

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN EN
ARMADURAS DEL HORMIGÓN**

ERNEST BURALLA MONTAL

*ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE EDIFICACIÓN
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA*

MÁSTER EN EDIFICACIÓN - ESPECIALIDAD TECNOLOGÍA 11/12

*JOSÉ MANUEL GANDÍA ROMERO
JUAN SOTO CAMINO*



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
INGENIERÍA DE
EDIFICACIÓN



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



AIDICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE LA CONSTRUCCIÓN

INDICE**CAPITULO 0: PROPUESTA DEL PROYECTO FINAL DE MASTER**

0.1 OBJETIVOS	4
0.2 INTERVINIENTES	4
0.3 METODOLOGÍA	5

CAPITULO 1: CONTEXTUALIZACIÓN

1.1 EL PANORAMA ACTUAL. CORROSIÓN	6
1.1.1 INTRODUCCIÓN	6
1.1.2 TIPOS	6
1.1.3 COSTES ASOCIADOS	10
1.2 EL MARCO LEGAL	12
1.2.1 CÓDIGO TÉCNICO DE LA EDIFICACIÓN	12
1.2.2 INSTRUCCIÓN DE HORMIGÓN ESTRUCTURAL	12
1.2.3 NORMATIVA UNE	13

CAPITULO 2: ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN

2.1 ANTECEDENTES	21
2.1.1 DEFINICIÓN	21
2.1.2 HISTORIA	21
2.2 FUNDAMENTOS CIENTÍFICO-TÉCNICO	25
2.2.1 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN	25
2.2.2 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN	32
2.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	38

CAPITULO 3: EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN ARMADO			
3.1 INTRODUCCIÓN	41	4.4.5 MÉTODOS DE ESTUDIO DE LOS INHIBIDORES	60
3.2 ACERO-HORMIGÓN	42	4.4.6 CRITERIOS DE SELECCIÓN DE INHIBIDORES	61
3.3 FACTORES DE LA CORROSIÓN	42	CAPÍTULO 5: ANÁLISIS EXPERIMENTAL	
3.3.1 CARBONATACIÓN	43	5.1 INSTRUMENTACIÓN	64
3.3.2 IONES Cl ⁻	43	5.2 ESPECIES - ELECTRODOS - INHIBIDORES	64
3.4 FASES DE LA CORROSIÓN	44	5.2.1 CLORUROS	64
3.5 EECTOS DE LA CORROSIÓN	45	5.2.2 SULFATOS	65
		5.2.3 INHIBIDORES	65
CAPÍTULO 4: PROTECCIÓN DEL ACERO EN EDIFICACIÓN		5.2.4 ELECTRODOS	65
4.1 INTRODUCCIÓN	47	5.3 PROCEDIMIENTO OPERATIVO	66
4.2 PROTECCIÓN CATÓDICA	48	5.3.1 PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN	66
4.2.1 FUNDAMENTOS DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA	48	5.3.2 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO	68
4.2.2 PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS GALVÁNICOS	50	5.3.3 REALIZACIÓN DE BARRIDOS	69
4.2.3 PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA	51	5.4 TRATAMIENTO DE DATOS	70
4.3 PROTECCIÓN ANÓDICA	51		
4.3.1 INTRODUCCIÓN	51	CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES	72
4.3.2 FUNDAMENTOS DE LA PROTECCIÓN ANÓDICA	52		
4.3.3 MECANISMOS DE PASIVACIÓN	52	ANEXOS	
4.3.4 CURVAS DE PASIVACIÓN	53	GLOSARIO	
4.4 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN	54	GRAFICAS I/E	
4.4.1 INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS BÁSICOS	54		
4.4.2 MODO DE ACTUACIÓN	55	BIBLIOGRAFÍA	
4.4.3 CLASIFICACIÓN	57		
4.4.4 PROBLEMAS RELATIVOS AL EMPLEO DE LOS INHIBIDORES	58		

CAPITULO 0: PROPUESTA DEL PROYECTO FINAL DE MASTER**0.1 OBJETIVOS**

- Obtener una visión global del estado a nivel normativo y de costes.
- Adquirir una base científico-técnica sobre la electroquímica (termodinámica, cinética).
- Definir el problema de durabilidad y su funcionamiento en el hormigón armado.
- Estudiar el uso de técnicas potenciométricas para determinar la velocidad de corrosión.
- Indicar las diversas opciones de protección del acero.
- Estudiar los efectos de los inhibidores de la corrosión sobre barras corrugadas de acero sometidas a distintas condiciones.
- Conseguir los conocimientos adecuados para tener mejor criterio profesional y una mayor sensibilización a los problemas derivados.

0.2 INTERVINIENTES

ALUMNO

Ernest Buralla Montal. Arquitecto técnico, Máster PRL, estudiante Máster en Edificación-Tecnología, estudiante 2º curso de Ingeniería Industrial.

TUTORES

José Manuel Gandía Romero, profesor de la Universidad Politécnica de Valencia.
Juan Soto Camino, catedrático de la Universidad Politécnica de Valencia.

0.3 METODOLOGÍA

A distinguir entre dos partes claramente diferenciadas, en la primera parte puramente teórica se analiza la documentación estudiada para la adquisición de conocimientos y elementos de juicio capaces de, una vez realizada la segunda parte de tipo experimental, emitir con el criterio adquirido una valoración sobre los componentes analizados.

Lo que se traduce en, el estudio de la normativa vigente, para ver hasta qué punto el problema está reconocido y con esto y con los estudios previos sobre el tema tenemos una clasificación de los tipos de corrosión sus costes. Una vez determinado el marco en el que nos encontramos y su relevancia, abordamos el problema intentando comprender el funcionamiento científico, y sus posibles soluciones. Para ello debemos recurrir a una gran cantidad de documentación entre la que se encuentra libros de especialistas en el tema, artículos de investigación y la bibliografía académica.

Con la primera parte resuelta, solo nos queda comenzar el análisis experimental, que se realiza entre los laboratorios de AIDICO en el centro de nanotecnología y los laboratorios de la UPV. En ellos estudiamos diferentes especies que se encuentran o pueden encontrarse en contacto con las armaduras en diferentes concentraciones y niveles de alcalinidad y añadimos los inhibidores para ver los diferentes efectos en función de su composición. Para ello utilizamos métodos potenciométricos como es la voltametría cíclica, con el fin de analizar las velocidades de corrosión.

Con todo ello se analizan los resultados obtenidos y se ve si el comportamiento es el adecuado o esperado, o si por otra parte surgen elementos de discusión dejando libre una posible vía de investigación.

CAPITULO 1: CONTEXTUALIZACIÓN**1.1 EL PANORAMA ACTUAL. CORROSIÓN****1.1.1 INTRODUCCIÓN**

La corrosión está presente en prácticamente todos los sectores donde su control es muy importante, pero también está presente en la vida cotidiana ya que se trata de un proceso que afecta a todos los metales, por tanto debido al uso tan común de estos es rara la situación donde no esté dándose lugar. Es por ello y de gran importancia que se estudie con detenimiento, ya que las repercusiones de una mejora son muy elevadas.

En nuestro caso particular en el sector de la construcción, la corrosión de las armaduras está reconocida como uno de los mayores problemas en estructuras de hormigón convirtiéndose en un tema que requiere la atención de ingenieros arquitectos y demás profesionales del sector. El fenómeno de la oxidación del refuerzo metálico afecta significativamente las características funcionales del hormigón armado como la adherencia, además de inducir la formación de grietas y desprendimientos de trozos de hormigón, lo cual acaba comprometiendo la integridad estructural.

1.1.2 DEFINICIÓN Y TIPOS**DEFINICIÓN**

Un de las definiciones más extendidas de la corrosión es la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. La característica fundamental de este fenómeno, es que sólo ocurre en presencia de un electrólito, dando lugar a regiones claramente identificadas, llamadas anódicas y catódicas: una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal.

Los enlaces metálicos tienden a convertirse en enlaces iónicos, lo favorece que el metal pueda en cierto momento transferir y recibir electrones, creando zonas catódicas y zonas anódicas en su estructura. La velocidad a la que un material se corroe es lenta y continua, dependiendo del ambiente donde se encuentre, a

medida que pasa el tiempo se va creando una capa fina de material en la superficie, que van formándose inicialmente como manchas hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del metal.

TIPOS

De entre las posibles clasificaciones, la que mayor aceptación tiene es la de según el mecanismo corrosión, pues una inmensa mayoría de los procesos de corrosión que ocurren en la práctica, responden al mecanismo electroquímico de la corrosión. Por tanto según el mecanismo diferenciaremos entre dos tipos: Seca y Húmeda.

