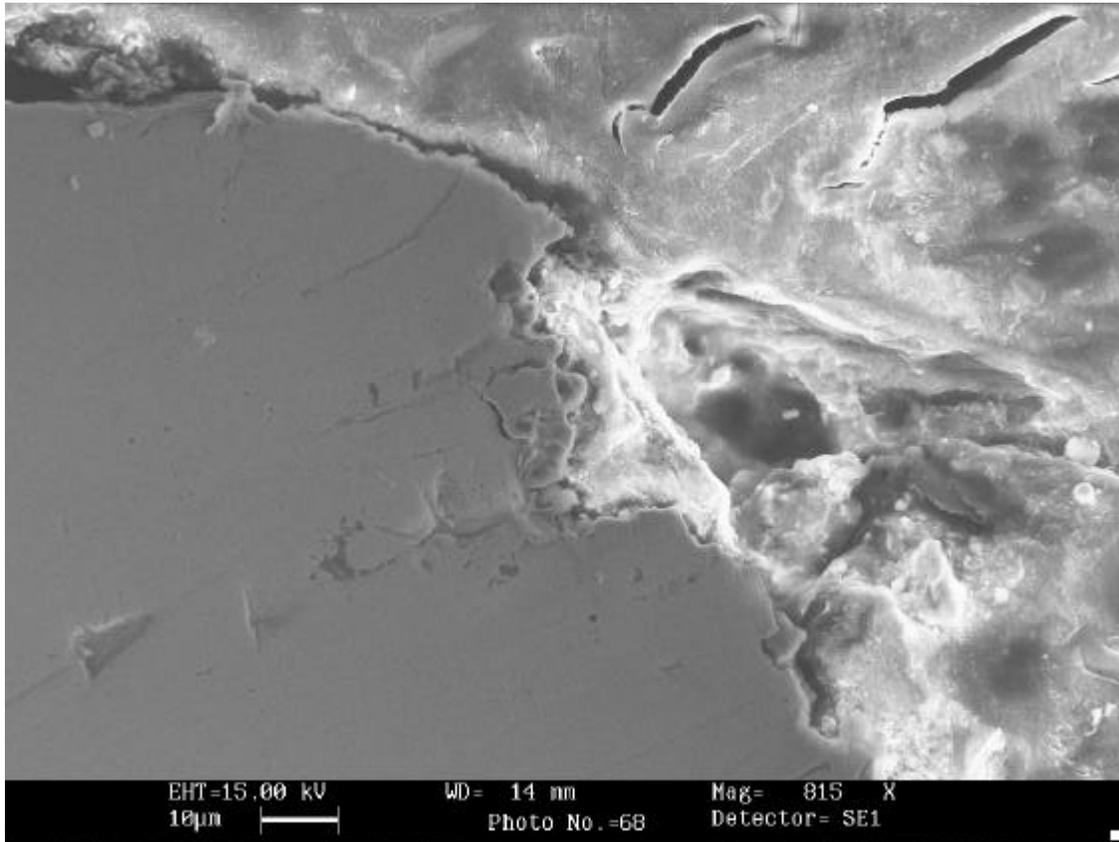


Fig. 28: Detalle de corrosión transgranular, próxima a zonas de óxido de hierro, en borde de probeta de acero.

