

10 2c)



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA INTERFASE
ACERO - CONCRETO EN CONDICIONES DE
MOJADO Y SALINIDAD Y SU COMPORTAMIENTO
EN PRESENCIA DE ANODO DE SACRIFICIO"

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
FRANCISCO FLORES BARTOLO

FALLA DE CR:GEN

México, D. F.

1990



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CAPITULO I INTRODUCCION

1.1	Descripción del problema.	3
1.2	Efecto de las líneas de fuerza en la pasividad del acero de refuerzo.	5
1.2.1	Tecnia de la línea de fondo.	5
1.2.2	Tecnia de absorción.	6
1.2.3	Tecnia del complejo de absorción.	6
1.3	Tipos de ensayos presentes sobre la sujeción de refuerzo en pilas.	7

CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1	Ensayos a circuito abierto.	10
2.2	Ensayos acelerados de corrosión.	10
2.3	Ensayos de protección catódica.	11
2.4	Materiales y equipos utilizados.	11
2.5	Redes de electrodos empleados.	15
2.5.1	La diferencia de potencial.	16
2.5.2	La velocidad de corrosión.	18

2.5.3	Curvas de polarización.	19
2.6	Protección catódica.	20

CAPITULO 3 PRESENTACION DE RESULTADOS.

3.1	Resultados de ensayos a circuito abierto.	31
3.1.1	Observaciones.	31
3.1.2	Gráficas Potencial-Tiempo.	35
3.1.3	Fotomicrografías.	37
3.2	Resultados de ensayos acelerados de corrosión.	40
3.2.1	Cálculo de velocidades de corrosión.	41
3.2.2	Gráficas Potencial-Tiempo y potencial-cinéticas.	42
3.3	Resultados de ensayos de protección catódica.	57
3.3.1	Observaciones.	59

3.3.2	Potenciales Potencial-Tiempo, Velocidad de corrosión-Tiempo y de Inclusiones secundarias	62
3.3.3	Fotomicrografías	71
CAPITULO 4 DISCUSION		
4.1	Potenciales de corrosión	74
4.2	Velocidades de corrosión	75
4.3	Protección catódica	76
CAPITULO 5 CONCLUSIONES		
		78
	BIBLIOGRAFIA	80

CAPITULO I
INTRODUCCION

1.1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

El concreto resulta al polir competido con materiales como cerámicas, metales, vidrios, y aun madera, en lo que respecta a propiedades de resistencia a la compresión, flexión, conductividad térmica y comportamiento dieléctrico. También es cierto que su costo es más bajo, comparado con los materiales anteriormente citados.

La tendencia actual es utilizar materiales más baratos y de vida útil larga en construcciones modernas, siendo el concreto materia prima de éstas.

Como se puede confirmar en datos estadísticos, el concreto se encuentra a la cabeza en cuanto a producción en ton/año y de menor costo.

Asimismo, es de gran interés para la ciencia de materiales el mejorar y optimizar las propiedades del concreto por ser un material relativamente barato, ya que su destrucción en periodos de servicio ha generado tremendas repercusiones sociales y económicas. Esta destrucción es atribuida a cambios en las propiedades de la estructura del concreto, originados por el ambiente al que está sometido. Se provocan reacciones químicas y electroquímicas en la estructura, ocasionando la destrucción del recubrimiento de acero que comúnmente se utiliza. Esto ocasiona que se rompa el estado de pasivación del hierro dado por el concreto, debido a su alta alcalinidad, $\text{pH} \approx 12.5$, ya que la película Fe_2O_3 o Fe_3O_4 sobre el metal resulta insuficiente protección.

Considerando que la interfase acero-concreto es la parte

onde se originan los ruidos débiles es en la deterioracion de las estructuras, enfocando a esta el presente estudio.

En la literatura especializada, se tienen descripciones de los ruidos se forman en las uniones armadas, debido a la alta permeabilidad del concreto. Al estar sometido a diferentes humedades.

Muchas veces se ha sabido que la corriente utilizada de hidróxido de calcio con un pH de 12.5 puede ser utilizada como electrolito para estudios electroquímicos de las estructuras de concreto. Sin embargo, recientes investigaciones de la composición de las estructuras armadas se han en estructuras de concreto del actual cemento Portland, demuestran que la solución es esencialmente una mezcla de hidróxido de calcio en pequeñas cantidades, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

La composición exacta varia en función del tiempo. Una aproximación de la composición es $0.1 \text{ M NaOH} + 1.0 \times 10^{-3} \text{ M NaOH} + 1.000 \text{ M NaOH}$. Usualmente el modelo más realista es una solución con una alta alcalinidad.²¹

Esto tiene gran importancia en relación a las estructuras naturales de concreto, rellenos en las uniones, por lo que los investigadores tienen mucho interés en los orígenes del problema.

El objetivo del presente trabajo es el estudio por medio de técnicas electroquímicas de la interfase acero-concreto en condiciones de humedad y salinidad, utilizando soluciones alcalinas saturadas por lo efectuando ensayos acelerados de corrosión, ensayos en condición de equilibrio en el laboratorio.

Se pretende determinar que solución alcalina es la de mayor influencia en la corrosión del acero, sometiendo al acero por separado a soluciones de NaOH 2, NaOH 4, NaOH 8 - NaOH 16, en ausencia y presencia de iones agresivos Cl⁻ y SO₄²⁻.

Se busca además el criterio para lograr una protección adecuada en estas condiciones una que el comportamiento de los experimentos tienda a establecer las condiciones de potencial, pH y concentración de los iones bajo las cuales se corroe y puede ser protegido contra la corrosión el reforzamiento del concreto.

Se piensa que la protección de la superficie del acero en concreto no era requerida totalmente. Esta aplicación a estructuras de concreto con el tiempo fue justificada para prevenir o contrarrestar la corrosión, en un medio ácido con alta concentración de cloruros y en largos periodos de servicio.

1.2 - EFECTO DE LOS IONES AGRESIVOS EN LA PASIVIDAD DEL ACERO DE REFUERZO.

Es en la capa del óxido superficial formada donde destaca la pasividad del acero de refuerzo. Sin embargo, es conocido el efecto de ciertos iones como los nitratos y sulfatos, que son capaces de destruir totalmente dicha película protectora y por tanto, provocar el rompimiento de la pasividad del metal, destruyéndolo.

Los sulfatos pueden hallarse presentes tanto por la constitución del cemento, debido al peso que se forma, o como

aditivo en forma de Na₂SO₄ para retardar la reacción de hidratación de estrinsita en donde el Na₂SO₄ reacciona con el aluminato trisulfato formando una capa de producto alrededor de los granos de aluminato, retardando su actividad.

De entre los iones halógenos el ion cloruro es uno de los de mayor importancia tanto por su abundancia como por su alta agresividad para provocar la corrosión del acero de refuerzo.

Los cloruros pueden ser empleados como aditivos apropiados intencionalmente para mejorar propiedades en el concreto, pueden hallarse en el agua de amolado, presentarse en adregados del cemento, arenas de mar, o simplemente uno que se halla en el medio de ser uno de las estrinsitas, pero sucede en el ambiente marino. El cloruro cálcico es empleado para acelerar la hidratación de los silicatos, actúa principalmente con el Na₂SO₄; se dice también que reacciona con los aluminatos formando un producto insoluble y a pesar de ser una reacción más lenta que la formación de estrinsita, previene posteriores reacciones del sulfato con los aluminatos restantes". Esta reacción del cloruro de calcio se califica como beneficiosa, pues disminuye la velocidad de penetración de cloruros en el concreto.

Se han tratado de establecer valores umbrales para el contenido de cloruros en el concreto, por encima de los cuales aparece la corrosión; por ejemplo, a una concentración de cloruro aproximadamente igual a 0.05 M en el concreto, se da una severa corrosión del acero de la armadura".

Existen algunos otros valores umbrales reportados", sin embargo, estos cambian con las características del medio y

Algunos valores umbrales se reportan referidos al CaCl_2 , lo cual elimina de cierta forma el efecto de los cloruros que puedan provenir de otras fuentes, por tanto no son valores absolutos.

En lo que respecta al efecto de los iones cloruro sobre la capa pasivante de la superficie del acero de refuerzo se han propuesto diferentes teorías:

1.2.1.- TEORÍA DE LA CAPA DE ÓXIDO.

Algunos investigadores suponen que la pasividad de un metal se debe a una capa de óxido compacta formada en su superficie.

Esta teoría postula que los iones cloruro penetran la capa de óxido a través de poros o defectos de la misma, de una manera más sencilla de lo que lo hacen otros iones (por ejemplo sulfatos). De esta manera los iones cloruro pueden dispersarse coloidalmente en la capa de óxido, por lo cual la hacen más fácil de penetrar.

1.2.2.- TEORÍA DE ABSORCIÓN.

En esta teoría se propone que los iones cloruro son absorbidos en la superficie metálica, compitiendo con el oxígeno disuelto o con los iones hidroxilales. El ion cloruro promueve la hidratación de los iones metálicos y con esto su disolución.

1.2.3.- TEORÍA DEL COMPLEJO TRANSITORIO.

Esta teoría considera una competencia entre los iones

cloruro y los iones hidroxilo por los iones ferricos producidos por la reacción anódica de disolución del hierro formándose posteriormente un complejo soluble del cloruro de hierro.

Este complejo puede difundir lejos del ánodo, destruyendo la capa pasivante de $Fe(OH)_2$ y permitiendo que continúe la corrosión. A cierta distancia del electrodo el complejo se rompe, el hidruro de hierro precipita y el ion Cl^- se libera, con lo cual queda en condiciones de transportar más iones ferricos del ánodo. Si la corrosión se suprime, más iones salgan del sitio de corrosión reaccionarán con el oxígeno para formar óxidos mayores de gran volumen.

Se han observado evidencias de este proceso cuando se rompe el concreto que presenta corrosión activa, encontrándose un producto de reacción semisólido de color verde claro cercano al acero, el cual con la exposición a la atmósfera se vuelve negro y subsecuentemente rojo herrumbre.

La severidad del ataque de los iones cloruro no solo depende de la cantidad de los iones que alcancen la superficie metálica, sino también de otros factores tales como la disponibilidad de oxígeno.

1.3.- TIPOS DE OXIDOS PRESENTES SOBRE LA SUPERFICIE DE REFUERZO METÁLICO.

En los diferentes tipos de óxidos que el hierro puede formar, tres de ellos son termodinámicamente estables: Fe_2O_3 (Hematita), Fe_3O_4 (Magnetita) y FeO (Wustita).

Hematita (Fe_2O_3). Tiene una estructura romboédrica tipo corundo; es el más rico en oxígeno y en el cual todo el hierro

se encuentra en su máximo estado de oxidación, ocupando cuatro de los seis huecos octaédricos presentes en la red hexagonal compacta formada por seis oxígenos. Es un óxido de tipo n (donde n representa el número de cationes en un plano compacto, el mismo tanto en el plano superior como en el inferior).

Magnetita (Fe₃O₄) Tiene estructura de tipo espinel inversa donde los oxígenos, empaquetados de manera cúbica de caras centradas poseen, en un octaédrico de tal acomodo, cuatro oxígenos con cuatro huecos octaédricos y ocho tetraédricos conteniendo tres iones de hierro, un ion Fe²⁺ en un hueco octaédrico al igual que un ion Fe³⁺, y un ion Fe³⁺ en uno tetraédrico. Es un óxido semiconductor de tipo p (ausencia de iones metálicos), el cual tiene una conductividad mucho menor que la Wustita. Posee cuatro planos compactos (los planos octaédricos).