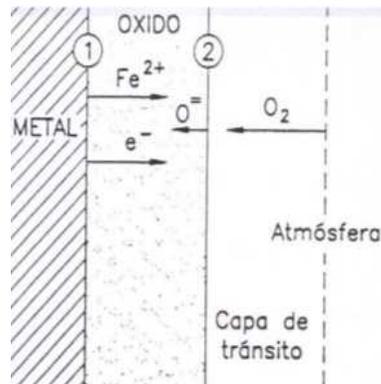
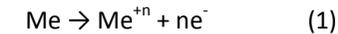


Figura 1. Corrosión seca del hierro

En la oxidación directa o **corrosión seca**, que sucede a temperaturas elevadas, la formación de iones metálicos tiene lugar en toda la superficie, en la interfase metal/productos de corrosión y difunden, al igual que los electrones liberados, en dirección a la interfase externa productos de corrosión/atmósfera, donde se generan los aniones agresivos, O^{2-} , S^{2-} o Cl^- , que difunden en sentido contrario. La reacción se produce en el lugar de encuentro, normalmente en la interfase externa, pues, debido al volumen relativamente menor de los cationes, éstos difunden a mayor velocidad que los aniones. El proceso trata de representarse en el esquema de la **Figura 1**, para el caso de la oxidación del hierro.

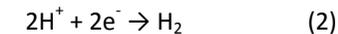
En la **corrosión húmeda** en la superficie metálica se dan lugar dos semirreacciones de electrodo, que ocurren en lugares diferentes, ánodos y cátodos, conjuntamente, constituyen el proceso global de corrosión. Las semirreacciones parciales pueden formularse como sigue:

Proceso de oxidación (anódico):

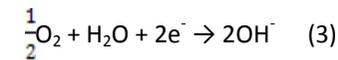


Proceso de reducción (catódico):

en medio ácido:



en medio neutro o alcalino:



La reducción de protones en medios ácidos y del oxígeno disuelto en disoluciones neutras o alcalinas son, con gran diferencia sobre el resto, los dos procesos catódicos más importantes en la naturaleza.

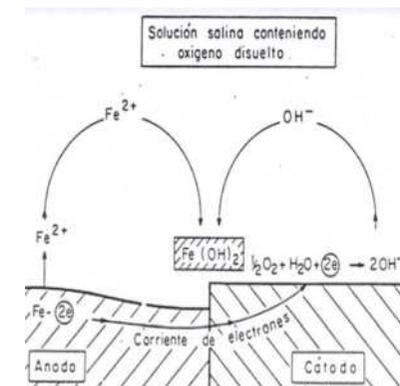


Figura 2. Pila de corrosión en solución neutra

Los electrones liberados en los ánodos se consumen en los cátodos, en cortocircuito electrónico con los primeros. El circuito eléctrico se completa, en las pilas de corrosión constituidas por los ánodos y cátodos locales, por el movimiento de aniones y cationes en el electrólito. En las **Figura 2** y **Figura 3** se idealiza el funcionamiento de una pila en con diferentes ambientes neutro y ácido respectivamente.

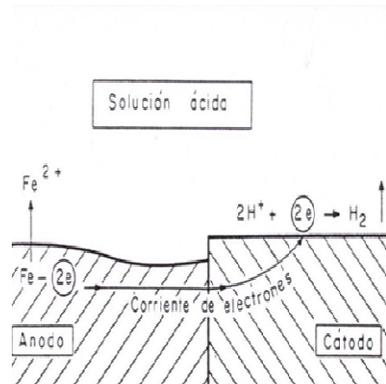


Figura 3. Pila de corrosión en solución ácida

Otros tipos de clasificación son en función de: MORFOLOGÍA

Picaduras (pitting) Corrosión fuertemente localizada con formación apreciable de cavidades o picaduras. Se produce por destrucción local de la película superficial protectora o de la capa de productos de corrosión, o cuando no se llega a formar localmente tal película protectora.

En la zona donde falla la película protectora se crea un pequeño ánodo rodeado de un gran cátodo. La corrosión en el pequeño ánodo se acelera y se presenta la picadura o caverna, caso de aceros inoxidable y aluminio en presencia de cloruros.

Corrosión generalizada La totalidad de la superficie en contacto con el medio es atacada, se produce una pérdida de espesor no necesariamente de modo uniforme. Es la forma más frecuente, y en ella no hay distinción clara de zonas exclusivamente anódicas o catódicas. Normalmente se produce por ácidos o por disoluciones. La oxidación a temperatura elevada es una forma de ataque uniforme que ocurre en

atmósferas secas. Los productos corrosivos pueden formar bien una capa protectora, que disminuye la velocidad de corrosión incluso hasta pararla, o bien, como en el caso de ataque químico directo, los productos de corrosión se disuelven en el medio agresivo dejando una nueva superficie en condiciones de ser atacada.

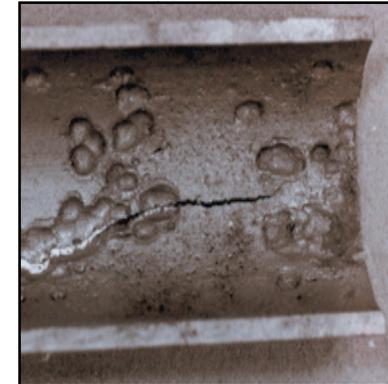


Figura 4. Tubería expuesta a un medio con cloruros



Figura 5. Armadura sometida a un ataque por sulfatos

Corrosión intergranular Corrosión selectiva de los bordes de granos sin ataque apreciable de los granos. Ciertos procesos térmicos, sean de soldadura o tratamientos térmicos, modifican la composición química de algunos metales o aleaciones provocando en los bordes de grano precipitados ricos en los elementos

aleantes que resisten a la corrosión. En su entorno hay empobrecimiento del elemento resistente llegando a concentraciones del elemento resistente inferiores a un mínimo crítico. Donde no se alcanza ese valor crítico se producirá el ataque.

Ataque selectivo (leaching attack) Eliminación de un componente de una aleación o transformaciones del mismo en una fase diferente. Así, en los latones ciertas aguas pueden eliminar el zinc, dando lugar a picaduras o corrosión generalizada; en las fundiciones grises de hierro se puede atacar éste dejando intacto el grafito. La causa es que uno de los elementos de la aleación es especialmente sensible al ataque.

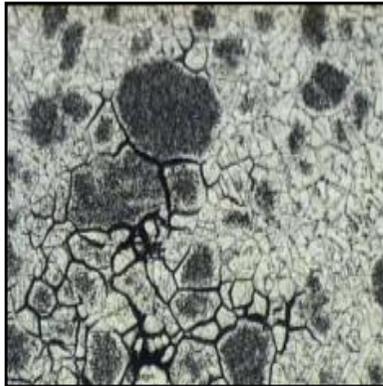


Figura 6. Corrosión intergranular de la superficie de un depósito de acero inoxidable

Corrosión galvánica Es la destrucción de un metal menos noble en contacto con otro más noble en un mismo medio que permite el paso de corriente eléctrica. La diferencia de potenciales eléctricos que espontáneamente se establecen entre metales, cuando se colocan en un fluido que permite el paso de corriente eléctrica, es la causa de la corrosión galvánica. El resultado es la corrosión generalizada del metal menos noble.

Pilas de concentración Ataque localizado de las partes metálicas de ranuras o hendiduras en las que se establece una variación de la concentración de uno o más de los constituyentes de un electrolito. Se presentan dos variantes pila de concentración y corrosión en zonas de hendiduras.

Fragilización por hidrógeno Pérdida de la ductilidad y tenacidad de un metal o aleación como consecuencia de la no eliminación o entrada de hidrógeno en el mismo. Durante la obtención del metal, durante su soldadura o en procesos de transformación y durante su vida útil, el hidrógeno puede entrar en forma atómica en el metal. Este hidrógeno puede provocar la descarburación o verse impedido a progresar en el metal, combinándose para dar lugar a ampollas (blister), el resultado es una fisuración escalonada del metal.



Figura 7. Corrosión galvánica: acero galvanizado en contacto con inoxidable

También se pueden clasificar por: ACCIÓN FÍSICA INCIDENTE

Corrosión bajo tensión (cvt) (stress corrosion, cracking, scc) Fisuración por el efecto continuado de la corrosión y los esfuerzos de tracción en la superficie ya sean aplicados o residuales. El ataque se producirá preferentemente en el plano normal a los esfuerzos de tracción. Suele iniciarse en unas picaduras que actúan de concentradoras de esfuerzos. Las fisuras pueden ser intergranulares, transgranulares o mezcla de ambos tipos. La fisuración puede tener lugar con esfuerzos de tracción muy inferiores al límite elástico y en presencia de medios agresivos, que en ausencia de esfuerzos darían lugar a una corrosión generalizada despreciable. Es el resultado de la acción simultánea de: Un medio específico para cada material. Esfuerzos de tracción superiores a un valor mínimo crítico para cada combinación medio-material. Temperatura. La CBT es un proceso electroquímico y se necesita la presencia del agua para el flujo de electrones.