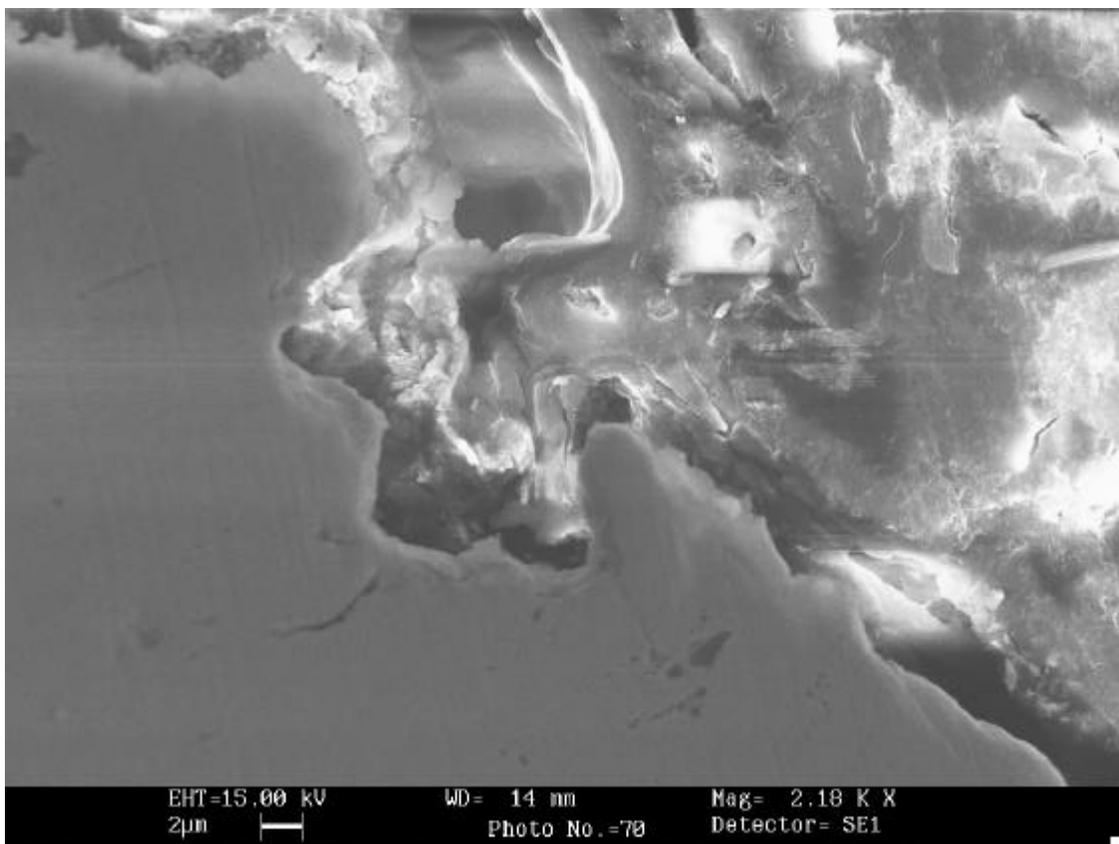


Fig. 29: Morfología porosa y discontinua de sustratos de óxidos de hierro superficial en las muestras.

Probeta 5:

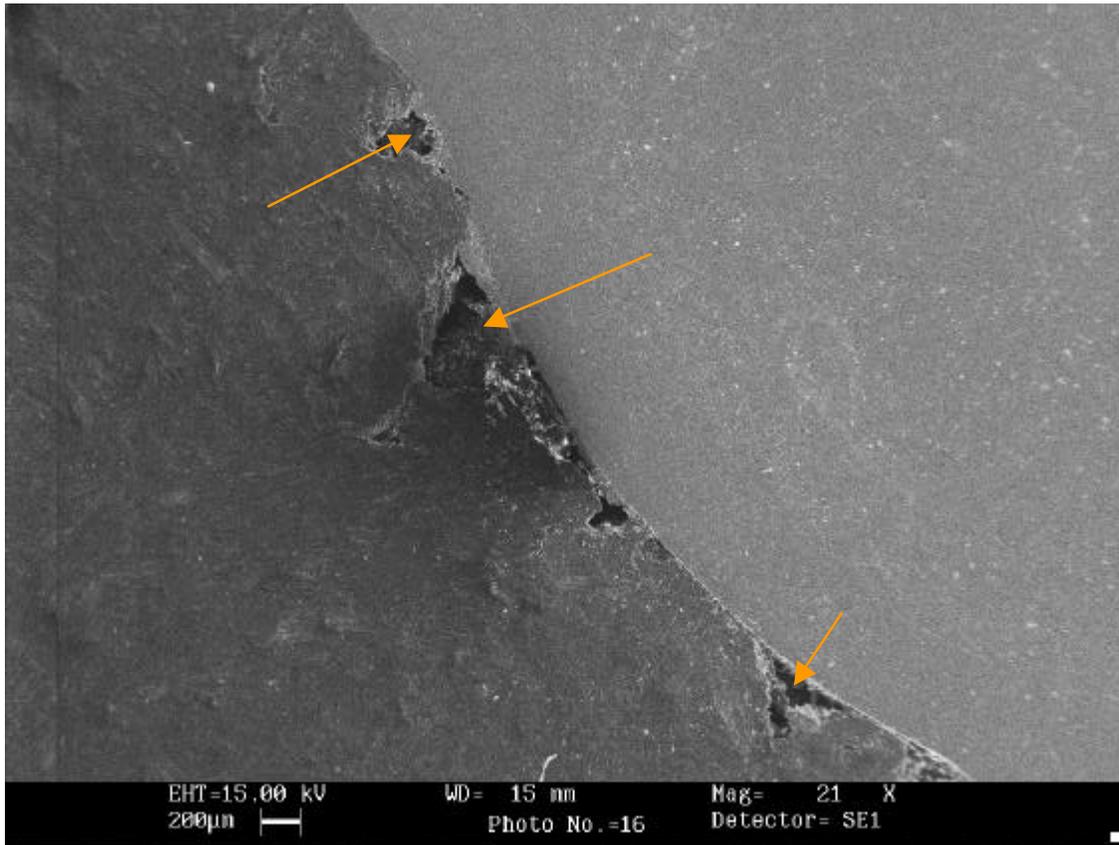


Fig. 30: Corrosión por picado del acero en borde de muestra (puntos negros), con disolución cónica por efecto del electrolito.