Wustita (FeO) Es un óxido no estequiométrico, semiconductor de tipo p con una estructura de tipo NaCl, donde los átomos de oxígeno están acomodados de igual modo que en la magnetita, con iones Fe²⁺ en los huecos octaédricos. Su no estequiométrica se debe a una deficiencia de hierro, existiendo dos Fe²⁺ por cada Fe²⁺ restante en la red y acomodados en los huecos tetraédricos de la red del oxígeno, quedando huecos octaédricos vacíos, es por esto que la Wustita comúnmente se representa en la fórmula Fe_{1-x}O, donde x es igual al número de huecos octaédricos vacíos por el número de huecos octaédricos totales disponibles.

CAPITULO II
DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente estudio se lleva a cabo por medio de ensayos de corrosión de tipo electroquímico en el laboratorio, dividiéndose en tres etapas, que comprenden diferentes condiciones de exposición de la superficie limpia y pulida del acero.

2.1.- ETAPA I. ENSAYOS A CIRCUITO ABIERTO.

Consiste en la inmersión de 14 muestras de acero en ocho diferentes soluciones alcalinas, durante un periodo de 25 días, tomando lecturas diarias de la diferencia de potencial que se establece respecto al electrodo estándar de calomel. Con los datos obtenidos se elaboraron curvas potencial-tiempo y es posible determinar el estado de corrosión en que se encuentra el hierro de acuerdo con los diagramas de Pourbaix.

2.2.- ETAPA II. ENSAYOS ACELERADOS DE CORROSIÓN.

En esta etapa se sumergió una muestra de acero en una solución alcalina, se le dio un barrido de potencial a una velocidad de 10 mV/seg. a partir de 200 mV abajo del potencial de corrosión del acero en esta solución, hasta un potencial de 200 mV arriba del mismo potencial. Se registraron valores instantáneos de corriente en el intervalo de potenciales impresos al acero. Con esto se elaboraron curvas potenciodinámicas y se midió la velocidad de corrosión por extrapolación de Tafel. Este mismo procedimiento se realizó por separado a cinco muestras de acero en diferente solución alcalina.

2.3.- ETAPA III. ENSAYOS DE PROTECCIÓN CÁTODICA

Consiste en la inmersión de una pila de acero galvanizado como cátodo y zinc como ánodo, en soluciones alcalinas en presencia de cloruros durante un periodo de 25 días, tomando lecturas diarias de la diferencia de potencial en el ánodo, en el cátodo y en la resistencia eléctrica utilizada como parte del circuito. Con este montaje fue posible determinar la protección y la velocidad de corrosión del hierro de acuerdo a la corriente galvanica.

2.4. - MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO.

Para realizar este experimento se selecciono un acero estructural de preesfuerzo, muy utilizado en la industria de la construcción, con denominación AISI B150, con una composición de 0.46 - 1.53% de C, 0.7 - 0.9% de Mn, 0.7 - 0.9% de Cr; con alta resistencia a la tensión.

Este acero fue surtido en forma de varillas de 6 mm de diametro las cuales se cortaron en pequeños cilindros de un cm de longitud. Se conectaron a un diamre de cobre cubierto con un tubo de vidrio y se montaron en resina poliester, como se muestra en la figura No. 1.

Se dio una superficie total de 1.282 cm² pulida hasta lija No. 500 expuesta a la solución. En total el número de electrodos de este tipo fue de 56 para las diferentes etapas de este estudio.

Se utilizaron vasos de vidrio de 500 ml con tapas adecuadas para sostener los electrodos.

Las soluciones alcalinas utilizadas fueron las siguientes:

Solucion de CaCO_3H_2 saturada
Solucion de $\text{CaCO}_3\text{H}_2 + \text{NaCl}$
Solucion de $\text{CaCO}_3\text{H}_2 + \text{NaOH}$
Solucion de $\text{CaCO}_3\text{H}_2 + \text{NaOH} + \text{NaCl}$
Solucion de NaOH
Solucion de $\text{NaOH} + \text{NaCl}$
Solucion de KOH
Solucion de $\text{KOH} + \text{NaCl}$

Todas con una concentracion tal que se obtiene un pH de 12.5 y preparadas en el momento de iniciar cada ensayo.

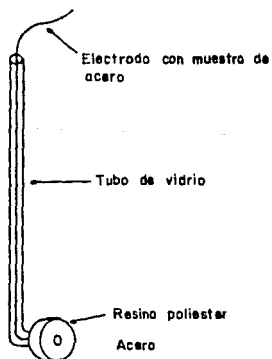
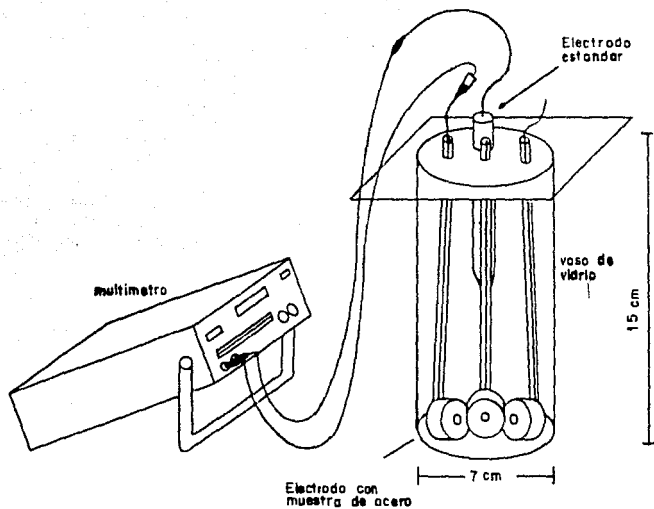
Para realizar el experimento de la etapa I se pusieron 500 ml de diferentes soluciones alcalinas en cada vaso, se sumergio en cada solucion un electrodo de una muestra de acero y un electrodo estandar de calomel, conectados a un multmetro digital. Se midio el potencial instantaneo del acero en las diferentes soluciones desde los primeros segundos.

Al inicio del ensayo se hicieron lecturas a intervalos regulares durante las primeras cuatro horas, posteriormente una lectura diaria durante un periodo de 25 dias.

Con estos datos se hicieron graficas de Potencial - tiempo, tanto para los primeros segundos como para periodos de varios dias.

Para la segunda etapa se utilizaron electrodos de trabajo similares a los descritos anteriormente, un electrodo auxiliar de platino y el electrodo de referencia (electrodo estandar de calomelo). Se prepararon las soluciones y se armo el circuito que se muestra en la figura No.2

Figura 1



Por medio de un potenciostato interfazado (interfase electrónica del tipo IEEE 486) a una computadora se registraron los resultados en discos magnéticos y se graficaron directamente.

Con este equipo, en cuestión de minutos se efectuaba un ensayo y se obtenían las curvas potencial-tiempo para los primeros segundos y curvas potenciodinámicas.

La tercera etapa es un estudio de protección catódica del acero con la presencia de iones agresivos. Primeramente se dejó reposar un electrodo de zinc dentro de cada solución con el objeto de alcanzar un potencial estable y necesario para dar protección al acero. Se utilizó una relación de áreas anodocátodo de 1:50.

Se instaló el circuito que se muestra en la figura No. 3, conectándose en serie ánodo-resistencia eléctrica - cátodo. El uso de la resistencia eléctrica fue con el objetivo de medir la corriente galvanica a través del circuito.

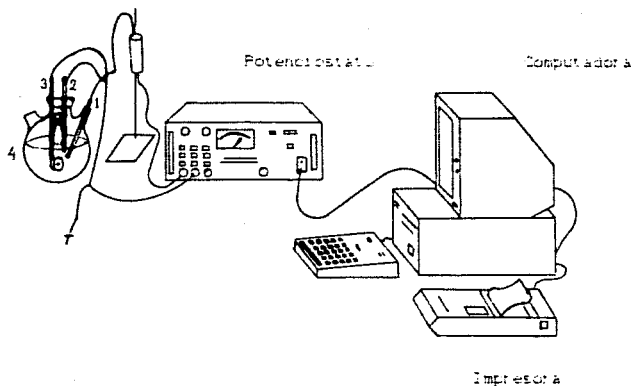
Durante un periodo de 15 días se tomaron lecturas de la diferencia de potencial instantánea en el ánodo, cátodo y en los extremos de la resistencia eléctrica.

Equipo de medición.

Las mediciones de potenciales y velocidades de corrosión se realizaron con un potenciostato galvanostato de marca EG-PARC (Evolution Applied Research) acoplado a una computadora APPLE PLUS por medio de una interfase IEEE486, como se muestra en la fig. No. 2. También se utilizó para las mediciones de potencial un multímetro digital marca ICAF 1000.

Todas las mediciones se registraron contra el electrodo

Figura No. 8



- 1.-Electrodo de referencia (ESCE)
- 2.-Electrodo auxiliar (Ag/AgCl)
- 3.-Electrodo de trabajo (carbon)
- 4.-Matraz con solución acuosa a las i.n.s.

naturales de la salmón, utilizándose cuando era necesario un electrodo auxiliar de grafito.

El pH de las soluciones fue ajustado con ayuda del pHmetro digital.

3.3.- MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS EMPLEADOS.

Los métodos utilizados en este estudio son con los que se pueden detectar instantáneamente las propiedades eléctricas en una interfase.

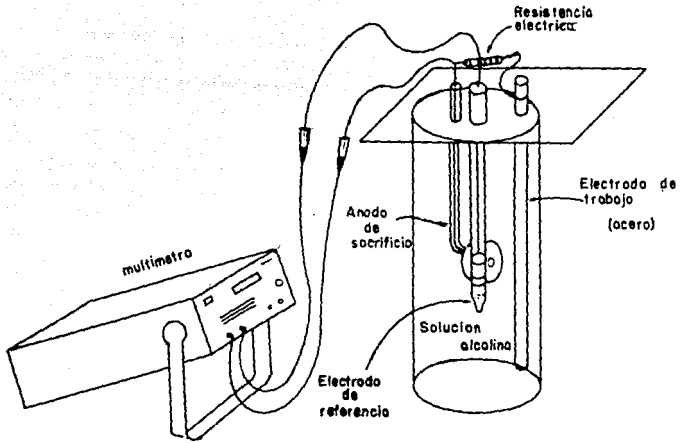
3.3.1.- LA DIFERENCIA DE POTENCIAL

La diferencia de potencial fue uno de los parámetros a los que se le dió gran importancia. En este caso, el potencial a circuito abierto que es el potencial de corrosión o potencial nullo, y que es el potencial que presenta el metal en el que ocurren simultáneamente el seno de las reacciones.

En estado estacionario, su valor es aquel en que la suma de las corrientes anódicas es igual a la suma de las corrientes catódicas. El valor absoluto de cualquiera de las dos corrientes proporciona la magnitud de la corriente de corrosión.

De manera general, el potencial de corrosión es un parámetro que surge de condiciones cinéticas, pero que sin embargo no proporciona información sobre la magnitud de la velocidad de corrosión. A pesar de esto, el potencial de corrosión es considerado como un parámetro importante de apoyo a mediciones cinéticas, y en el caso de sistemas acero-concreto se sigue utilizando, para la mayoría de los casos muy buena

FIG. 5. 3



correspondencia con respecto a las condiciones de corrosión en pruebas contra tiempo¹⁴⁾.

2.5.2. - LA VELOCIDAD DE CORROSION.

Es el parametro quizás de mayor importancia, por lo cual ha sido objeto de un profundo estudio dada su orientación cuantitativa. Hoy en día el método conocido como polarización lineal o resistencia a la polarización (R_p) ha acaparado la atención debido a su gran alcance, rapidez, carácter no destructivo y confiabilidad. La actual ventaja que tienen los equipos de compensar las caídas óhmicas, ha incrementado su uso.

La resistencia a la polarización puede también determinarse aplicando ciclos de potencial llamados 'ensayos potencioelectrolíticos', que consisten en ciclos triangulares de potencial a una velocidad de barrido predeterminada. Tal velocidad de barrido tiene gran efecto en la determinación de R_p y requiere de gran cuidado en su elección y previo conocimiento del sistema de estudio para así asegurar que el margen de error involuntario sea el mínimo¹⁵⁾.