Erosión Destrucción del material por la acción combinada de corrosión y abrasión. La causa es el arranque de partículas del material por partículas sólidas, de mayor dureza que el material, movidas a gran velocidad por el medio. Si las partículas son más blandas provocan un desgaste por roce.

Cavitación Las burbujas que se pueden formar en el seno de un líquido al pasar sobre una superficie implosionan sobre o cerca de la superficie, provocan un gran impacto localizado con un arranque concentrando de material. La causa es la implosión, colapso, repetido de las burbujas de vapor.

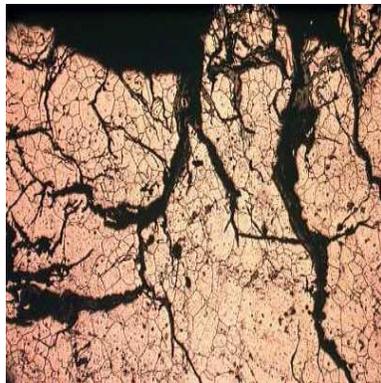


Figura 8. Rotura de un acero inoxidable por corrosión bajo tensión

Fatiga Es la pérdida por corrosión de la capacidad de un elemento a resistir esfuerzos cíclicos alternados. La causa es la presencia simultánea de cargas cíclicas y de fenómenos de corrosión que disminuyen las propiedades mecánicas de los materiales y la creación por la misma de zonas de concentración de esfuerzo.

Corrosión Interfacial (fretting corrosion) Destrucción localizada en las superficies en contacto, acelerada por el movimiento relativo de una cierta amplitud crítica entre ambas superficies de naturaleza alternativa o vibratoria.

Corrosión por corrientes vagabundas Destrucción del metal por el paso de corriente eléctrica circulando por elementos no pensados para ello. Básicamente es la corriente continua la que al salir del elemento (cátodo), en la zona de salida (ánodo) provoca el daño.

Denting Pérdida de la forma geométrica de los tubos, por deformación local, disminuyendo el diámetro interior y aumentando la holgura de separación a otros elementos. La causa son los esfuerzos locales creados por depósitos de corrosión que al aumentar de volumen abollan los tubos.

Corrosión marina El término corrosión marina se aplica a los materiales metálicos en contacto directo con agua de mar, agua de mar constituye un electrólito especialmente agresivo como consecuencia de su alta conductividad, de la presencia del anión Cl^- , de la facilidad de desarrollar corrosión microbiológica, etc. Hay que destacar que también se produce corrosión en zonas costeras debido al ambiente de sales marinas que provoca la cercanía al mar.



Figura 9. Fotografía de una embarcación próxima al mar expuesta a corrosión en ambiente marino.

Todos estos tipos de corrosión no se producen normalmente de manera aislada, sino que se producen la mayoría de las veces de manera simultánea, produciéndose efectos sinérgicos de aumento de la corrosión.

1.1.3 COSTES

Los costes son muy elevados muchos miles de millones de dólares al año. Ya que no solo hay que cuantificar las pérdidas asociadas directamente si no también las indirectas. En nuestro caso atendemos principalmente a las que se derivan del sector de la construcción, pero no hay que olvidar que la corrosión se rige por leyes fundamentales de la termodinámica y que su alcance es extensísimo. Ejemplo de ello son los costes de:

Reposición: costo de reponer estructuras y maquinaria corroídas, o sus partes, en los que se incluye la mano de obra necesaria.

Mantenimiento: costo cuyo motivo principal es evitar la herrumbre, o el costo de las protecciones oportunas.

Materiales: costo extra debido al empleo de aleaciones y metales resistentes a la corrosión, galvanizado o niquelado del acero, adición de inhibidores al agua.

Interrupciones en la producción: costo de la no producción en detrimento de la subsanación de la avería.

Pérdidas del producto: costo debido a la pérdida del contenido de las piezas sometidas a corrosión.

Pérdidas de rendimiento: costo debido al malfuncionamiento derivado de la aparición de óxidos en los elementos.

Contaminación de los productos: costo en procesos de fabricación, la herrumbre se mezcla con el producto, estropeándolo.

Sobredimensionado: costo que aparece en el diseño, sobredimensionándose y pagando el exceso para así cumplir los requerimientos.

Aunque es difícil llegar a una estimación razonable de las pérdidas totales que originan las pérdidas indirectas, es obvio que son una parte sustancial del tributo económico impuesto por la corrosión. Las pérdidas indirectas son aún más difíciles de establecer llegando a ser responsables de posibles accidentes.

Sólo en los Estados Unidos se estima, en un cálculo a la baja, que el costo total de todas estas clases de pérdidas es de unos 5.500 millones de dólares por año (datos de 1970). Evaluaciones llevadas a cabo en el Reino Unido fijan las pérdidas anuales en los países industrializados y en vías de desarrollo en torno al 3,5% del PIB [1]. En el año 1975, el NBS (National Building Specification) estimó que el costo total de la corrosión en EE. UU. era de 70.000 millones de dólares por año, lo que representa el 4,5 % del PNB del país. El doctor J. Kruger, del NBS, considera que los costos totales

de la corrosión, en Países en desarrollo, son del orden del 3,5 % del PNB[2]. La corrosión es responsable de que entre un 25-30% de la producción mundial de acero se destine a la reposición de estructuras deterioradas por corrosión[3].

En España las pérdidas anuales, causadas por la corrosión, se estiman en un 2,5% del PNB. Esto significa, para 1990, unas pérdidas no inferiores a 500.000 millones de pesetas. Para el total de la industria química y petróleo, las pérdidas se sitúan en torno a 65.000 millones de pesetas[4]. El deterioro de las estructuras de hormigón armado ha sido un tema de gran relevancia para la industria de la construcción en los últimos años. En 1996 se calcula un costo de 300,000 millones de dólares por fallos en la infraestructura en los Estados Unidos de América [5]. Así mismo, se estima que de esa cantidad, es posible evitar pérdidas aproximadamente de 100,000 millones de dólares tomando medidas de prevención contra la corrosión.

No es previsible que los mayores ahorros potenciales en los costes de la corrosión provengan de nuevos avances o descubrimientos, sino de un mejor uso de los conocimientos ya adquiridos, cuya correcta aplicación se estima que representaría una reducción de pérdidas del 22,7%, recomendándose en el informe Hoar como medidas fundamentales para la consecución de tal logro las siguientes:

- Mejor diseminación de la información sobre corrosión y protección;
- Necesidad de una mayor educación en materia de corrosión, y
- Aumento de la preocupación o conciencia sobre los riesgos de la corrosión.

La **Figura 10** recoge los datos fundamentales del citado informe, modelo del que parten todos los estudios posteriores sobre la importancia y costes de la corrosión.

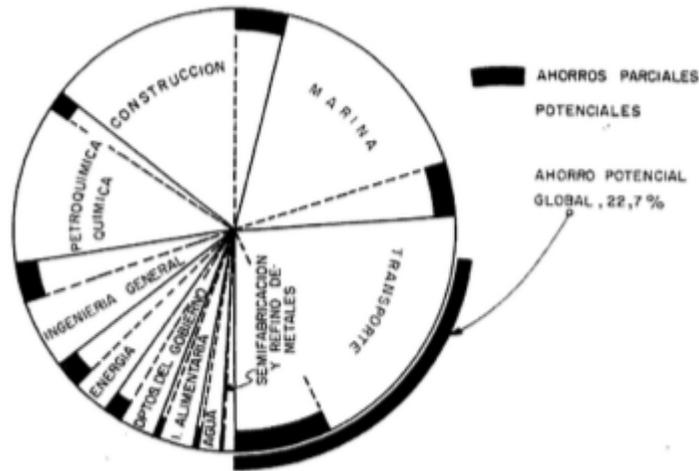


Figura 10. Costes de la corrosión y ahorros potenciales

1.2 MARCO LEGAL

1.2.1 CÓDIGO TÉCNICO DE LA EDIFICACIÓN (CTE)

En el código técnico de la edificación se hace referencia a la corrosión de un modo laxo, citándose como posible causa del deterioro de la estructura junto con otras afecciones, así mismo también se recomienda su control y evaluación como muestran los artículos extraídos de la propia norma.

Si bien es cierto que en los documentos básicos de seguridad estructural y anexos y en el documento básico de seguridad estructural acero se hace mención a la corrosión, es en la instrucción de hormigón estructural donde se hace un mayor hincapié.