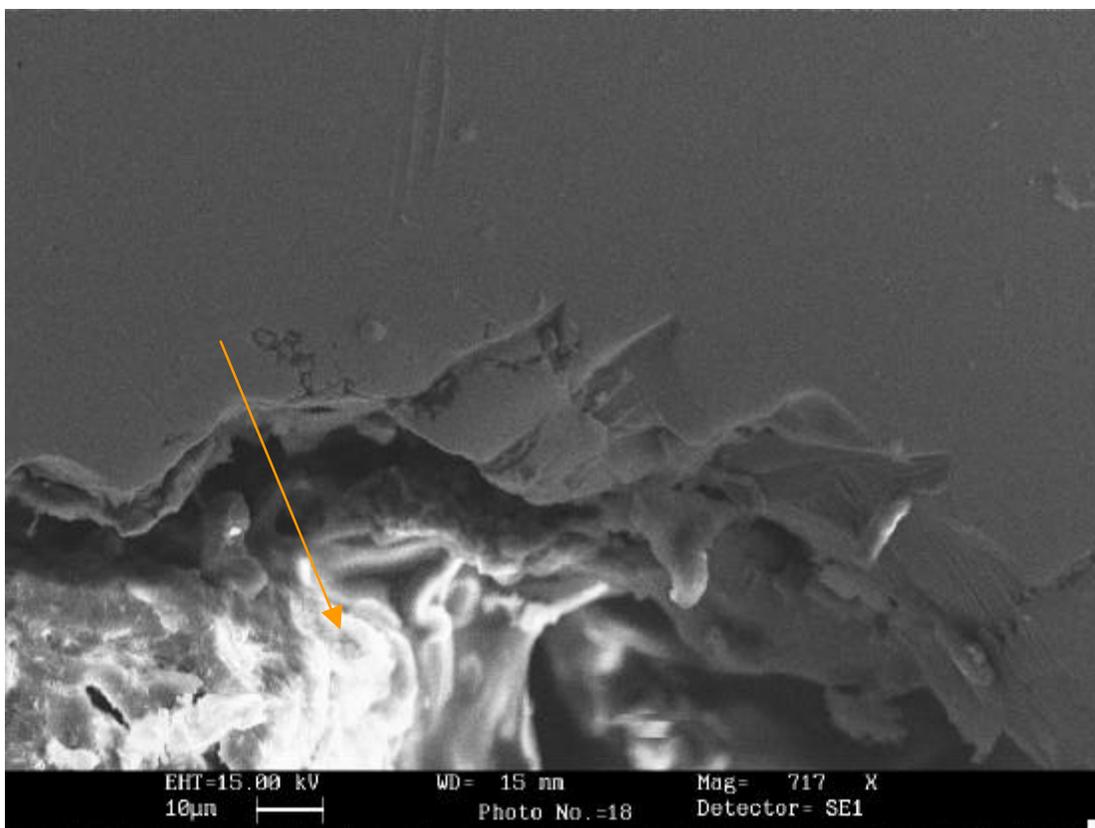


Fig. 31: Morfología de óxido de hierro que protege a la superficie de la muestra de acero (zonas blancas).

Probeta 6:

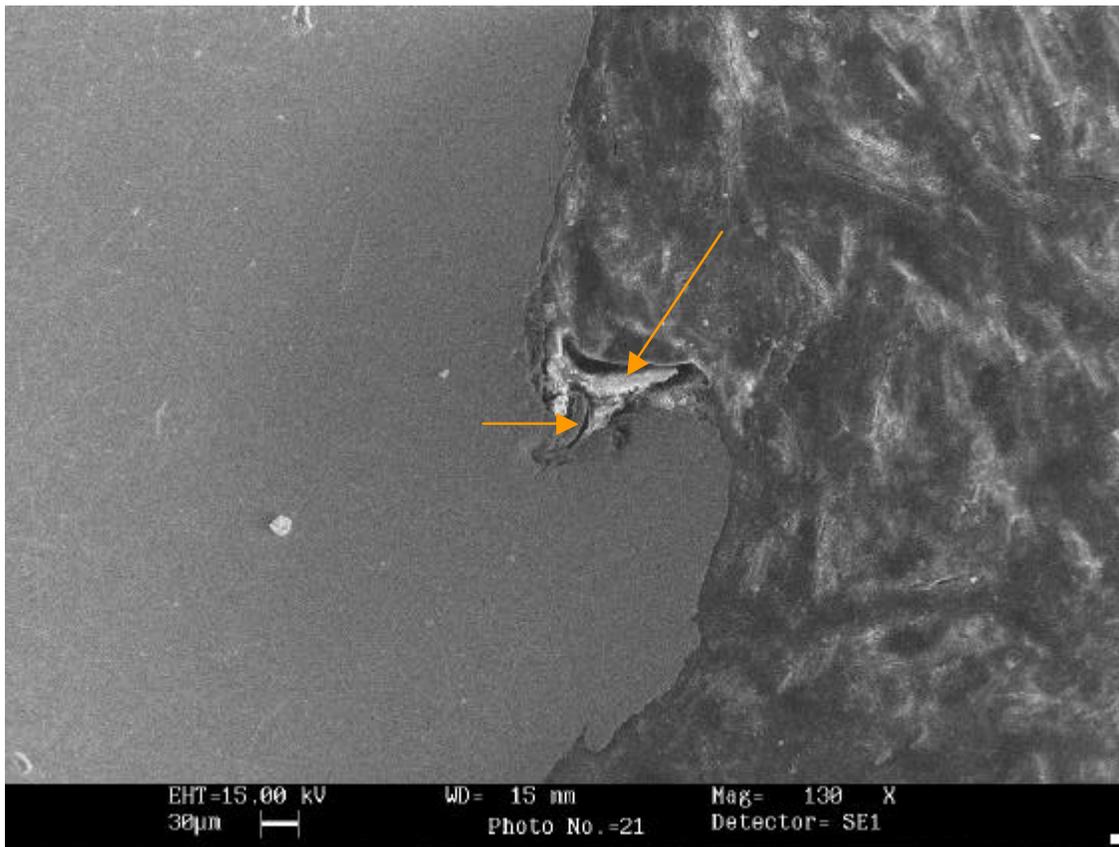


Fig. 32: Incipiente corrosión “intergranular” en borde de probeta de acero (línea oscura) y probeta de corrosión (zonas claras).