Stern y Geary¹⁶⁾, señalaron ya las ventajas que el método posee, de las que destacan su rapidez, buena confiabilidad y sobre todo su carácter no destructivo.

En este estudio se midió la velocidad de corrosión por extrapolación de Tafel, ya que el medio al que está expuesto el acero no presenta alta resistividad, y se midió la corriente galvanica entre ánodo-cátodo.

2.2.3.4 CURVAS DE POLARIZACION

Por medio de curvas de polarización se realiza un seguimiento del proceso de corrosión del acero armético a un medio de alcalinidad semejante a la del concreto, con y sin la presencia de iones agresivos. Las curvas de polarización pueden desarrollarse mediante distintas técnicas, y según sea su construcción, reciben un nombre distinto. Así, existen curvas potenciodinámicas, galvanostáticas y potencioestáticas, de estas últimas existen dos modalidades.

Las curvas potencioestáticas pueden construirse mediante la aplicación de un potencial constante para observar el comportamiento de la corriente al transcurrir el tiempo. Este tipo de representación, cuando existen iones despasivantes y el sobrepotencial aplicado se hace en el sentido negativo, puede no presentar señal de ruptura, cuando sin embargo en el sentido anódico sí se detecta.

Otra manera de construir curvas potencioestáticas es ir aplicando un sobrepotencial, ya sea anódico o catódico y esperar un cierto tiempo para medir la corriente correspondiente a cada polarización, esperando en cada medición a que el electrodo llegue a un estado estacionario.

Estas dos maneras de construir las curvas potencioestáticas se diferencian en el tiempo que se le da para medir la corriente.

En ausencia de cloruros estas curvas no presentan un potencial de ruptura, llegando hasta la transpasividad, esto es, al desprendimiento de oxígeno.

Cuando se hallan cloruros presentes, existe un rápido incremento de la corriente a partir de cierto potencial, indicando ataque del electrodo.

2.6.- PROTECCION CATORICA

Tiene como objeto reducir la velocidad de corrosión de un metal, alterando la diferencia de potencial que presenta en su medio ambiente. Esto se logra de las siguientes formas:

I.- Formando una pila electroquímica espontánea. Esto es una protección catódica con ánodos galvánicos. Para lograr esta protección se necesita tener un metal más activo que el metal a proteger. Tiene la ventaja de no producir interferencia con estructuras vecinas y no requiere de una fuente externa de corriente.

Sus desventajas son: aplicable solo a sistemas de baja resistividad, tiene un voltaje fijo de aplicación y un amperaje limitado.

II.- Formando una pila electroquímica forzada. Una protección catódica con corriente impresa, necesita de una fuente externa que suministre corriente de electrones, así como un rectificador de corriente. Tiene las ventajas de obtener un

voltaje variable, intensidad variable o resulta útil en sistemas de cualquier resistividad. Las Desventajas son que requiere una fuente de corriente externa y puede producir interferencias con estructuras cercanas.

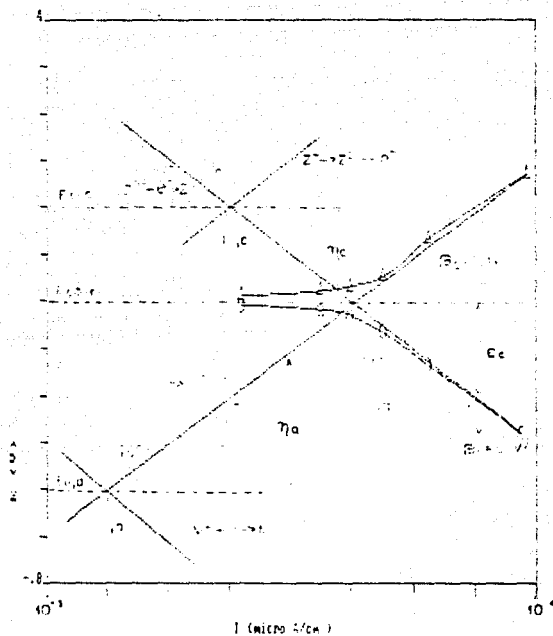


Fig. 4.- Esta figura muestra que la velocidad de corrosión decrece continuamente con el incremento de la polarización catódica ϵ_c . Un ascenso moderado de la polarización da como resultado una considerable reducción de la velocidad de corrosión.

Idealmente, la polarización a E_{c} resulta en una velocidad de corrosión "cero", debido a que la reacción de descarga inversa $M^{+} + e^{-} \rightarrow M$ es exactamente igual a la reacción de disolución anódica $M \rightarrow M^{+} + e^{-}$. Sin embargo, la polarización a E_{c} es impráctica como un criterio de protección catódica por dos razones. En primer lugar, E_{c} varía dependiendo del medio ambiente y no puede ser fácilmente determinada por cálculos termodinámicos o experimentalmente.

En segundo lugar, refiriéndose a la figura 4, el intercambio de densidad de corriente i_{c} para la reacción anódica es muchas veces muy pequeña (el valor de $10^{-10} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ que se muestra en la figura 4 es típico para el hierro y el níquel).

Antes de que se alcance la polarización E_{c} , la velocidad de corrosión puede ser suficientemente baja para la mayoría de los propósitos prácticos ya que no existe diferencia entre $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a i_{c} (figura 4) y corrosión "cero" a E_{c} .

De hecho, puede resultar económicamente impráctico debido a la muy alta densidad de corriente i_{c} que es necesaria para obtener E_{c} .

Se acostumbra especificar un potencial de -0.85 V (Cu-CuSO₄ (sal)) como el potencial necesario que se debe obtener para una óptima o absoluta protección de estructuras ferrosas tanto en suelo como en agua de mar. Como anteriormente se mencionó, E_{c} no puede ser determinada con exactitud para una absoluta protección. El valor óptimo es usualmente aquel que da una velocidad de corrosión despreciable.

-0.85 V es muy negativo comparado con la mayoría de los potenciales típicos de corrosión, de manera que la

polarización a -0.85 V es usualmente adecuada para reducir la corrosión por abajo del nivel "depreciabile" en la mayoría de las situaciones. Sin embargo, en un estudio práctico, no se encontró un potencial mejor para todas las aplicaciones: -0.85 V es normalmente usado cuando el medio ambiente contiene bacterias sulfato reductoras.

Las curvas de polarización de la figura 4 (puntos que simulan datos 3) son generalmente curvas hasta que alcanzan la región de Tafel (lineal) sobre la gráfica de potencial V vs. \log de la corriente.

Este cambio en la pendiente puede ser interpretado como un rompimiento de la curva de polarización, la cual, de acuerdo a anteriores interpretaciones, indica que E_{lim} puede ser alcanzada. La figura 4 muestra que la porción inicial no lineal de la curva de polarización no toma en cuenta la relación con E_{lim} ; esta porción no lineal se debe a la caída ohmica y la interferencia por concentración; así, el rompimiento es usualmente seleccionado a un nivel de $100-200$ mV de polarización catódica, la cual es adecuada para efectuar una buena protección catódica.

Una polarización o cambio en el potencial de $100-300$ mV puede ser llamado como el criterio de protección catódica⁽⁴⁾.

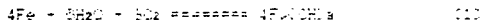
Aunque un poco inexacto, este criterio es más usual que otros anteriormente descritos.

La diferencia de potencial ΔE es la polarización requerida para causar una disminución por un factor de 10 la velocidad de corrosión. Así, β_a se puede usar para predecir la polarización o el balance necesario para reducir la corrosión en una cantidad determinada. Por ejemplo, en la figura 4, con $\beta_a = 0.1$ V/dec, una polarización de 200 mV reduce la

corrosión en un 99% o dos órdenes de magnitud. Esto no siempre es posible o real al determinar β_a para una estructura compleja en servicio. Sin embargo, una muestra de la misma aleación puede ser usada para obtener un valor aproximado de β_a en el medio corrosivo de interés. La constante anódica de Tafel β_a es un parámetro preciso para el control de la protección catódica. Dependiendo de que tan exactamente se pueda determinar, β_a puede ser un criterio cuantitativo.

La corrosión del hierro tanto en agua de mar como en agua limpia, soluciones salinas y soluciones alcalinas o básicas ocurre solamente cuando estas contienen oxígeno disuelto.

Las soluciones acuosas disuelven rápidamente el oxígeno del aire, siendo esta la fuente de oxígeno requerida en los procesos corrosivos. La corrosión más familiar en este tipo, es la oxidación del hierro cuando se expone a una atmósfera húmeda o bien en agua.



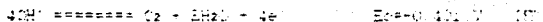
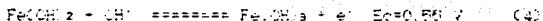
El hierro en esta reacción se combina con el agua y el oxígeno para dar como la sustancia soluble de color café rojizo que es el hidróxido ferrico.

Durante la oxidación en la atmósfera, existe la oportunidad de que el producto de la reacción se seque, por lo que el hidróxido ferrico se deshidrata y forma el óxido café rojizo que es tan familiar.



Se observa el hidroxido ferrico como producto de la reaccion del hierro, que es insoluble en agua.

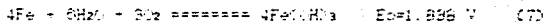
Para justificar que el potencial de +0.88 V (Cu CuSO₄ sat) es suficiente proteccion para el hierro tanto en agua de mar como en agua dulce, se determina el desplazamiento de la reaccion (1) de la siguiente manera. A partir de potenciales estandar de oxidacion-reduccion en soluciones basicas:



sumando las reacciones (3) y (4) se obtiene:



multiplicando a (6) por cuatro y sumada a (5) invertida, obtenemos:



Empleando ahora la ecuacion de Nernst:

$$E_{M^+/M} = E_{M^+/M}^0 - \frac{RT}{nF} \log a_{M^+} \quad (8)$$

y despejando de ella la actividad, se obtiene:

$$\log a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{nF (E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^2+} - E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^2+}^0)}{2.3 RT} \quad (9)$$

sustituyendo en (8) los valores siguientes:

$$n = 3 \text{ eq/mol}$$

$$F = 96500 \text{ Coul/eq}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^0} = -0.65 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^0} = 1.638 \text{ V}$$

$$R = 8.3 \text{ Joul/mol K}$$

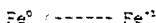
$$T = 295 \text{ K}$$

Se obtiene:

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{13}$$

Y como $a_{\text{Fe}^0} = 1$ $a_{\text{Fe}^{3+}}$

se deduce que la reacción (1) está desplazada hacia el lado izquierdo, lo cual implica



con lo que se demuestra que el hierro se protege al aplicar un potencial de -0.65 V (Cu/CuSO₄ sat).

Pequeñamientos de corriente.

La cantidad de corriente que se requiere para proteger a un metal depende de su superficie y de la velocidad de corrosión.

La corriente que se requiere es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, la cual es proporcional a la densidad

de corriente corr.

Los factores secundarios que incrementan la velocidad de corrosión también incrementan la cantidad de corriente requerida para la protección. Así, la mayoría de los factores mencionados anteriormente tienen un efecto directo sobre la velocidad de corrosión.

La protección catódica se aplica muchas veces en situaciones en las que la resistencia del electrolito es alta, por ejemplo, en suelos y aguas domesticas. Generalmente cuando la resistencia disminuye, la velocidad de corrosión se incrementa debido al gran contenido de humedad que contiene el suelo y a la presencia de iones corrosivos.

La corriente catódica (Fig 4) es proporcional a la cantidad de especies reducibles que estén presentes en la solución. Consecuentemente, la corriente requerida para mantener un potencial dado es también proporcional a la cantidad de especies reducibles. En las soluciones acidas existe una alta concentración de iones H^+ y son necesarias corrientes muy altas para lograr la protección catódica.

Anodos de sacrificio.