OBJETO

“El Código Técnico de la Edificación, en adelante CTE, es el marco normativo por el que se regulan las exigencias básicas de calidad que deben cumplir los edificios, incluidas sus instalaciones, para satisfacer los requisitos básicos establecidos en el artículo 3 de la LOE. Estas exigencias básicas deben cumplirse en el proyecto, la construcción, el mantenimiento y la conservación de los edificios y sus instalaciones.”

Seguridad Estructural (DB-SE)

Artículo 10. Exigencias básicas de seguridad estructural (CTE)

El objetivo del requisito básico "Seguridad estructural" consiste en asegurar que el edificio tiene un comportamiento estructural adecuado frente a las acciones e **influencias previsibles** a las que pueda estar sometido durante su construcción y uso previsto.

Para satisfacer este objetivo, los edificios se proyectarán, fabricarán, construirán y mantendrán de forma que cumplan con una fiabilidad adecuada las exigencias básicas que se establecen en los apartados siguientes.

Las estructuras de hormigón están reguladas por la **Instrucción de Hormigón Estructural** vigente.

3.2 Estados límite

Se denominan estados límite aquellas situaciones para las que, de ser superadas, puede considerarse que el edificio no cumple alguna de los requisitos estructurales para las que ha sido concebido.

3.2.1 Estados límite últimos

Los estados límite últimos son los que, de ser superados, constituyen un riesgo para las personas, ya sea porque producen una puesta fuera de servicio del edificio o el colapso total o parcial del mismo. Como estados límite últimos deben considerarse los debidos a:

a) pérdida del equilibrio del edificio, o de una parte estructuralmente independiente, considerado como un cuerpo rígido.

b) fallo por deformación excesiva, transformación de la estructura o de parte de ella en un mecanismo, rotura de sus elementos estructurales (incluidos los apoyos y la cimentación) o de sus uniones, o inestabilidad de elementos estructurales incluyendo los originados por efectos dependientes del tiempo **corrosión** y/o fatiga.

Anejo C Principios de los métodos probabilistas explícito e implícito (SE)

Se pueden distinguir dos tipos de problemas variables en el tiempo:

- a) fallos debidos a una sobrecarga;
- b) fallos por acumulación de daños como la fatiga y/o **corrosión**.

La dependencia del tiempo se debe a la variabilidad en el tiempo de las acciones e influencias y/o de la resistencia (mecanismos de deterioro). En general, las acciones, influencias o resistencias que sean variables en el tiempo, se deben representar a través de procesos estocásticos.

Anejo D Evaluación estructural de edificios existentes (SE)

D.3 Recopilación de información

Los daños y anomalías existentes: deformaciones, desplazamientos, **corrosión**, fatiga y envejecimiento en general.

D.6 Evaluación cualitativa Capacidad portante

El edificio se ha utilizado durante un periodo de tiempo suficientemente largo sin que se hayan producido daños o anomalías (desplazamientos, deformaciones, fisuras, **corrosión**, etc.)

Seguridad Estructural ACERO (DB-SE-A)

13 Inspección y mantenimiento

Es conveniente que en la inspección del edificio se realice una específica de la estructura, destinada a la identificación de daños de carácter frágil como los que afectan a secciones o uniones (**corrosión** localizada, deslizamiento no previsto de uniones atornilladas, etc.) daños que no pueden identificarse a través de sus efectos en otros elementos no estructurales. Es recomendable que este tipo de inspecciones se realicen al menos cada 20 años.

1.2.2 INSTRUCCIÓN DE HORMIGÓN ESTRUCTURAL (EHE-08)

En los capítulos 2, 6 y 7 junto con el anejo 9, se trata el tema de la corrosión.

En el segundo capítulo de la norma, criterios de seguridad y bases de cálculo, hace mención clara a los tipos de ambientes y diferentes exposiciones a las que las estructuras se han de ver expuestas. Estas exposiciones se mencionan para tener clara la actuación a seguir en todo el proceso de construcción de la estructura teniendo muy en cuenta los procesos corrosivos que pueden darse lugar en función de los agentes agresivos. Además se hace mención a normativa UNE específica para cada tipo de agente.

En el capítulo seis de la instrucción, materiales, habla de cómo se deben de tratar con los diferentes materiales para evitar los problemas de corrosión.

Es en el séptimo capítulo de la norma, durabilidad, donde se indica las estrategias a seguir para evitar los problemas de corrosión en las armaduras, además de definir los posibles métodos de protección de las barras de acero.

En este último capítulo ya se hace una mención muy clara a los iones cloruros y sulfuros que más adelante serán de gran interés en el estudio sobre la corrosión.

Por último en el anejo número nueve de la instrucción, consideraciones adicionales sobre durabilidad, habla de dos tiempos básicos en el proceso, el tiempo que tarda en ser afectada la armadura y el tiempo por el cual se propaga en la armadura. Además tiene en cuenta el fenómeno de la carbonatación.

OBJETO

“Esta Instrucción de Hormigón Estructural, EHE, es el marco reglamentario por el que se establecen las exigencias que deben cumplir las estructuras de hormigón para satisfacer los requisitos de seguridad estructural y seguridad en caso de incendio, además de la protección del medio ambiente, proporcionando procedimientos que permiten demostrar su cumplimiento con suficientes garantías técnicas.

Las exigencias deben cumplirse en el proyecto y la construcción de las estructuras de hormigón, así como en su mantenimiento. Esta Instrucción supone que el proyecto, construcción y control de las estructuras que constituyen su ámbito de aplicación son llevados a cabo por técnicos y operarios con los conocimientos necesarios y la experiencia suficiente.

Además, se da por hecho que dichas estructuras estarán destinadas al uso para el que hayan sido concebidas y serán adecuadamente mantenidas durante su vida de servicio.”

CAPÍTULO II CRITERIOS DE SEGURIDAD Y BASES DE CÁLCULO

Artículo 8º Bases de cálculo

8.2.2 Clases generales de exposición ambiental en relación con la corrosión de armaduras

En general, todo elemento estructural está sometido a una única clase o subclase general de exposición.

A los efectos de esta Instrucción, se definen como clases generales de exposición las que se refieren exclusivamente a procesos relacionados con la corrosión de armaduras y se incluyen en la tabla 8.2.2.

En el caso de estructuras marinas aéreas, el Autor del Proyecto podrá, bajo su responsabilidad, adoptar una clase general de exposición diferente de IIIa siempre que la distancia a la costa sea superior a 500m y disponga de datos experimentales de estructuras próximas ya existentes y ubicadas en condiciones similares a las de la estructura proyectada, que así lo aconsejen.

8.2.3 Clases específicas de exposición ambiental en relación con otros procesos de degradación distintos de la corrosión.

Además de las clases recogidas en 8.2.2, se establece otra serie de clases específicas de exposición que están relacionadas con otros procesos de deterioro del hormigón distintos de la corrosión de las armaduras (Tabla 8.2.3.a). Un elemento puede estar sometido a ninguna, a una o a varias clases específicas de exposición relativas a otros procesos de degradación del hormigón. Por el contrario, un elemento no podrá estar sometido simultáneamente a más de una de las subclases definidas para cada clase específica de exposición. En el caso de estructuras sometidas a ataque químico (clase Q), la agresividad se clasificará de acuerdo con los criterios recogidos en la Tabla 8.2.3.b.

CAPÍTULO VI MATERIALES

Artículo 27º Agua

El agua utilizada, tanto para el amasado como para el curado del hormigón en obra, no debe contener ningún ingrediente perjudicial en cantidades tales que afecten a las propiedades del hormigón o a la protección de las armaduras frente a la corrosión.

En general, podrán emplearse todas las aguas sancionadas como aceptables por la práctica. Cuando no se posean antecedentes de su utilización, o en caso de duda,

deberán analizarse las aguas, y salvo justificación especial de que no alteran perjudicialmente las propiedades exigibles al hormigón, deberán cumplir las siguientes condiciones:

- exponente de hidrógeno pH (UNE 7234) ≥ 5
- sustancias disueltas (UNE 7130) ≤ 15 gramos por litro (15.000 p.p.m)
- sulfatos, expresados en $\text{SO}_4^{=}$ (UNE 7131), ≤ 1 gramo por litro (1.000 p.p.m)
excepto para el cemento SR en que se eleva este límite a 5 gramos por litro (5.000 p.p.m)
- ión cloruro, Cl^- (UNE 7178):
 - a) para hormigón pretensado ≤ 1 gramo por litro (1.000 p.p.m)
 - b) para hormigón armado u hormigón en masa que contenga armaduras para reducir la figuración ≤ 3 gramos por litro (3.000 p.p.m)
- hidratos de carbono (UNE 7132) =0
- sustancias orgánicas solubles en éter (UNE 7235) ≤ 15 gramos por litro (15.000 p.p.m)

Artículo 29º Aditivos

En los hormigones armados o pretensados no podrán utilizarse como aditivos el cloruro cálcico, ni en general, productos en cuya composición intervengan cloruros, sulfuros, sulfitos u otros componentes químicos que puedan ocasionar o favorecer la corrosión de las armaduras.