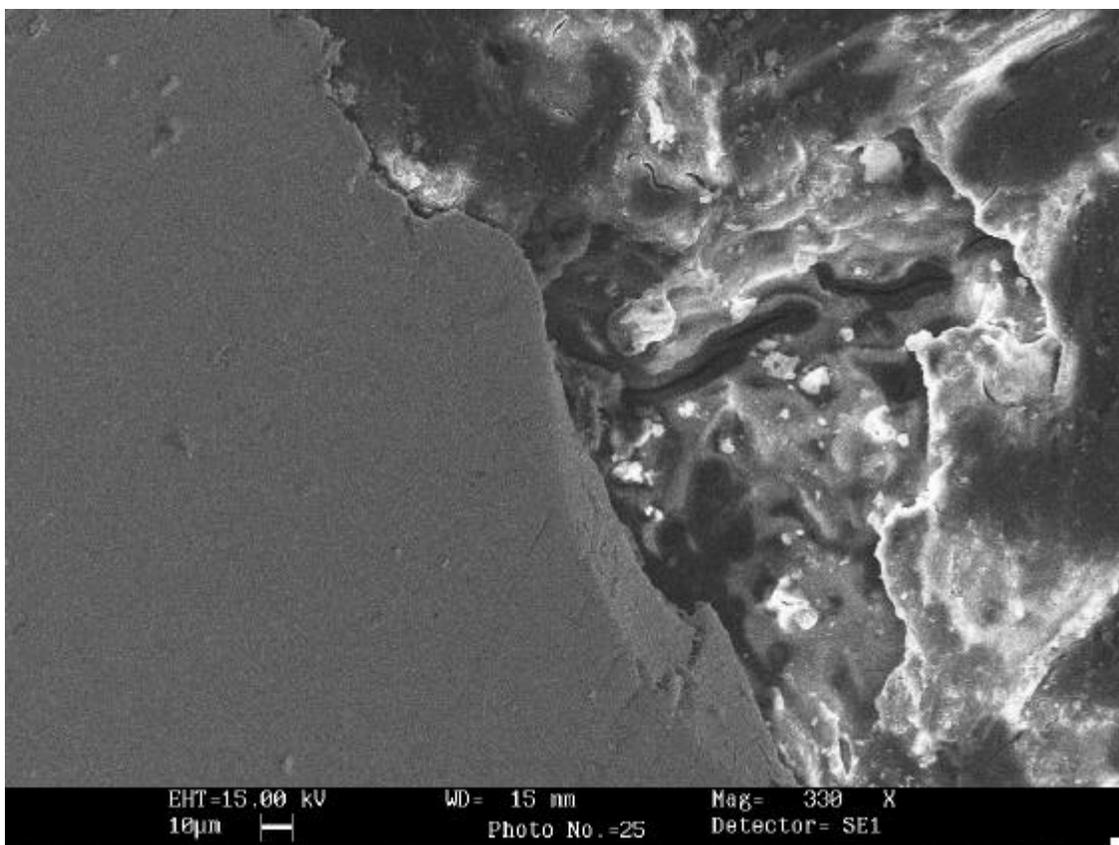


Fig. 33: Pequeños pits muy dispersos que atacan al acero por efecto del electrolito, en torno a óxido de hierro de las muestras.