Un par galvánico se forma cuando un anodo de sacrificio está en contacto con una estructura dentro de un electrolito. El anodo debe tener un potencial más electronegativo que el metal a proteger, cuando se conecta la estructura se polariza catódicamente, y el anodo de sacrificio se polariza anódicamente, alcanzando los dos el mismo potencial. Como el anodo es consumido durante la protección catódica se requieren reemplazamientos periódicos.

El anodo de sacrificio debe tener las siguientes

características o propiedades electroquímicas:

1.- El potencial de corrosión de la aleación debe ser lo suficientemente negativo para dar protección dentro del electrolito.

2.- Se debe considerar el grado de polarización, ya que puede estar limitado por la corriente galvánica.

3.- El equivalente electroquímico (de salida) de la aleación es la carga teóricamente disponible para proveer una corriente galvánica por unidad de peso de la aleación.

4.- La eficiencia de la aleación, la cual es el porcentaje de salida teórica, en la actualidad se obtiene experimentalmente.

CAPITULO III
PRESENTACION DE
RESULTADOS

3.- PRESENTACION DE RESULTADOS

A continuacion se presentan los resultados obtenidos de los ensayos realizados en diferentes periodos de tiempo, desde unos cuantos segundos hasta 28 dias de exposicion del acero en diferentes soluciones alcalinas, asi como resultados obtenidos del seguimiento cinetico por curvas potenciodinamicas.

Se presentan tambien resultados de la proteccion catodica del acero con ánodos de zinc en soluciones alcalinas donde se tiene presencia de iones agresivos.

3.1.- RESULTADOS DE ENSAYOS A CIRCUITO ABIERTO.

3.1.1.-OBSERVACIONES DE ENSAYOS A CIRCUITO ABIERTO PARA CADA SOLUCION.

SOLUCION DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Durante el monitoreo del potencial de reposo para el acero a circuito abierto durante un periodo de 20 dias, se detecto una variacion en un intervalo que va de -370 a -450 mV ECS. Segun el diagrama pH-E para el hierro en agua, a un pH = 13 se tienen las siguientes especies en equilibrio: Fe_2O_3 , OH^- y la especie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, segun el diagrama de Pourbaix para el sistema calcio-agua a 25°C.

El hierro expuesto a esta solucion se pasivo, aunque en un principio se formaron pequeñas nanomas de óxido, observadas al microscopio óptico a 100 aumentos. El resto del area se notó intacta, con el pulido original y con una capa de depositos calcareos. En la figura No. 5 se presenta la grafica E vs t para este caso.

SOLUCION DE $\text{CaCO}_3\text{H}_2 + \text{Cl}^-$. - En este caso el potencial del acero bajo bruscamente en los primeros cuatro dias desde -480 mV hasta -570 mV estabilizandose despues de un periodo de 15 dias.

El hierro no se pasivo dentro de esta solucion, ya que se observo la formacion de productos de corrosion, pequenos globulos de color rojo y depositos calcareos sobre la superficie. La disminucion del potencial hasta los -570 mV puede atribuirse a la presencia de los iones agresivos, segun el diagrama de Pourbaix hubo formacion de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y productos hidratados.

En la figura No. 6 se puede observar el comportamiento del potencial del acero en esta solucion.

SOLUCION DE $\text{CaCO}_3\text{H}_2 + \text{NaOH}$. - El monitoreo de la diferencia de potencial del acero a circuito abierto representado por la fig. No. 7 muestra que el potencial subio desde los primeros dias desde -460 a -220 mV, despues subio ligeramente hasta un maximo de -190 mV. En base a estos potenciales detectados y a diagramas pH-E se puede suponer que el hierro se pasivo y se tuvieron presentes en equilibrio las siguientes especies: CaCO_3H_2 , Na^+ , OH^- y H_2O , a un pH=13.

Al microscopio se observaron pequenos puntos distantes de un color cafe que posiblemente era Fe_2O_3 , orientados al azar que mantuvieron en estado pasivo a la mayor parte del acero. Ademas se observa la formacion de depositos calcareos en el area de la muestra que se mantuvo expuesta a esta solucion.

SOLUCION DE $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2$ - Se aprecia una baja en la diferencia de potencial del acero desde -254 mV a -246 mV en los primeros días del ensayo, el cual continúa bajando los siguientes días pero en menor proporción hasta -290 mV .

La corrosión se observa en esta muestra como pequeños puntos de diferente tamaño de color café rojizo; esta se confirma también en base a diagramas pH-E, en el cual se puede comprobar que a este potencial se tiene al hierro en la zona de corrosión, con formación de óxidos de hierro hidratados. Se tienen depósitos calcáreos de color blanco en la superficie del acero, la figura No. 8 ilustra el cambio de potencial respecto al tiempo en este caso.

SOLUCION DE NaOH - Se detecta un decremento de la diferencia de potencial del acero en el primer par de días, desde -254 mV hasta -414 mV , subiendo durante los primeros días. La fig. No. 9 representa la tendencia del potencial del acero dentro de esta solución. Al analizar la muestra al microscopio se observaron pequeños puntos de color café amarillento identificados como un óxido de hierro.

De acuerdo con los potenciales detectados, al analizar al microscopio la muestra y consultar los diagramas pH-E se puede deducir que al principio hubo formación de Fe₂O₃ y posteriormente se pasó el hierro.

SOLUCION DE $\text{NaOH} + \text{Cl}_2$ - El monitoreo de la diferencia de potencial del acero sometido a esta solución, esquematizado en la fig. No. 10, indica una caída de potencial de -246 mV para el primer día del ensayo hasta -284 mV para el cuarto día.

después subió un poco hasta -450 mV, manteniéndose por debajo de los -550 mV la mayor parte del tiempo.

La observación de la muestra al microscopio permite visualizar los diferentes puntos de corrosión, de tamaño diferente en toda la superficie del acero sometido a esta solución. Las especies estables que se tienen en esta solución son: Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , OH^- y Cl^- principalmente.

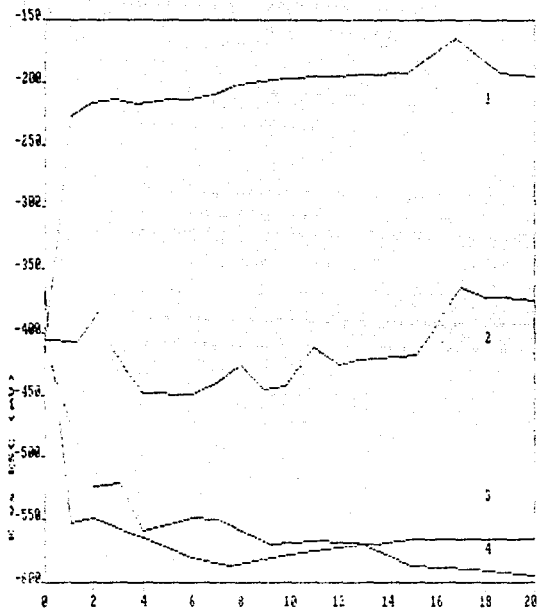
El hierro en esta solución llegó a la zona de corrosión. SOLUCIÓN DE HCl - Un decremento y un ascenso se manifiestan en las mediciones de la diferencia de potencial. Primero un decremento de -298 mV a -412 mV en los primeros días, después fue en ascenso a un máximo de -250 mV. Fig. No. 11.

Se tienen en equilibrio las siguientes especies: Fe^{2+} , H^+ , OH^- y Fe . No se aprecia corrosión en esta muestra, la cual se mantuvo en la zona de pasivación según el pH y la diferencia de potencial detectados.

SOLUCIÓN DE NaOH - Cl^- - La diferencia de potencial del acero en este caso presentó mucha variación, dentro de un intervalo que va desde -420 mV hasta -584 mV. Se observa en esta muestra corrosión localizada aproximadamente en un área de 1.5×1.5 mm², con la presencia de productos de corrosión.

En el diagrama pH-E correspondiente para este caso, se sitúa a la muestra entrando y saliendo de la zona de corrosión, teniendo como especies estables Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , OH^- , Cl^- , principalmente. De acuerdo con estos resultados, las soluciones que presentan cloruros son las principales promotoras de la corrosión del hierro.

Figura No. 5



Solución de: (días)

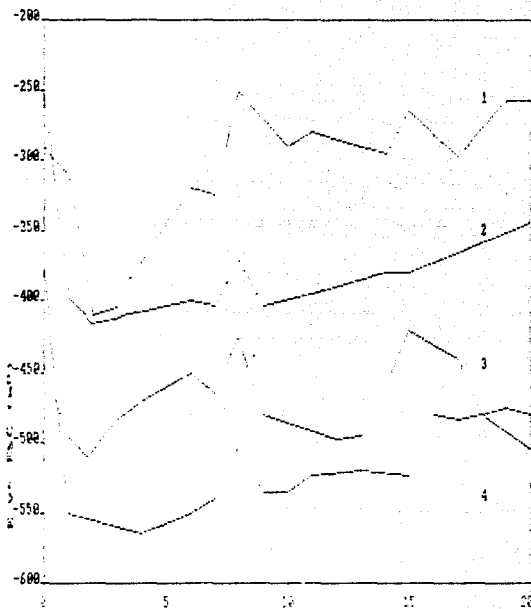
1) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH}$

2) Ca(OH)_2

3) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cl}^-$

4) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH} - \text{Cl}^-$

Figura No. 5



Solución de: (Clas)

1) KOH

2) NaOH

3) KOH + Cl

4) NaOH + Cl

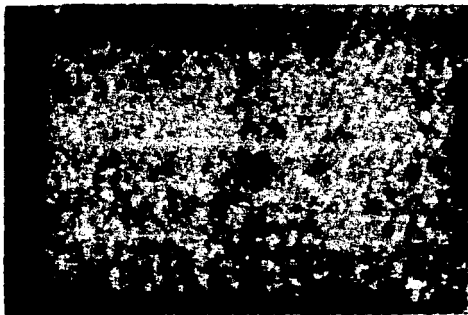


Fig. No. 7 Superficie de acetato
Elevada a una elevación brusca
durante un periodo de 25 días, presenta
estructuras, zonas negras, distribuidas
al azar. Se refiere a tener el control
de la lija que se le da a la muestra.
Fotografía tomada a 200X

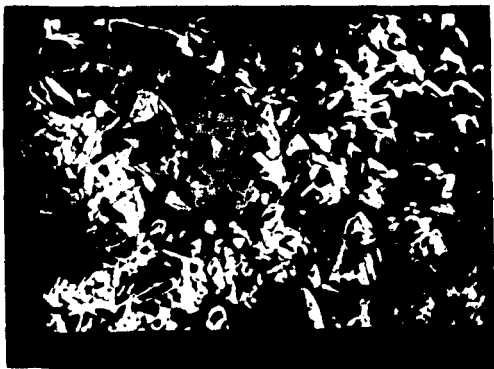


Fig. No. 8 - Depósitos calcáreos sobre toda la superficie del acero expuesto a una solución alcalina de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, durante un periodo de 25 días. Se observó también este depósito en la resina que cubría la parte de la muestra.

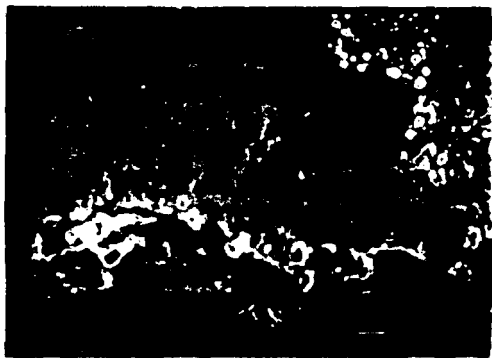


Fig. No. 9. - Zona de corrosión en el acero provocada por una solución acuosa de $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cl}^-$, se observa la presencia de depósito calcáreo que no cubre totalmente el área expuesta del acero.