Artículo 30º Adiciones

Las adiciones pueden utilizarse como componentes del hormigón siempre que se justifique su idoneidad para su uso, produciendo el efecto deseado sin modificar negativamente las características del hormigón, ni representar peligro para la durabilidad del hormigón, ni para la corrosión de las armaduras.

Artículo 35º Armaduras activas

Se debe garantizar la protección contra la corrosión de los componentes del sistema de pretensado, durante su fabricación, transporte y almacenamiento, durante la colocación y sobre todo durante la vida útil de la estructura.

CAPÍTULO VII DURABILIDAD

Artículo 37º Durabilidad del hormigón y de las armaduras

37.1 Generalidades

La durabilidad de una estructura de hormigón es su capacidad para soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural.

Una estructura durable debe conseguirse con una estrategia capaz de considerar todos los posibles factores de degradación y actuar consecuentemente sobre cada una de las fases de proyecto, ejecución y uso de la estructura. Para ello, el Autor del proyecto deberá diseñar una estrategia de durabilidad que tenga en cuenta las especificaciones de este Capítulo.

Alternativamente, para los procesos de corrosión de las armaduras, podrá optar por comprobar el Estado Límite de Durabilidad según lo indicado en el apartado 1 del Anejo nº 9. Una estrategia correcta para la durabilidad debe tener en cuenta que

en una estructura puede haber diferentes elementos estructurales sometidos a distintos tipos de ambiente.

37.2 Estrategia para la durabilidad

37.2.7 Medidas especiales de protección

En casos de especial agresividad, cuando las medidas normales de protección no se consideren suficientes, se podrá recurrir a la disposición de sistemas especiales de protección, como los siguientes:

- Aplicación de revestimientos superficiales con productos específicos para la protección del hormigón (pinturas o revestimientos), conformes con las normas de la serie UNEEN 1504 que les sean de aplicación.
- Protección de las armaduras mediante revestimientos (por ejemplo, armaduras galvanizadas).
- Protección catódica de las armaduras, mediante ánodos de sacrificio o por corriente impresa, según UNE-EN 12696.
- Armaduras de acero inoxidable, según UNE 36067.
- Aditivos inhibidores de la corrosión.

Las protecciones adicionales pueden ser susceptibles de tener una vida útil incluso más pequeña que la del propio elemento estructural. En estos casos, el proyecto deberá contemplar la planificación de un mantenimiento adecuado del sistema de protección.

37.4 Corrosión de las armaduras

Las armaduras deberán permanecer exentas de corrosión durante todo el período de vida útil de la estructura. La agresividad del ambiente en relación con la

corrosión de las armaduras, viene definida por las clases generales de exposición según 8.2.2.

Para prevenir la corrosión, se deberán tener en cuenta todas las consideraciones relativas a los espesores de recubrimiento, indicadas en 37.2.4.

Con respecto a los materiales empleados, se prohíbe poner en contacto las armaduras con otros metales de muy diferente potencial galvánico, salvo en el caso de sistemas de protección catódica.

Esta Instrucción contempla la posibilidad de emplear sistemas para la protección de las armaduras frente la corrosión, de acuerdo con lo indicado en 37.2.7. Asimismo, se recuerda la prohibición de emplear materiales componentes que contengan iones despasivantes, como cloruros, sulfuros y sulfatos, en proporciones superiores a las indicadas en los Artículos 27º, 28º, 29º y 30º

37.4.1 Corrosión de las armaduras pasivas

Además de la limitación específica del contenido de iones cloruro para cada uno de los materiales componentes, se deberá cumplir que el contenido total de cloruros en un hormigón que contenga armaduras no activas, sea inferior a los siguientes límites 0,4% del peso del cemento en obras de hormigón armado u obras de hormigón en masa que contenga armaduras para reducir la fisuración:

37.4.2 Corrosión de las armaduras activas

En el caso de estructuras pretensadas, se prohíbe el uso de cualquier sustancia que catalice la absorción del hidrógeno por el acero.

Además de la limitación específica del contenido de iones cloruro para cada uno de los materiales componentes, el contenido total de cloruros en un hormigón pretensado no deberá superar el 0,2% del peso del cemento.

Se prohíbe la utilización de empalmes o sujeciones con otros metales distintos del acero, así como la protección catódica.

ANEJO 9º Consideraciones adicionales sobre durabilidad

1.2. Modelos de durabilidad para los procesos de corrosión

En el caso de la corrosión, tanto por carbonatación como por cloruros, el tiempo total t_L necesario para que el ataque o degradación sean significativos se puede expresar como:

$$t_L = t_i + t_p$$

donde:

t_i : Período de iniciación de la corrosión, entendido como el tiempo que tarda el frente de penetración del agresivo en alcanzar la armadura provocando el inicio de la corrosión.

t_p : Período de propagación (tiempo de propagación de la corrosión hasta que se produzca una degradación significativa del elemento estructural).

Tanto la carbonatación como la penetración de cloruros son procesos de difusión en el hormigón a través de sus poros Modelo de carbonatación.

1.2.3 NORMAS UNE

Es en las normas UNE donde se desarrollan, de una manera detallada como analizar el problema de la corrosión, atendiendo a la medición de potencial de corrosión, cantidad de iones agresivos o profundidad de la carbonatación del hormigón, sin olvidar la velocidad de corrosión.

UNE 112083/2010

MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN LIBRE EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

Esta norma describe un método para determinar el potencial libre de corrosión, E_{corr} , de cualquier tipo de armadura embebida en el hormigón endurecido, ya sea puesto en servicio o en probetas de laboratorio, nótese que el método está sujeto a una serie de limitaciones, anexo B de la presente norma.

Los usos que podemos dar a la medición del potencial de corrosión o en circuito abierto son las siguientes:

- Identificar las zonas tanto activas como pasivas en la armadura.
- Conocer el comportamiento de zonas que hayan estado sometidas a una intervención.
- Localización de las zonas para la toma de testigos, en búsqueda de problemas, Cl^- , carbonatación, etc.
- Conocimiento de un dato necesario en caso de pretender diseñar e implementar un sistema de protección catódica.

El proceso a seguir es simple, primeramente debemos asegurarnos el contacto eléctrico con la armadura, seguidamente localizamos los puntos que queremos estudiar o que puedan ser de interés, humectación de la superficie del hormigón y toma de mediciones. La **Figura 11** muestra un ejemplo.

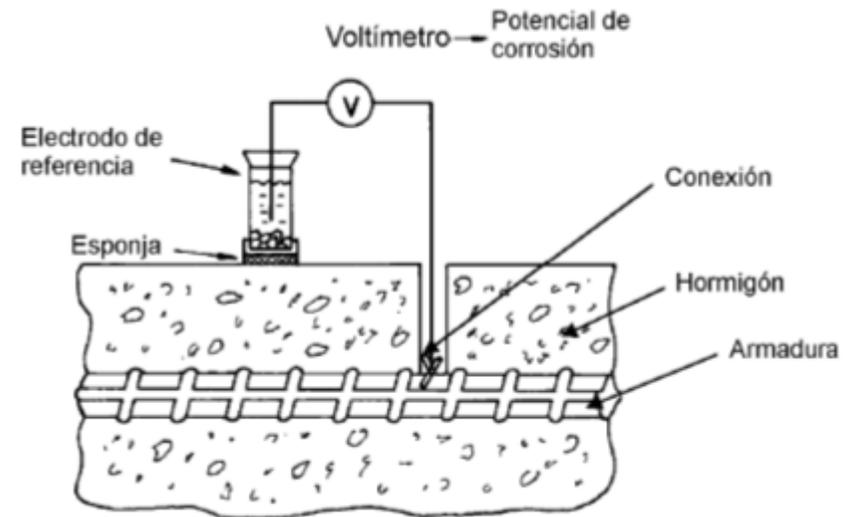


Figura 11. Ejemplo de medición del E_{corr}

En la propia norma se nos muestra en los anexos datos orientativos a la hora de emitir un juicio y las limitaciones del ensayo.

ANEXO A

La medida del potencial libre nos da una información cualitativa del riesgo de corrosión, por tanto debe ser estudiada con detenimiento, nótese que conocer el potencial de corrosión no implica conocer la velocidad de corrosión.