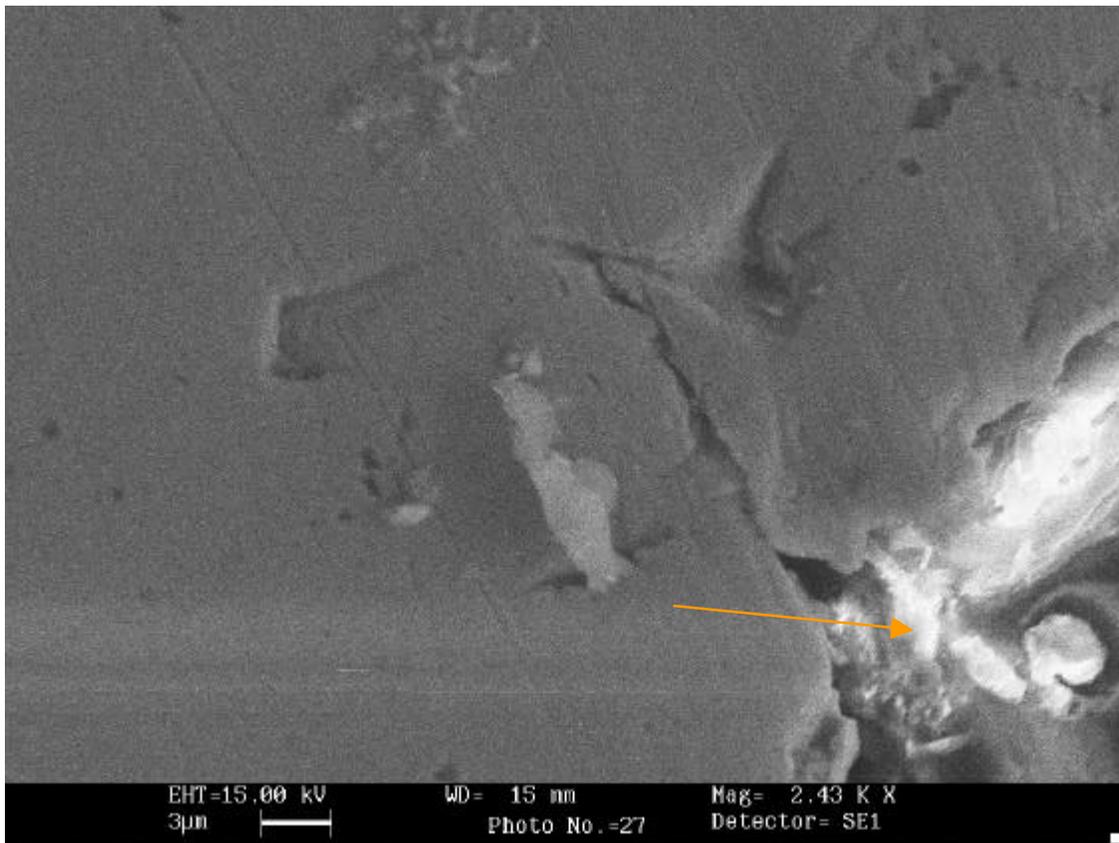


Fig. 34: Detalle de corrosión por picado en torno a una “inclusión” en el acero. Zona degradada y probeta de corrosión por efecto del electrolito.

Discusión de resultados:

El residuo lácteo (electrolito) no produce daño en el acero de tipo catastrófico, ya que la dimensión de las picaduras son micrométricas, y no produce daño generalizado como para pensar en una posible talla estructural si el refuerzo se encuentra bien protegido por el hormigón.

Se aprecia que los principales mecanismos de daño son de tipo transgranular y por picado.

Las fotografías muestran que los tipos de corrosión no son uniformes y que la velocidad de corrosión, medida de la experimentación, no cumple con la condición de que sea constante, lo que, por consiguiente, implica que no se pueden hacer los cálculos correspondientes para medir los milímetros de corrosión diaria.

10. Conclusiones

Con respecto a análisis en laboratorio de química:

- 1) La medición de voltaje no es un patrón muy preciso como para estimar la probabilidad de corrosión, ya que para esto se deben interpretar más acuciosamente los resultados.
- 2) Se observa que la corrosión es mayor durante aproximadamente las primeras 12 horas, valores concordantes entre las mediciones de voltaje y velocidad de corrosión.
- 3) De la misma forma, a las 72 horas de sumergidas las probetas, se observa una repasivación o la transferencia de carga deja de controlar el proceso luego de este período, debido a que la intensidad de corriente medida es mucho menor.