Fig. No. 10.- Picaduras imperceptibles a simple vista en el acero expuesto a una solución acuosa de $\text{KOH} + \text{Cl}_2$, pequeños cristales de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en los alrededores.

3.2.- RESULTADOS DE ENSAYOS ACELERADOS DE CORROSIÓN.

3.2.1.- CÁLCULO DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN.

Velocidades obtenidas por curvas de extrapolación de Tafel para el acero sometido a diferentes soluciones.

SOLUCIÓN	Electrodo	Log I (mA)	Icorr (mA/cm ²)
Ca(OH) ₂	-466	2.46	1.09
Ca(OH) ₂ -Cl ⁻	-360	2.89	2.91
Ca(OH) ₂ -NaOH	-567	1.60	1.96
Ca(OH) ₂ -NaOH-Cl ⁻	-478	2.71	2.75
NaOH	-466	2.65	2.42
NaOH-Cl ⁻	-467	3.40	6.59
HCl	-462	1.85	0.84
HCl-Cl ⁻	-461	2.53	1.15

Ejemplo de cálculo de velocidad de corrosión en la solución de hidróxido de calcio.

$$i = 10^{\text{Log I (mA)}} = I_{\text{corr}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

$$\text{Área de la muestra} = 0.2922 \text{ cm}^2$$

de la curva potenciodinámica obtenemos:

$$\text{Log } I = 2.46 \text{ mA}$$

$$I = 10^{2.46} \text{ mA}$$

$$I = 31.19 \text{ mA}$$

$$I = 0.3119 \text{ LA}$$

$$I_{\text{corr}} = 0.3119 \text{ LA} \cdot 0.2922 \text{ cm}^2 = 1.09 \text{ LA cm}^2$$

La tabla anterior muestra las velocidades de corrosión a circuito abierto para el acero sometido a diferentes soluciones. Se puede apreciar que en la mayoría de los casos, la velocidad de corrosión es un poco más del doble cuando se tienen iones agresivos en combinación con la misma solución pero sin la presencia de los iones agresivos.

Se observa que el acero en la solución de $\text{NaOH} - \text{Cl}^-$ es en donde presenta la mayor velocidad de corrosión, que es más del doble de la velocidad que en la solución de NaOH .

La menor velocidad de corrosión se presenta en la solución de NaOH sin la presencia de iones agresivos. Aumenta considerablemente la velocidad de corrosión. Analizando las gráficas correspondientes para el acero en solución de NaOH y $\text{NaOH} - \text{Cl}^-$, se puede apreciar que hay inestabilidad en el potencial, lo que se relaciona con la curva. Esta inestabilidad puede ser causa de un aumento en la velocidad de corrosión en períodos largos de servicio.

El valor del potencial de corrosión para el acero en la solución de $\text{NaOH} - \text{Cl}^-$ se observa un poco mayor que los demás.