La propia norma establece una serie de valores límite de referencia, estos valores indican el porcentaje de probabilidad de encontrarnos ante una corrosión activa en base a la experiencia teniendo en cuenta que los valores de referencia se corresponden a armaduras sin recubrimientos más allá del propio hormigón y que este hormigón no se esté dando el proceso de carbonatación. Así pues la **Tabla 1** muestra los tres rangos en función del electrodo y de la probabilidad de encontrar corrosión activa.

Electrodo	Valores límite de E_{corr} para riesgo de corrosión		
	< 10 %	≅ 50%	> 90%
Cu/CuSO ₄ saturado	> - 275 mV	- 275mV < E_{corr} < - 425mV	< - 425 mV
Calomelanos (ESC)	> - 200 mV	- 200mV < E_{corr} < - 350mV	< - 350mV

Tabla 1. Valores límite de referencia para discernir entre armaduras activas o pasivas

ANEXO B

Como hemos citado anteriormente esta norma contempla en su anexo B las limitaciones y los factores que afectan a la medición del potencial libre.

En primer lugar como limitaciones encontramos:

- Que las armaduras se encuentren recubiertas por un aislante (pinturas epoxi o galvanizadas) o en presencia de inhibidores. Las medidas no serán representativas.
- Que existan corrientes vagabundas, que alteren la medición.
- Que la estructura a estudiar cuente con un sistema de protección catódico.

En segundo lugar la norma habla de los factores que afectan las medidas del potencial de corrosión, que son:

- El espesor de recubrimiento, y su grado de saturación de agua que favorecen el paso de corriente si se encuentra un espesor pequeño y una cantidad de agua adsorbida.
- Resistividad del hormigón, que viene determinada por el contenido de agua y por la existencia de carbonatación e iones cloruro. A mayor resistividad menor polarización por tanto la identificación de las áreas es más difícil.
- Humedad, los potenciales más negativos suelen coincidir en las zonas más húmedas de la estructura, pero esto no significa forzosamente que estas zonas sean activas.

UNE 112010/2011**CORROSIÓN EN ARMADURAS, DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN HORMIGONES ENDURECIDOS Y PUESTOS EN SERVICIO**

La norma describe el ensayo para determinar los cloruros totales en hormigones endurecidos y puestos en servicio, incluidas las probetas de laboratorio. El ensayo determina el contenido de cloruros sin importar la procedencia (ya estaban incluidos en los materiales o si penetraron posteriormente), para poder conocer si existen cloruros en las proximidades de las armaduras y determinar el perfil de penetración.

El ensayo para la determinación de cloruros totales por el método Volhard, nos muestra el contenido en tanto por ciento en peso, por tanto aplicando la fórmula (4) seremos capaces de conocer la cantidad de cloruros que tenemos.

$$CT^{-} (\% \text{ en peso}) = \frac{1,773}{1000} \cdot (V_2 - V_1) \cdot \frac{100}{m_1} = \frac{0,1773 \cdot (V_2 - V_1)}{m_1} \quad (4)$$

Donde:

m_1 masa de la muestra de ensayo de hormigón (g)

V_1 volumen de la disolución de ensayo (ml)

V_2 volumen de la disolución de referencia (ml)

En el caso de realizar el ensayo a varias profundidades a partir de testigos podemos configurar el perfil de penetración como muestra la **Figura 12**.

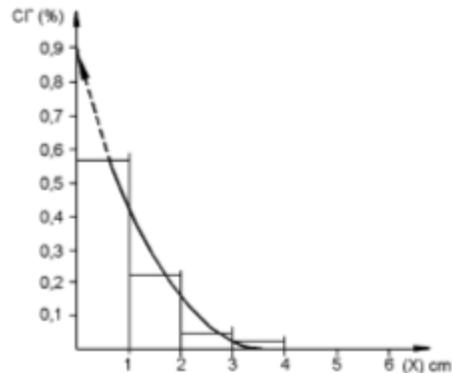


Figura 12. Perfil típico de cloruros

UNE 112011/11

CORROSIÓN EN ARMADURAS, DETERMINACIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN EN HORMIGONES ENDURECIDOS Y PUESTOS EN SERVICIO

La norma describe un método de ensayo para determinar la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio, el ensayo muestra la profundidad en un momento de la vida del elemento, ya que no impide su avance. Lo que pretende es averiguar si la carbonatación ha llegado hasta las armaduras, para poder emitir un juicio en las causas de la corrosión cuando ya se haya producido.

Como el resto de normas UNE estudiadas en este capítulo, las muestras pueden ser también probetas de laboratorio que simulen las condiciones reales de las estructuras. Como la carbonatación no suele actuar de forma homogénea hay que identificar la parte de la estructura donde se ha realizado el ensayo.

El fundamento de la técnica, es saber la reducción de la alcalinidad de la disolución de poro en el hormigón, lo más habitual es utilizar un indicador de pH, que la hace visible mediante un cambio de coloración.

Lo más destacable del ensayo es la información que nos dan las medidas, se indica que la precisión debe ser de 0.5mm y que hay que tener en cuenta lo siguiente:

- Si la carbonatación es homogénea.
- Si el frente de carbonatación es irregular.
- Si el color no es rojo indica que el pH está entre 8 y 9,5.
- Se deben considerar zonas carbonatadas las áreas de transición que hayan perdido su color pasadas 24h.
- Se recomienda no tomar medidas en elementos que conformen esquinas.

UNE 112072/2011

DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN ARMADURAS EN LABORATORIO MEDIANTE MEDIDA DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Hallando la resistencia a la polarización la norma pretende conseguir determinar la velocidad de corrosión aplicando la Ley de Ohm ya que al calcular la resistencia conociendo el potencial aplicado, despejar la intensidad es factible.

El ensayo es aplicable a todo tipo de probetas de mortero y hormigón con armaduras embebidas, también permite la aplicación en celdas de corrosión.

En el ANEXO A de la norma nos exponen que conocer la velocidad de corrosión proporciona ya una información cuantitativa a diferencia de en la norma UNE 112083/2010 donde solo nos proporcionaba el potencial de corrosión siendo esta información cualitativa. En ambos casos dicha información debe ser interpretada por técnicos especializados en el campo.

La importancia de conocer la velocidad de corrosión viene dada por su uso para el conocimiento del estado de oxidación de las armaduras. Pudiendo identificar estados de corrosión debido a un incremento de la misma, comprobar la eficacia de distintos tipos de materiales, productos y revestimientos.

Además la medida de la resistencia a la polarización se aplica en los estudios de la corrosión de armaduras, para determinar qué factores son influyentes, como por ejemplo: temperatura, humedad, contaminantes, adiciones, aditivos, inhibidores, etc.

La norma también establece una serie de valores de referencia **Tabla 2**. Como ocurre con la norma del cálculo del potencial libre, para ello, una vez calculada la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión asociada, se determina si la armadura se encuentra en un estado activo o pasivo. Se considera que una armadura está en estado pasivo cuando la intensidad de corrosión es inferior a los $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Intensidad de corrosión, i_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión, v_{cor} ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Nivel de corrosión
< 0,1	< 1,16	DESPRECIABLE
0,1 a 0,5	1,6 a 5,8	BAJO
0,5 a 1	5,8 a 11,6	MODERADO
> 1	> 11,6	ALTO

Tabla 2. Valores límite de intensidad de corrosión y velocidad de corrosión

CAPITULO 2: ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN

2.1 INTRODUCCIÓN

2.1.1 DEFINICION

Electroquímica es una rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. En otras palabras, las reacciones químicas que se dan en la interfase de un conductor eléctrico (llamado electrodo, que puede ser un metal o un semiconductor) y un conductor iónico (el electrólito) pudiendo ser una disolución y en algunos casos especiales, un sólido.

Si una reacción química es conducida mediante una diferencia de potencial aplicada externamente, se hace referencia a una electrolisis. En cambio, si la caída de potencial eléctrico, es creada como consecuencia de la reacción química, se conoce como una batería o celda galvánica.

Las reacciones químicas donde se produce una transferencia de electrones entre moléculas se conocen como reacciones redox, y su importancia en la electroquímica es vital, pues mediante este tipo de reacciones se llevan a cabo los procesos que generan electricidad o en caso contrario, son producidos como consecuencia de ella.

En general, la electroquímica se encarga de estudiar las situaciones donde se dan reacciones de oxidación y reducción, se encuentran en un entorno conectado a un circuito eléctrico. Esto último es motivo de estudio de la química analítica, en una subdisciplina conocida como análisis potenciométrico.