Con respecto a microscopía electrónica:

- 1) Se observa, comparando las fotografías con las mediciones producto de la velocidad de corrosión, una correlación entre el picado superficial y la intensidad de corriente medida del ensayo, ya que en la probeta la que arrojó la mayor intensidad de corriente es la que presenta mayor daño.
- 2) La acción del electrolito sobre el acero no es del tipo catastrófico, más bien es localizada e incipiente, sin daños o degradación significativa del refuerzo del acero.
- 3) El refuerzo tiene óxidos de hierro superficial que actúa como barrera protectora, la porosidad del sustrato y sus discontinuidades permiten que el electrolito alcance al acero.
- 4) Los principales mecanismos de daño observados son:
 - Microcorrosión por picado con pequeña disolución iónica del metal. El picado es puntual preferentemente en la ferrita y en torno a impurezas del acero.
 - Corrosión transgranular, que parte del borde de las muestras, atravesando las fases ferrita y perlita del acero, degradando el material. Mecanismo que se ve favorecido por las tensiones internas existentes por la fabricación del refuerzo del acero.

Conclusión general:

“El residuo lácteo produce daño despreciable como para inferir que la estructura falle por corrosión, salvo que el hormigón se encuentre agrietado y el residuo tenga contacto directo con el acero de refuerzo”

Comentario final:

El estudio considera condiciones estáticas, pero en las plantas lecheras se hace limpieza de los residuos lácteos constantemente, lo que implicaría que el sistema se volvería a reactivar cada vez que se lave y caiga nuevo residuo.

El procedimiento cíclico de limpieza (lavados reiterados para limpiar de residuos lácteos) lograría que no se produjera la etapa de pasivación, ya que con esto el acero de refuerzo estaría siempre en la zona activa de corrosión (rango de tiempo en el que se produce la corrosión más fuerte en el acero).

11. Bibliografía

1. Andrade, C. y otros.: “Manual de Inspección de Obras Dañadas por Corrosión de Armaduras”. Public. ICCT. Madrid, España. 1989
2. Erlin, B. and Verberck, G.J.: “Corrosion of metals in concrete – needed research”, Corrosion of metals in concrete, publication SP49, American Concrete Institute, Detroit, 1975
3. Fontana M. G.: “Corrosion Engineering”. Third edition. M^cGraw-Hill Publishing Company. Chapter Three. 1967
4. Galvele J. “Corrosion”.Secretaría General de la Organización de Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington, D.C. U.S.A. 1979.
5. Oswald M. “Degradación y reparación de hormigones dañados por corrosión”. Memoria de Tesis, Universidad Austral de Chile. 2003
6. Pourbaix, M.: “Lecciones de corrosión electroquímica”. Editorial Instituto Español de la Corrosión. Madrid, España. 1987
7. Rodriguez, J.; Aragoncillo, J.; Andrade, C.; Izquierdo, D.; “Manual de evaluación de estructuras afectadas por corrosión de la armadura” CONTECVET IN30902I. www.ietcc.csic.es/public_elec/Formulario_Contecvet.html. 2003
8. Sagües, A.: “Corrosion of Epoxy Coated Rebar in Florida Bridges”. Final report to Florida D.O.T., WPI, N° 0510603, State Job N° 99700-7556-016. College of Engineering University of South Florida Tampa, Florida. 1994.
9. DURAR : “Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de Hormigón Armado”, CYTED, Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo. 1998.

Otras referencias consultadas:

10. Broomfield J.P. : “Corrosion of steel in concrete: Understanding, investigation and repair”, E&FN Spon 1997
11. Soler J.C.: “Evaluación de resultados en control de corrosión del acero de refuerzo mediante el empleo de un inhibidor de corrosión orgánico” XII Jornadas Chilenas del Hormigón, Universidad de Concepción.
12. Tullmin M.A.A., Hansson C.M., and Roberge P.R.: “Electrochemical Techniques for Measuring Reinforcing Steel Corrosion”. 2000.
www.corrosionsource.com/events/intercorr/techsess/papers/session1/abstracts/tullmin.html.
13. Zumelzu E., Cabezas C., and Matamala R. Influence of lactoserum on the corrosion of AISI 304 Stainless Steel. J.Food Sci. Technol., Vol. 38, N°2, 145-148 (2001).

12. Anexos