Figura No. 1
Solución de CaCl₂

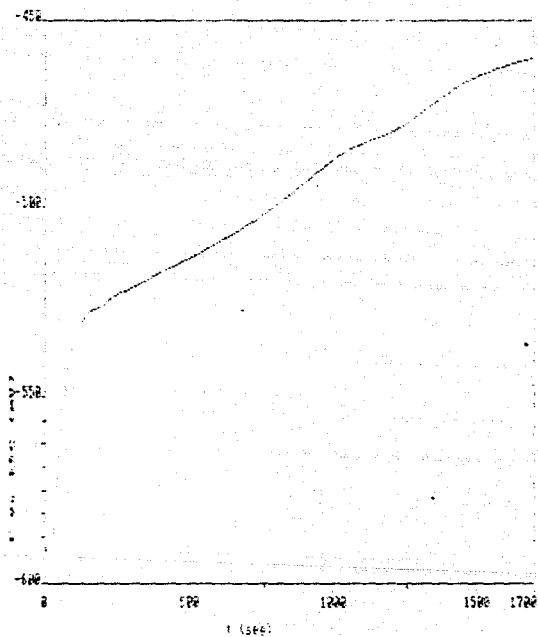


Figura No. 12
Solucion de $\text{CaCO}_3 + \text{Cl}^-$

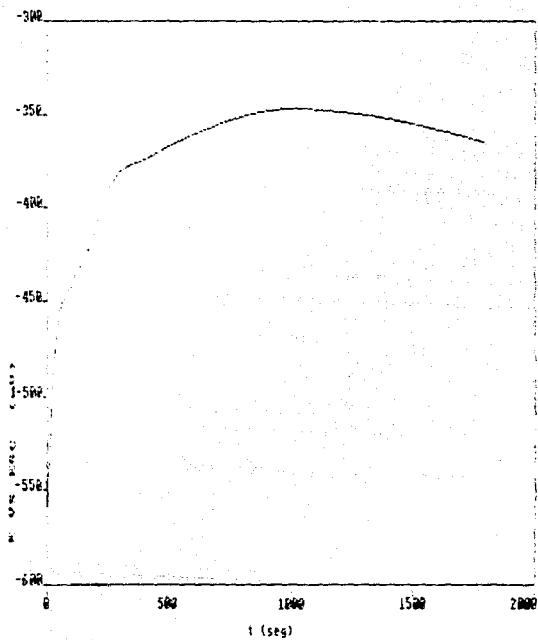


Figura No. 7
Solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH

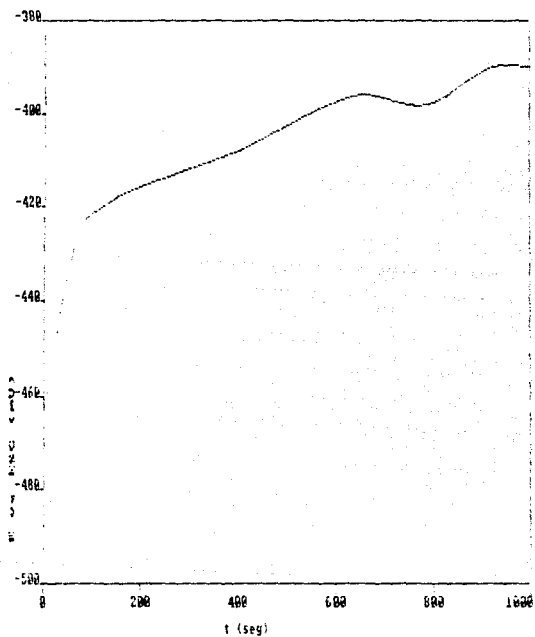


Figura No. 14
Solución de $\text{CaCO}_3 + \text{NaOH} + \text{Cl}^-$

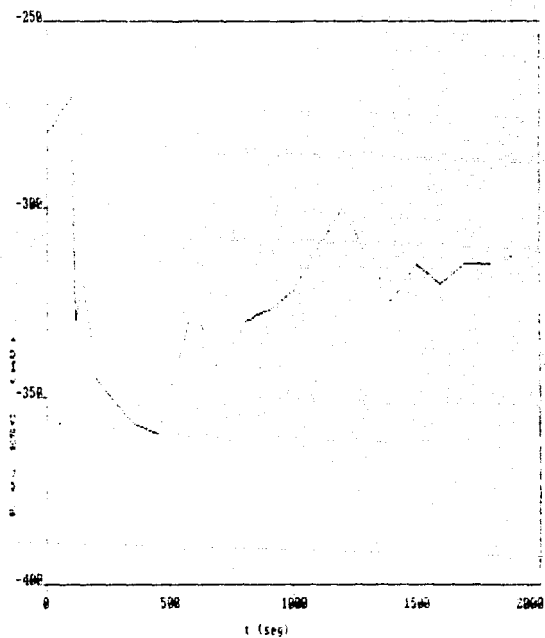


Figura No. 15
Solución de NaOH

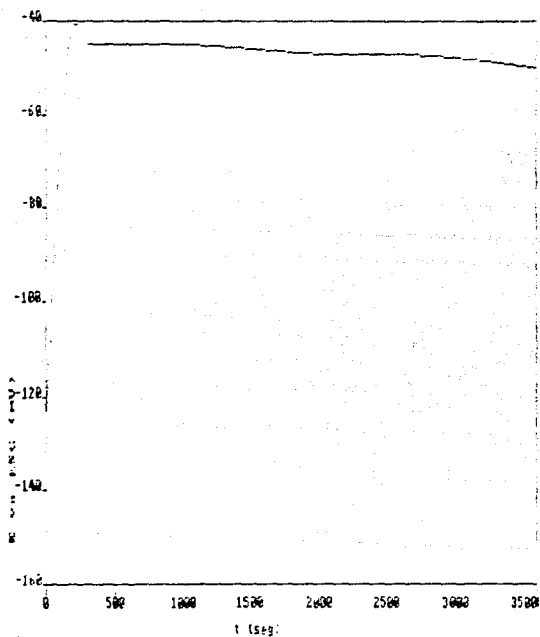


Figura No. 12
Solución de NaOH + Cl⁻

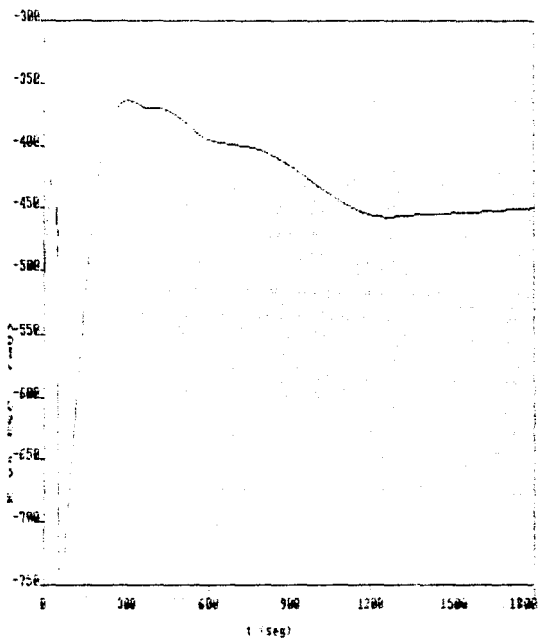


Figura No. 17
Solución de KOH

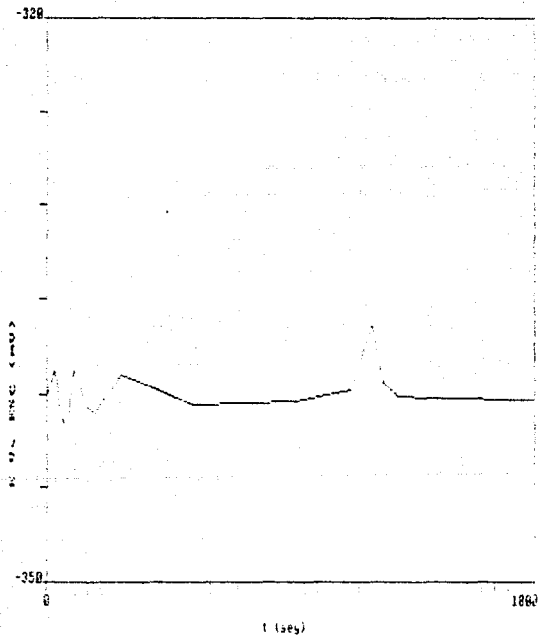


Figura No. 18
Solución de KOH - Cl

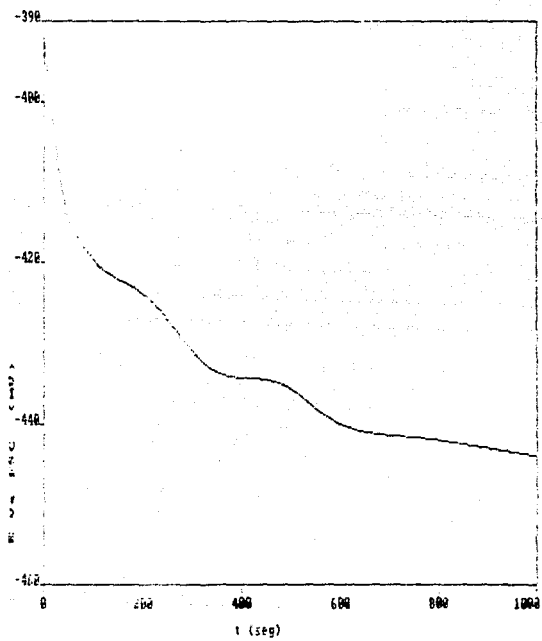


Figura No. 19
Solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

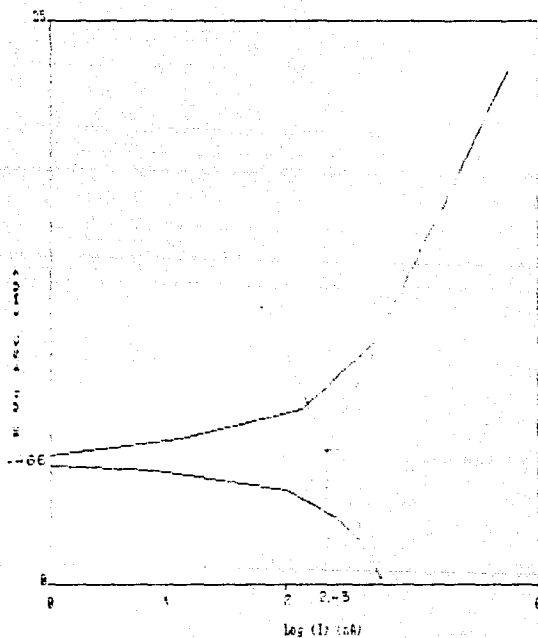


Figura No. 10
Solucion de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$

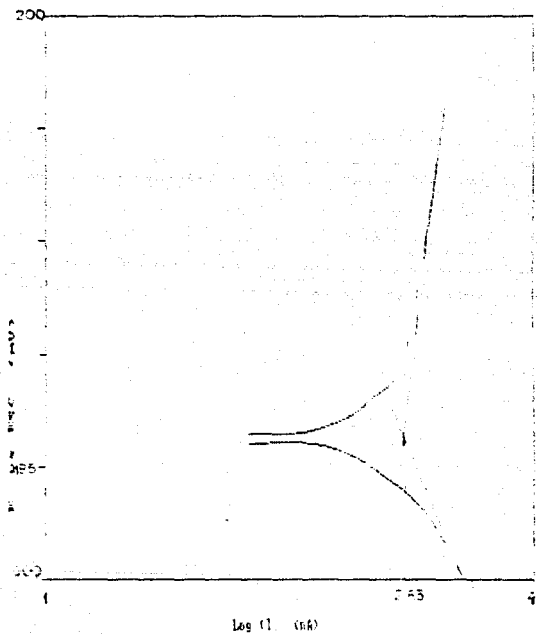


Figura No. 21
Solución de $\text{CaCO}_3\text{-NaOH}$

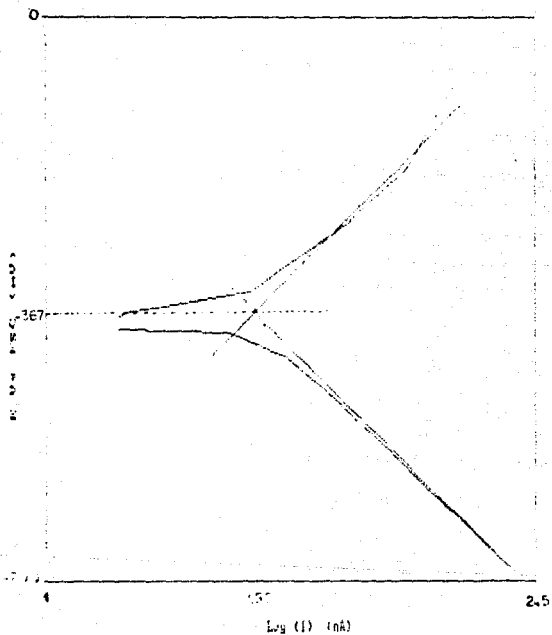


Figura No. 22

Solución de $\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH} + \text{Cl}^-$

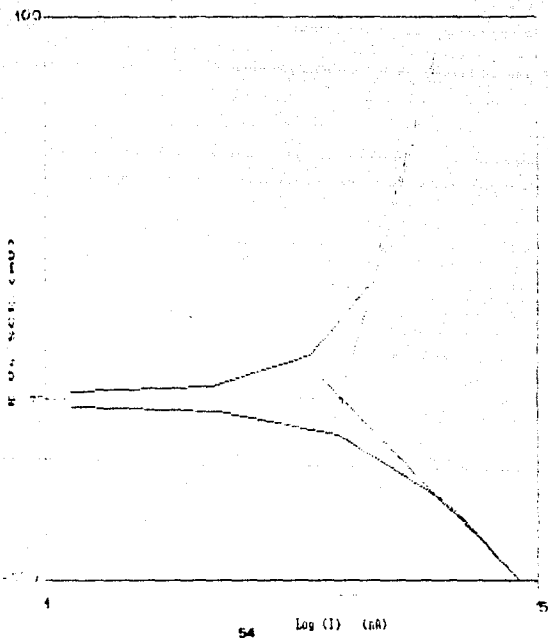


Figura No. 23
Solución de RACH

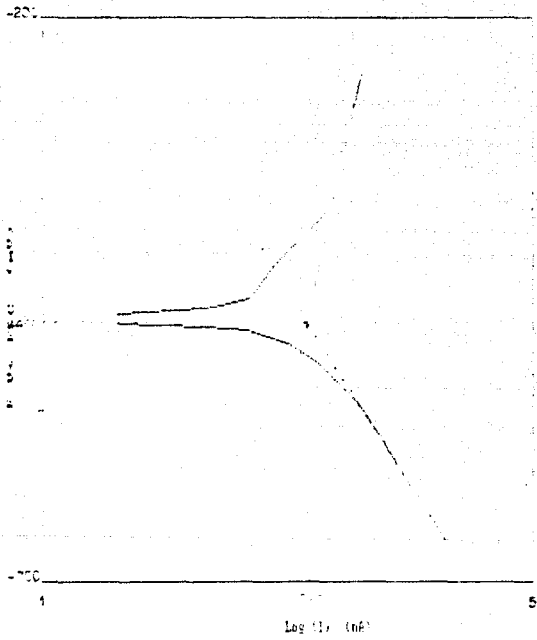


Figura No. 24

Solucion de NaOH-Cl

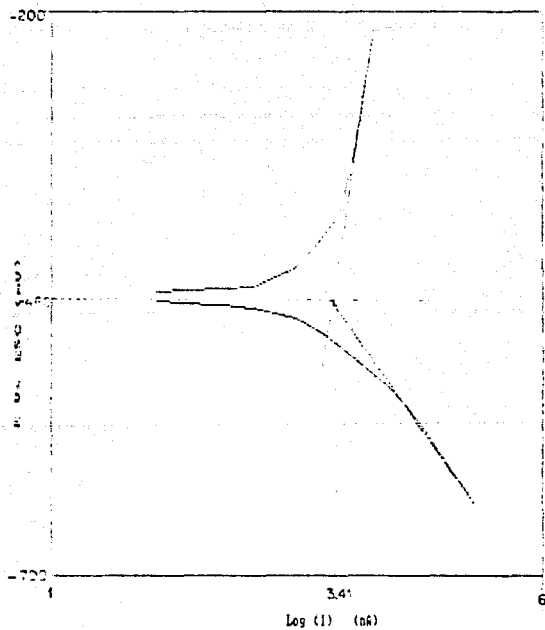


Figura No. 25
 Solucion de KOH

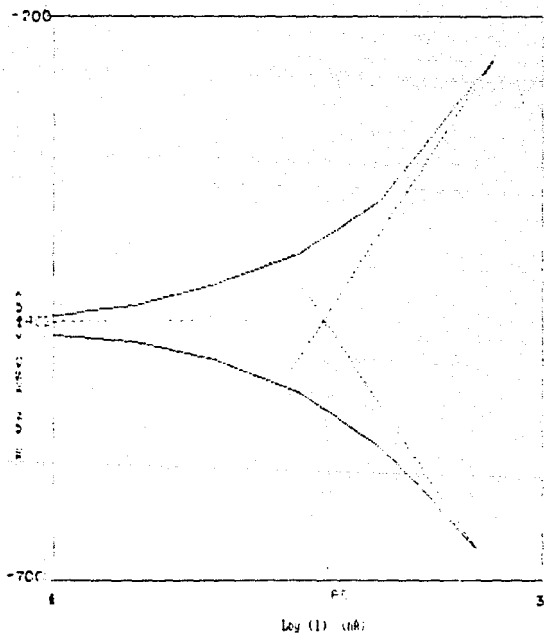
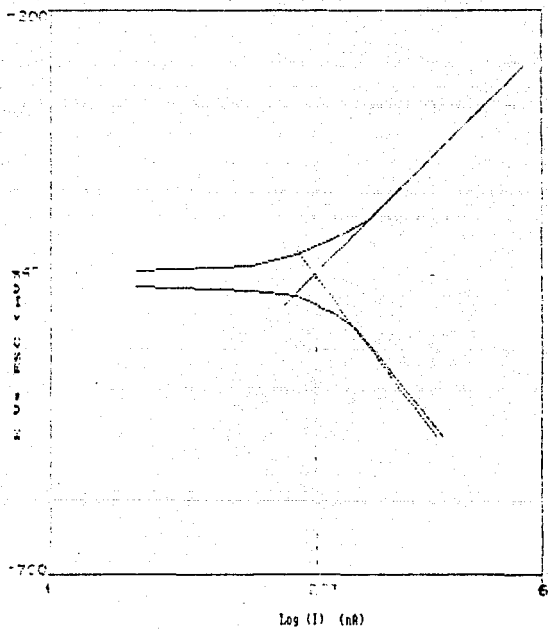


Figura No.26

Solucion de KOH+Cl⁻



3.3. RESULTADOS DE ENSAYOS DE PROTECCION CATODICA

3.3.1. - OBSERVACIONES EN LAS DIFERENTES SOLUCIONES

De acuerdo a resultados de los ensayos a circuito abierto del acero sometido a soluciones alcalinas, con y sin cloruros, con el mismo medio ambiente podemos deducir que resulta necesaria la proteccion catodica en los casos en donde se tiene la presencia de iones agresivos.

A continuacion se presentan los resultados en terminos de potenciales, velocidades de corrosion y observacion de las muestras al microscopio optico.

PROTECCION CATODICA DEL ACERO CON ANODO DE ZINC EN SOLUCION DE Ca(OH)_2 - Cl^- .

En este caso el hierro presento valores de potencial que variaron en el intervalo de -890 mV a -1050 mV ESE.

Segun el criterio para la proteccion catodica optima, se necesita una diferencia de potencial de -850 mV Cu-CuSO₄ Sat. que equivale a -832 mV ESE, esta proteccion se alcanza en este caso despues de algunas dias de iniciarse el experimento.

Se puede observar en el diagrama de Pourbaix que el hierro se mantuvo en la zona de inmunidad, y que las principales especies estables dentro de la solucion son: Ca(OH)_2 , OH^- , Cl^- , Fe_3O_4 , principalmente.

Al observar la superficie del acero expuesta a esta solucion se aprecia una delgada capa de óxido de hierro identificado como magnetita, producto insoluble formado al inicio del ensayo.

Debajo de la película de óxido se observó la superficie del acero con el pulido original. El ánodo de zinc se observó muy corroído en la superficie expuesta a la solución, formándose pequeñas columnas de globulos de color blanco, que es un complejo insoluble originado por la oxidación del zinc.