2.1.2 HISTORIA

“Las primeras hipótesis sobre la naturaleza electroquímica de la corrosión datan del siglo XVIII, concretamente de 1792, año en que Fabbroni relacionó la corrosión con las pilas galvánicas, idea reforzada por los estudios de Thénard (1819) y De la Rive (1830), entre otros. Tuvieron que pasar unos 100 años hasta que Evans y

Hoarlograsen demostrar, en 1932, la correlación cuantitativa existente entre la corriente de las pilas de corrosión y la magnitud de ésta, dentro del marco de las leyes de Faraday. Los esfuerzos de los investigadores citados hicieron posible el nacimiento del concepto de potencial mixto, debido a Wagner y Traud en 1938, quienes imaginaron el proceso de corrosión como una superposición de procesos o semirreacciones parciales electroquímicas, proporcionando las bases teóricas para la aplicación de las técnicas electroquímicas a los ensayos de corrosión.” [6]

William Gilbert:	materiales eléctricos y aneléctricos	1600
Otto von Guericke:	las cargas eléctricas	1660
Stephen Gray:	los efluvios	1729
Charles F Du Fay:	carga vítrea y carga resinosa	1733
Pieter van Musschenbroek:	la botella de Leyden	1745
William Watson:	la corriente eléctrica	1747
Benjamin Franklin:	el pararrayos	1752
Charles A Coulomb:	fuerza entre dos cargas	1777
Luigi Galvani:	el impulso nervioso	1780
Alessandro Volta:	la pila de Volta	1800
Humphry Davy:	la electrólisis y el arco eléctrico	1808
Hans Christian Ørsted:	el electromagnetismo	1819
André-Marie Ampère:	el solenoide	1822
William Sturgeon:	el electroimán y el galvanómetro	1825
Georg Simon Ohm:	la ley de Ohm	1827
Joseph Henry:	inducción electromagnética	1830
Johann C F Gauss:	teorema de Gauss de la electrostática	1831
Michael Faraday:	inducción, generador, leyes de Faraday	1832
Heinrich Friedrich Lenz:	ley de Lenz	1834
Jean Peltier:	efecto Peltier, inducción electrostática	1840
James Prescott Joule:	relacion electricidad, calor y trabajo	1843
Gustav Robert Kirchhoff:	leyes de Kirchhoff	1845
Léon Foucault:	corrientes de Foucault	1851

Zénobe-Théophile Ramme:	la primera dinamo	1870
Johann Wilhelm Hittorf:	el primer tubo de rayos catódicos	1872
James Clerk Maxwell:	las cuatro ecuaciones de Maxwell	1875
Heinrich Rudolf Hertz:	la teoría electromagnética de la luz	1887
Nikola Tesla:	máquinas eléctricas, la bobina de Tesla	1891
Charles Proteus Steinmetz:	la histéresis magnética	1892
Joseph John Thomson:	los rayos catódicos	1897
Hermanos Lumière:	el inicio del cine	1895
Guglielmo Marconi:	la telegrafía inalámbrica	1899
Gottlob Honold:	la magneto de alta tensión, la bujía	1902
Hendrik Antoon Lorentz:	las transformaciones de Lorentz	1900
Albert Einstein:	el efecto fotoeléctrico	1905
Robert Andrews Millikan:	el experimento de Millikan	1909
Heike Kamerlingh Onnes:	superconductividad	1911
Vladimir Zworykin:	la televisión	1923
Edwin Howard Armstrong:	frecuencia modulada (FM)	1935
Robert Watson-Watt:	el radar	1935

APARICIÓN EN EL RENACIMIENTO

Es muy difícil conocer el nacimiento de la electroquímica, pues existen evidencias que indican, la existencia de baterías y acumuladores de energía eléctrica, desde la antigüedad. Estudios realizados en los años 1930 demostraron la existencia de baterías en el imperio Parto, que probablemente fueron empleadas para la electro-deposición o galvanizado de piezas metálicas. Sin embargo, no consta que las personas que utilizaban estos objetos que datan del siglo III d.C. conocidos como las baterías de Bagdad jamás empleasen razonamientos científicos o teorías que pudieran explicar o entender el fenómeno que aprovechaban para sus fines, por lo que no se puede hablar de electroquímica.

Los antecedentes muy importantes en el desarrollo de la teoría eléctrica comenzaron en el siglo XVI, con los trabajos del científico inglés William Gilbert, quien empleó 17 años en experimentar con el magnetismo y la electricidad. Dado a su trabajo con el magnetismo, Gilbert llegó a conocerse como el "*Padre del magnetismo*". Gilbert llegó a descubrir varios métodos para producir imanes y hacerlos más potentes.

En 1663, el físico alemán Otto Von Guericke creó el primer generador eléctrico, que producía electricidad estática generando fricción en la máquina. Este generador empleó una esfera de azufre encapsulada concéntricamente en otra esfera de vidrio, montada a su vez en un eje. La esfera era rotada empleando una palanca para producir electricidad estática en forma de chispa, donde una superficie de caucho o goma, tocaba la esfera al ser rotada.

Para mediados de 1700, el químico francés Charles François de Cisternay du Fay anunció que la electricidad consistía de dos fluidos: uno vitreoso (del latín para decir vidrio), o positivo, y uno resinoso, para expresar negativo. Esta teoría de ambos fluidos para la electricidad, se opuso a la propuesta por Benjamin Franklin (teoría de un solo fluido).

Con la introducción de las ideas de Charles-Augustin de Coulomb sobre la atracción electrostática en 1781 y los estudios de Joseph Priestly en Inglaterra, se logró pavimentar el camino para el nacimiento científico de la electroquímica.

En el ambiente convulsionado de la Ilustración de finales del siglo XVIII, el anatomista y médico italiano Luigi Galvani marcó el nacimiento de la electroquímica de forma científica al descubrir el fenómeno que ocurría, al pasar electricidad por las ancas de rana y nuevamente al tocar ambos extremos de los nervios empleando el mismo escalpelo descargado. Dichas observaciones las publicó en su ensayo "*De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius*" (del Latín por, *Comentario acerca del efecto de la electricidad en el movimiento muscular*). Es de esta forma

que en 1791 propuso la existencia de una sustancia "*nervio-eléctrica*" existente en toda forma de vida.

Galvani pensó que esta nueva fuerza vital, era una nueva forma de generación de electricidad natural, además de las ya conocidas por el hombre como la existente en los truenos y relámpagos o en algunos animales como la anguila eléctrica o las rayas eléctricas. Los colegas de Galvani aceptaban con beneplácito sus ideas.

Sin embargo un contemporáneo y compatriota, Alessandro Volta rechazó rotundamente la idea de un *fluido animal* que pudiera generar electricidad. Volta adujo que las ancas de rana respondieron a la motilidad debido a las diferencias propias del revenido metálico del escalpelo que usó Galvani, además de la composición y grosor. Galvani refutó las críticas de Volta obteniendo la misma acción muscular con dos piezas del mismo material.

AVANCES EN LA REVOLUCIÓN INDUSTRIAL

En 1800, los químicos ingleses William Nicholson y Johann Wilhelm Ritter lograron tener éxito en lograr descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno mediante la electrólisis. No mucho después, Ritter descubrió el proceso de la galvanoplastia. Ritter observó que la cantidad de metal depositado e hidrógeno producido durante el proceso electrolítico depende de la distancia entre los electrodos. Para 1801, Ritter observó que el fenómeno de la termoelectricidad y anticipó el camino para el descubrimiento del fenómeno por Thomas Johann Seebeck.

Los experimentos continuaron por el resto de las primeras décadas de inicios del siglo XIX, en 1810 el William Hyde Wollaston logró mejorar la pila de Volta. El trabajo de Humphry Davy con la electrólisis logró establecer en esa misma década que la producción de electricidad en celdas electroquímicas resultaba de la reacción química en combinación con sustancias de cargas opuestas. Este trabajo le permitió aislar el sodio y potasio a partir de sus sales como la halita y la silvita y otros compuestos de metales alcalinotérreos.

Los avances en el campo del electromagnetismo no se hicieron esperar y para 1820 Hans Christian Orsted descubrió el efecto del electromagnetismo de la corriente que fue reconocido como uno de los avances más importantes en el ámbito de la electricidad en su época. Más tarde André-Marie Ampère repitió el experimento de Orsted y logró formularlo matemáticamente.

Casi al finalizar la década se sumaron más científicos que lograron desarrollar diversos aportes a la teoría de la electricidad como apoyo matemático para la electroquímica, entre ellos Georg Ohm y la ley que lleva su nombre en 1827.