La velocidad de corrosión del hierro sometido a la solución de $\text{Ca(OH)}_2 - \text{Cl}^-$ fue alta para los primeros días $i_{\text{corr}} = 9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, posteriormente bajó hasta un valor de $0.34 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ manteniéndose la protección.

PROTECCION CATORICA DE ACERO CON ANODO DE ZINC EN SOLUCION DE $\text{Ca(OH)}_2 - \text{NaOH} - \text{Cl}^-$.

Al inicio de este ensayo la tendencia del hierro fue de corroerse presentando un potencial de -631 mV , después de unos días bajo el potencial hasta un valor de -990 mV . El hierro no mantuvo una protección catódica optima en todo el ensayo, ya que solo en parte del tiempo de duración del ensayo el potencial fue menor que $-650 \text{ mV Cu-CuSO}_4$, criterio para una buena protección.

Segun el diagrama de Pourbaix el hierro llegó a la zona de inmunidad. En un principio hubo formación de un óxido de hierro, y las especies estables fueron Ca(OH)_2 , Na^+ , OH^- , Cl^- , principalmente.

La velocidad de corrosión fue cambiante, las máxima de $2.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y bajo hasta $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Figura 24.

De observaciones al microscopio se ve una pequeña parte cubierta de un óxido de hierro. El electrodo de zinc se corroe en forma drástica formándose un complejo de zinc.

PROTECCION CATORICA DE ACERO CON ANODO DE ZINC EN SOLUCION DE NaOH - Cl⁻.

Con la proteccion catodica del acero mediante el anodo de zinc se establecio una diferencia de potencial de -870 mV ESC. Al inicio cambiando hasta -1120 mV y estabilizandose en -975 mV. despues de varios dias.

La velocidad de corrosion al inicio del ensayo fue de 1.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y para los ultimos dias fue de 0.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, manteniendose el hierro en la zona de inmunidad con una diferencia de potencial de -975 mV.

PROTECCION CATORICA DE ACERO CON ANODO DE ZINC EN SOLUCION DE NaOH - Cl⁻.

El acero en esta solucion presento una diferencia de potencial de -750 mV ESC al principio, -650 mV ESC despues de unos dias, y se estabilizo en -680 mV Cu CuSO₄ sat.

Los diagramas pH-E indican que las especies en equilibrio son H⁺, OH⁻, H₂, Fe(OH)₂.

Se detecto la maxima velocidad de corrosion de 3.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a los seis dias de iniciado el ensayo, al final fue de 1.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, como se muestra en la fig. No. 20.

El anodo de zinc presenta en toda el area expuesta productos de corrosion, formandose un complejo insoluble de zinc y picaduras.

Figura No. 27

Acero con protección catódica en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$

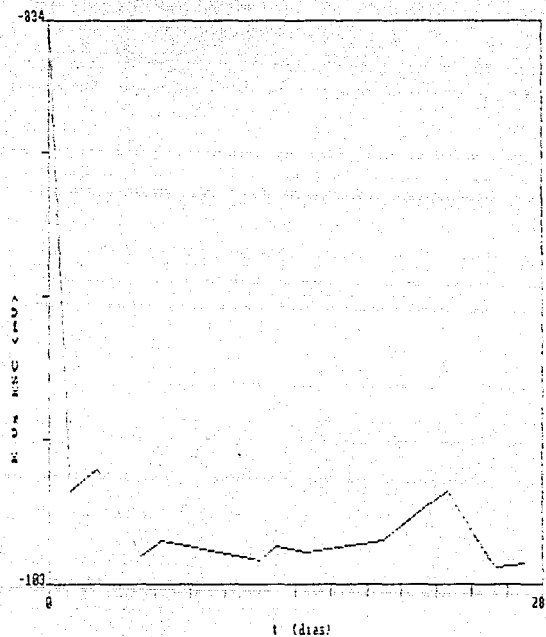


Figura No. 28

Acero con protección catódica en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-NaOH}\text{-Cl}^-$

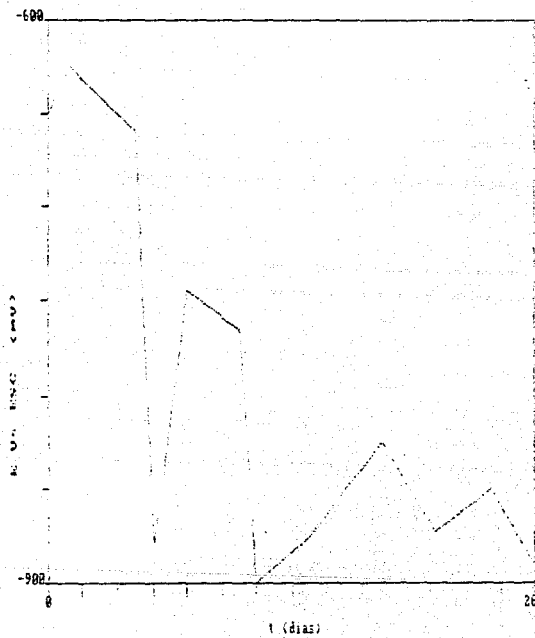


Figura No. 29

Acero con protección catódica en solución de $\text{NaOH} + \text{Cl}^-$

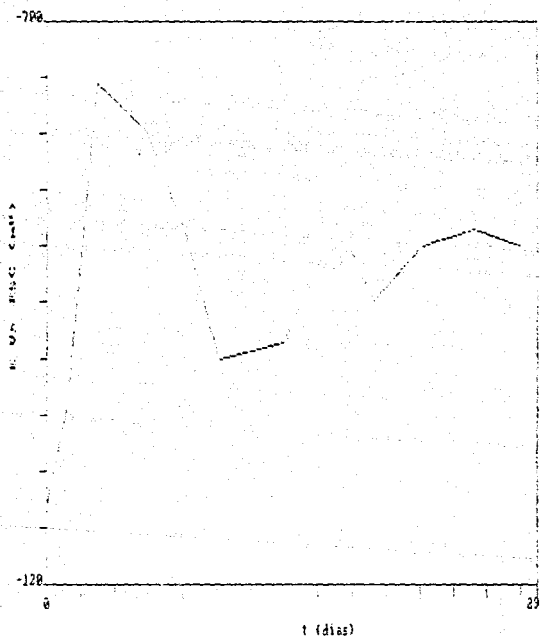


Figura No. 30

Acero con protección catódica en solución de $\text{KOH} + \text{Cl}$

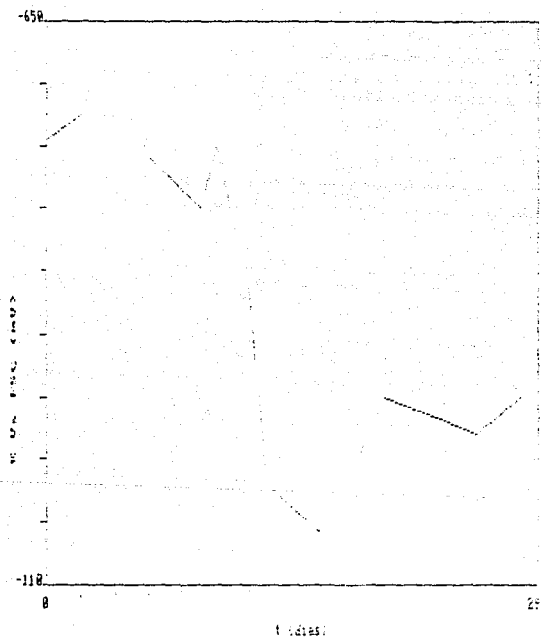
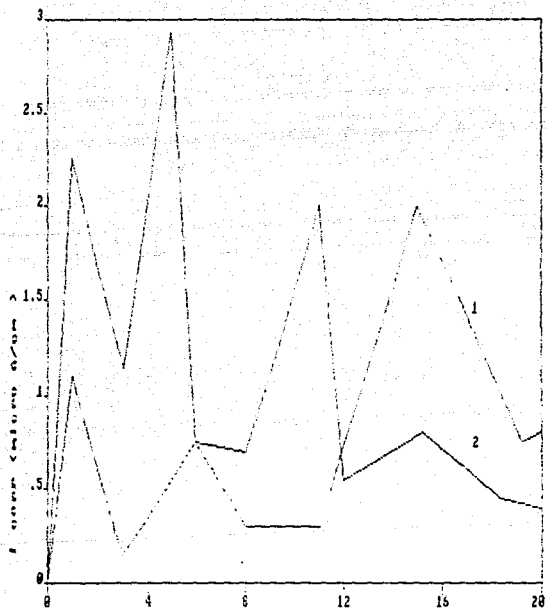


Figura No. 31

Velocidad de corrosión del acero con protección catódica



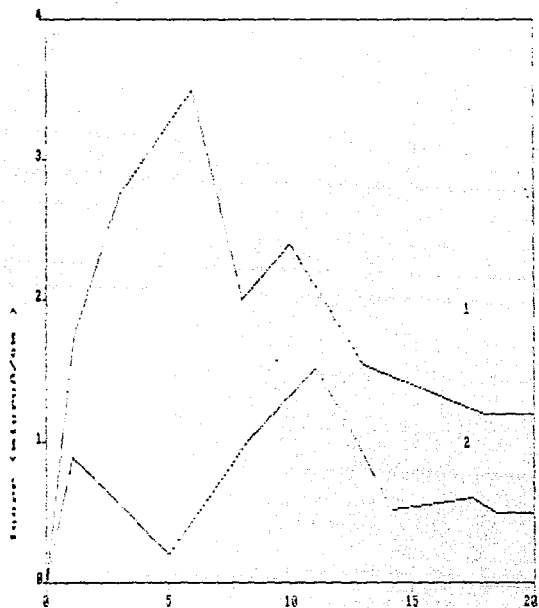
Solucion de: t (dias)

1) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cl}^-$

2) $\text{Ca(OH)}_2 - \text{NaOH} + \text{Cl}^-$

Figura No. 32

Velocidad de corrosión del acero con protección catódica



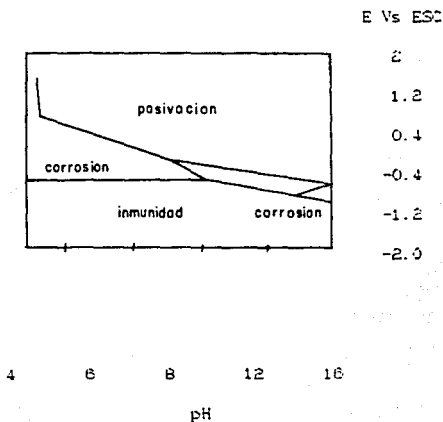
Solución de:

1) KOH - Cl⁻

2) NaOH + Cl⁻

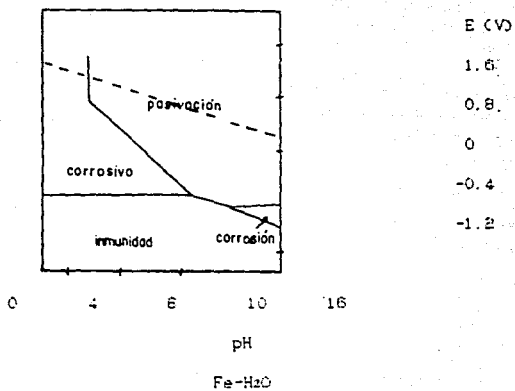
CONDICIONES TEORICAS DE CORROSION, INMUNIDAD Y PASIVACION
DEL HIERRO EXPUESTO A UNA SOLUCION ACUOSA.

Figura No.33



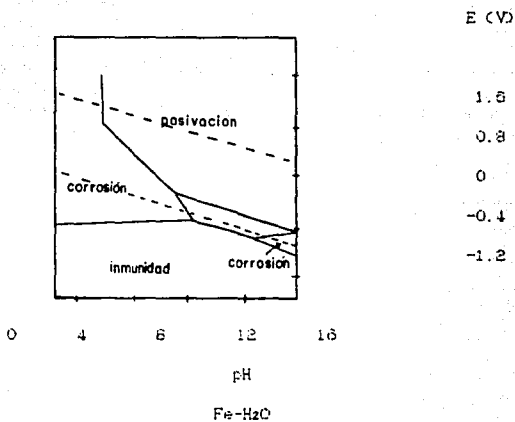
Fe-H₂O

Figura No. 34



Asumiendo pasivación con formación de una película de Fe₂O₃.

Figura No. 35



Asumiendo pasivación con formación de una película de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 .



Figura No. 36

Electrodo de zinc y su producto de corrosión,
provocado por su función de ánodo de protección,
del acero dentro de una solución alcalina
areada, durante un periodo de 25 días.

200x

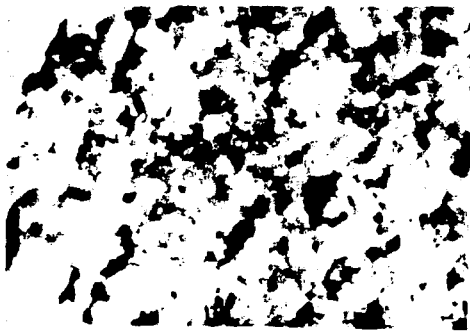


Figura No. 17

Producto insoluble de la corrosión del zinc
identificado como $ZnCO_3 \cdot xH_2O$, que cubre toda
la superficie del ánodo, después de un ensayo
de protección catódica para el acero en ambiente
alcalino.

CAPITULO IV

DISCUSSION

4. - DISCUSION.

4.1 POTENCIALES DE CORROSION.

El monitoreo de potenciales en la primera etapa de este estudio, muestra al graficar una marcada diferencia de las curvas obtenidas. En los casos donde el acero se encuentra en solución alcalina sin la presencia de iones agresivos, la tendencia es desde los primeros segundos, hacia potenciales menos negativos.

En cambio, respecto al acero en soluciones alcalinas con presencia de iones agresivos, la tendencia mostrada por las graficas, es hacia potenciales mas negativos. Además se observa variabilidad en los potenciales mas negativos y una desestabilidad, que puede ser una manifestación del efecto de los iones agresivos en el hierro.

En el primer caso, el acero se protegió por alcalinización y por la formación de una película delgada de depósitos cálcicos en donde se tenía la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Con la presencia de iones agresivos se detecta corrosión por picadura. El acero en la solución de $\text{NaOH}-\text{Cl}^-$ fue donde se observó picaduras en mayor proporción. Según el diagrama de Pourbaix, el hierro en estas condiciones se encuentra en estado de corrosión, con posible formación de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 y posteriormente hidróxido.

4.2. -VELOCIDADES DE CORROSION

Los resultados obtenidos indican que la mayor velocidad de corrosión se obtiene cuando el acero está expuesto a una solución alcalina de NaOH-Cl₂ y es de 8.59A/cm². Estos resultados dependen de variables tales como la magnitud del cambio de potencial y el tiempo necesario para la respuesta de la corriente registrada, por las curvas de polarización potenciodinámicas, tiene para probabilidades de ser empleadas para proporcionar información que puede ser relacionada directamente con la durabilidad del acero en el concreto en situación real.

Su valor permite en este estudio comparar los efectos de una solución en particular sobre el acero, proporcionando una rápida evidencia de la tendencia en cada caso.

Las velocidades de corrosión obtenidas indican una alta actividad del acero en este medio ambiente, ya que se sobrepasa la velocidad límite superior de 0.3A/cm² para la reacción de reducción del oxígeno, asumiendo que esta sea la reacción catódica del proceso. Generalmente se considera que el acceso del oxígeno hasta el metal, es el factor que controla la cinética de la corrosión de un acero de refuerzo embebido en concreto.

La situación más desfavorable en cuanto al proceso de corrosión se refiere, no es aquella en la que el acero se halla totalmente sumergido, por ejemplo, cuando el acero está sumergido totalmente, ya que el oxígeno para la reacción catódica solo puede llegar por la disolución y difusión en la fase acuosa, sino aquella en la que el acero se encuentra

en ambientes húmedos, con humedades relativas superiores a 90%. Circunstancias en las que, además de existir suficiente humedad para el progreso de la reacción anódica, el oxígeno necesario para la reacción catódica alcanza sin dificultad la superficie del acero.

La velocidad de corrosión con la presencia de iones agresivos es el doble o un poco más, que en las soluciones en donde no se tienen estos iones. Esto se debe al rompimiento de la capa pasiva por los iones agresivos, se aprecia este efecto en las curvas E vs t, y se confirma con los valores obtenidos de la magnitud de la velocidad de corrosión por medio de la extrapolación de Tafel.

4.3 PROTECCION CATODICA

Las velocidades de corrosión del hierro a protección catódica resultan al inicio del ensayo muy elevadas con un valor de 3.8 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ para el acero en solución de KOH + Cl⁻. Esto se debe a la formación de una película homogénea, insoluble y protectora de un óxido de hierro, además de la corriente galvánica de protección.

De acuerdo con el criterio de óptima protección catódica (-850 mV D₂SO₄ sat), se obtuvo una efectiva protección para la mayoría de los casos; solo en la solución de KOH + Cl⁻ se detectó una diferencia de potencial menos negativa a la marcada según el criterio de protección, llevándolo a la zona de inmunidad.

En la referencia No 15 se reportan potenciales de protección catódica de -700 mV (EPC) o menos negativos para la protección catódica del acero en estructuras de concreto. Se afirma que se pueden aplicar diferentes criterios.

CAPITULO V
CONCLUSIONES

3.- CONCLUSIONES

1.- Mediante este estudio, que fue orientado a determinar el mecanismo de corrosión del acero embebido en concreto, sometido a condiciones críticas, se puede afirmar que el NaOH y la presencia de iones agresivos en la solución son sustancias que provocan altas velocidades de corrosión del acero.

2.- La alcalinidad del concreto, en condiciones reales es insuficiente protección para el acero, por lo que en un medio ambiente contaminado, resulta necesaria una protección adicional al acero. De acuerdo con los resultados obtenidos con las condiciones marcadas en el capítulo tres, es suficiente protección el mantener un potencial más negativo que -700 mV (CSE/C) .

3.- La protección catódica con ánodos de sacrificio puede ser una buena alternativa para proteger al acero embebido en concreto, tomando en cuenta la alta resistividad del concreto y teniendo cuidado con los productos de corrosión, ya que pueden interferir negativamente en la protección.

4.- Es necesario registrar el estado de corrosión en que se encuentra el acero de refuerzo en la estructura de concreto para determinar que potencial es el más propicio para efectuar una buena protección catódica.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Gómez A. L., Orozco E., Castaño V. y Fuentes S., "Influencia de la adición de polímero en la resistencia mecánica de pastas de cemento", Ciencia y Tecnología Ed. I.M.I.C., vol. 3, No.1 1988 Mex. D.F.
- 2.- R.S.Barneyback, Jr., S. Diamond, "Cement Concrete Res", Vol. 11, p. 279, 1981.
- 3.- Naish C.C. and Carney P.F.A., "Variability of Potentials Measured on Reinforced Concrete Structures", Materials Performance, N.A.C.E., april 1988, p. 45 - 46, U.S.A.
- 4.- Cornet I., Ishiwa T. and Bresler B., "The Mechanisms of Steel Corrosion in Concrete Structures", Materials Protection, march 1988, p. 44 - 47, U.S.A.
- 5.- Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions", Pergamon Press, London 1976.
- 6.- Gonzalez, Fernandez, J.A., "Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión", Centro Nacional de Investigación Metalúrgica, Madrid, España, 1984.
- 7.- Bold N.W. and Tripler A.B., "Corrosion of Reinforcing Steel Bars in Concrete", Materials Protection N.A.C.E., october 1988, p. 40 - 47, U.S.A.

- 8.- Dehghanian G. and Locher. "Electrochemical Behavior of Steel in Concrete as a result of Chloride Diffusion into Concrete" Corrosion, N. A. C. E., Vol. 48 No. 9, p. 494 - 496, september 1988, U.S.A.
- 9.- Castleberry R.J., "Corrosion Prevention for Concrete and Metal Reinforcing in the Construction Industry". Materials Protection N.A.C.E., p 45 - 48, april 1988, U.S.A.
- 10.- Department of Industry. "The Corrosion of Steel and its Monitoring in Concrete". Guides to Practice in Corrosion Control, 7, London 1980.
- 11.- Gjorv, O.E.; Vennesland, O.; El-Busaidy, A.H.S., "Diffusion of Dissolved Oxygen Through Concrete". Paper No. IT, N.A.C.E., Corrosion 76, p 13, March, U.S.A.
- 12.- COMITEE REPORT. "Corrosion of Metals in Concrete". A.C.I. JOURNAL, title No. 82 - 1, january-february; 1985 U.S.A.
- 13.- Vrabie B.J. and Wilde E.B., "Electrical Potential Requirements for Cathodic Protection of Steel in Simulated Concrete Environments". Corrosion N.A.C.E., vol 36 No. 1, january 1980 p 18 - 23, U.S.A.
- 14.- Hausmann, D.A., "Steel Corrosion in Concrete". Materials Protection, N.A.C.E. November 1967, p 19-23, U.S.A.

- 15.- Hausmann, D.A. "Steel Corrosion in Concrete". Materials Protection, N.A.C.E. October 1969, p 23-25, U.S.A.
- 16.- Rosenberg, A.M. "Study of the Mechanism through which calcium Chloride Accelerates the set of Portland Cement". A.C.I. Journal, Proceedings, V. 81, No. 10 October 1964, p 1261-1270, U.S.A.
- 17.- Baharinasov, A.; Semir, E. M. "Sobre la corrosión de Armaduras de Hormigon en Presencia de Cloruros". Materiales de Construccion, V.35, No. 204 Oct/Nov/Dic. 1985, España.
- 18.- American Concrete Institute. "Corrosion of Metals in Concrete", reported by A.C.I. committee 222, 1985 Detroit, U.S.A.
- 19.- Evans Ullrich. "An introduction to Metallic Corrosion". 3rd. edition, Edward Arnold, London 1981.
- 20.- Aguilar, Loyola, V. "Corrosión y Protección del Acero de Refuerzo en Estructuras de Concreto", TECNOLAB, C.F.E., Dic. 1985, Mexico, D.F.
- 21.- Lopez, V. y Andrade, C. "Estruc. de la Velocidad de Corrosion de los Refuerzos Metalicos en Estructuras de Concreto", tesis, U.N.A.M., Mexico, D.F. 1986.
- 22.- Gonzalez, J.A.; Andrade, C.; Molina, A.; Escudero, M.L. "Dificultades en la medida Electroquímica de Velocidades de

Corrosion muy Pequeñas'', Caso de armaduras de hormigón.
Rev. Metal., 20 (4) Madrid 1984.

23.- A-279 (631) 1988. ''Practica Recomendada para Fruebas de
Corrosion de Metales por Inmersion a Nivel Laboratoric'',
A.S.T.M.

24.- E-104 (51) 1971. ''Practica Recomendada para mantener
Constante la Humedad Relativa por Medio de Soluciones
Acuosas'', A.S.T.M.

25.- Wheat, G.H. and Eliezer E., ''Some Electrochemical
Aspects of Corrosion of Steel in Concrete'', Corrosion
N.A.C.E., v. 41, No. 11, november 1985, p. 640-698, U.S.A.

26.- S. Diamond, Private Communication, Civil Engineering
Departament , Purdue University, february 1984.

27.- Shein, L.L. ''Corrosion'' V I,II. 1976. London:
Newnes-Butterworths.