Esto logró concretar la base para que en 1832 Michael Faraday pudiera reproducir los experimentos de Nicholson, Ritter, Davy y Seebeck y pudiera establecer las dos leyes más importantes de la electrólisis. En 1836 John Daniell inventó la primera celda electroquímica donde no se hacía necesaria la intervención del hidrógeno (tal como sucedía en la batería de Volta por emplear HCl), lo cual dio como nacimiento a la batería de zinc y cobre.

Las celdas de combustible también vieron la luz en esta misma época, cuando William Grove produjo la primera en 1839. El desarrollo más importante en electroquímica sucedió casi 30 años después cuando en 1866 Georges Leclanché patentó una pila que empleaba carbón y era menos voluminosa que sus predecesoras. Su invención se convirtió en el antecedente para el nacimiento de la pila más usada en la historia, la pila de zinc-carbono.

En 1886, Paul Héroult y Charles M. Hall lograron desarrollar un método muy importante para obtener aluminio metálico empleando los métodos usados por Michael Faraday. Proceso que se usa en la actualidad para obtener el aluminio de la bauxita o del corindón.

Al finalizar el siglo XIX, científicos prominentes lograron establecer nuevas teorías gracias a los aportes de la electroquímica, Svante August Arrhenius enunció su ley

de disociación electrolítica mediante una técnica de conductividad. Publicada en 1884 como "*Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes*" (Investigaciones de la conductividad galvánica en los electrólitos). Dicha investigación demostró que los electrólitos disueltos en agua se disocian en especies eléctricamente diferentes y migran a cada electrodo.

Más tarde, en 1894, Friedrich Ostwald concluyó lo mismo en la disociación de ácidos orgánicos. Walther Hermann Nernst desarrolló la teoría de la fuerza electromotriz o fem de las celdas voltáicas en 1888. Un año después, al analizar la implicación de la energía libre en el proceso, logró establecer lo que hoy día se conoce como la ecuación de Nernst.

SIGLO XX HASTA LA ACTUALIDAD

Dicho siglo vio el nacimiento de la sociedad electroquímica en 1902. Una de las contribuciones más importantes de la electroquímica tuvo lugar en 1909, cuando sirvió de base para que Robert Andrews Millikan lograra determinar la carga eléctrica del electrón mediante el famoso experimento de la gota de Millikan.

En 1923 Johannes Nicolaus Bronsted y Thomas Martin Lowry publicaron la teoría de ácidos y bases empleando celdas electroquímicas, al mismo estilo que Arrhenius en el siglo anterior.

El campo biológico y médico vio avances en 1937, cuando Arne Tiselius desarrolló el primer aparato sofisticado de electroforesis. Años más tarde (en 1948) recibiría el Premio Nobel de Química por su trabajo en electroforesis de proteínas.

En 1949 se fundó la Sociedad internacional de electroquímica, entre 1960 y 1970 se desarrolló una nueva subdisciplina de la química cuántica al crearse la electroquímica cuántica desarrollada por Revaz Dogonadze y sus estudiantes en Yugoslavia. Más tarde esta disciplina sería más conocida por los trabajos de Rudolph A. Marcus en los EE.UU. en 1990.

2.2 FUNDAMENTOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS

En este capítulo abordaremos los fundamentos de termodinámica con la presentación de la ecuación de Nernst, la serie electromotriz, la serie galvánica, más los diagramas de Pourbaix. La comprensión de estos conceptos permite conocer el estado energético de un sistema electroquímico y la factibilidad del desarrollo del proceso de corrosión.

Además para estimar la vida útil de una estructura del hormigón armado, es necesario conocer la velocidad con la cual se corroe el acero embebido en el hormigón. La cinética electroquímica trata los mecanismos presentes en la corrosión metálica y su evolución en el tiempo. Se describe la importancia de los procesos de polarización por activación y por concentración así como las técnicas empleadas para conocer la cinética de los procesos de corrosión.

2.2.1 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

ESPONTANEIDAD DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

En cualquier reacción química, incluida la de un metal con un medio agresivo, la tendencia a realizarse se mide por la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG). Así, un proceso tenderá a ocurrir espontáneamente, a presión y temperatura constantes, si la energía libre o potencial termodinámico del sistema disminuye, de forma que habrá equilibrio cuando sea mínima su energía libre:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 \quad (5)$$

donde:

ΔH = variación de entalpía del sistema

ΔS = variación de entropía del sistema

T = temperatura absoluta.

La fuerza impulsora hacia el equilibrio es, pues, la disminución de energía libre, que representa la afinidad o tendencia natural de la reacción a producirse:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (6)$$

Según esto, toda reacción que implique una disminución de la energía libre no debe cesar, una vez comenzada, hasta que dicho parámetro haya alcanzado un valor mínimo en el sistema. Es el caso de la corrosión (oxidación) de los materiales metálicos que, con la excepción de los metales nobles, se verifica espontáneamente.

Sin embargo, la variación de la energía libre no es una medida de la velocidad de reacción o cinética del proceso, sino que refleja sólo su tendencia a producirse y su dirección. Un ΔG positivo indica claramente que la reacción no tendrá lugar en el sentido expresado. Un ΔG negativo indica que la reacción es termodinámicamente posible, pero no informa de si ocurrirá con mayor o menor rapidez si dos variaciones son negativas la menor de ellas tiene una mayor tendencia a corroerse. Además puede darse el caso donde un material que presenta una tendencia a la corrosión notable, es decir, el ΔG de la reacción de corrosión es negativo, puede emplearse en la práctica debido a la extremada lentitud del proceso corrosivo.

RELACIONES ENTRE LA TERMODINÁMICA Y LA CORROSIÓN: ECUACIÓN DE NERNST

En el caso de los procesos de corrosión electroquímica, como los que ocurren en disolución, en presencia de una fase líquida y a través de la formación de iones metálicos (oxidación), el paso del estado metálico al de iones en la disolución exige vencer una diferencia de potencial (voltaje) existente entre el estado previo, en la red cristalina y el final, en el seno de la disolución.

El cambio de energía libre ΔG para una reacción química, en general, puede expresarse a través de la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R T \ln Q \quad (7)$$

donde:

ΔG° = cambio de energía libre en condiciones normales

R = constante de los gases (8,314 J/(K·mol) o 1,987 cal/(K·mol))

T = temperatura absoluta

Q = constante de la ley de acción de masas a presión constante

Para una reacción electroquímica que no es más que un tipo particular de reacción química, el cambio de energía libre se puede expresar de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = - n F E \quad (8)$$

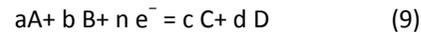
donde:

n = número de electrones intercambiados en la reacción

F = constante de Faraday (96485 C/mol), cantidad de electricidad necesaria para la disolución (corrosión) de un equivalente-gramo

E = potencial al que tiene lugar el proceso

Se pueden por tanto igualar ambas expresiones, de manera que para una reacción general del tipo:



$$\Delta G^o + R T \ln \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} = - n F E \quad (10)$$

$$\Delta E = \Delta E^o + \frac{R T}{n F} \ln \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \quad (11)$$

donde:

E^o = potencial en condiciones estándar.

La expresión (11) se conoce como **ecuación de Nernst**, que resulta útil, puesto que el potencial E es un parámetro de acceso experimental sencillo. El valor de E en cada momento nos permitirá, por comparación con el correspondiente a condiciones estándar, E^o, conocer en qué sentido se desplazará una reacción redox cualquiera. Aplicado a las reacciones de corrosión servirá para conocer en qué condiciones tienen lugar y en cuáles no existe tal riesgo.

POTENCIALES DE ELECTRODO

Un metal es realmente un conjunto de innumerables átomos individuales unidos por fuerzas de atracción mutuas. Cuando se sumerge en una disolución acuosa, algunos de los átomos con mayor energía, la suficiente para ionizarse, pasan a la disolución como cationes, permaneciendo en el metal los electrones cedidos.

Por tratarse de partículas cargadas se crea una diferencia de potencial en la interfase metal-disolución, que al ir aumentando se opone cada vez con más fuerza al paso de nuevos iones, hasta que para un valor de dicha diferencia de potencial, característico de cada combinación metal-disolución, se alcanza un equilibrio, de forma que el continuo intercambio de partículas entre metal y disolución se realiza a igual velocidad en ambos sentidos:



Aplicando la ecuación (11) a la reacción electroquímica anterior se obtiene:

$$E = E^o + \frac{R T}{n F} \ln M^{n+} \quad (13)$$

Teniendo en cuenta que la actividad de las sustancias puras (M) se considera igual a la unidad. Este valor de potencial se conoce como **potencial de equilibrio electroquímico**. Dicha ecuación se debe a Nernst y define la variación del potencial de electrodo en función de la actividad de sus iones en disolución (Mⁿ⁺).

Es necesario precisar que la corrosión constituye una ciencia y/o tecnología práctica y muy aplicada, por lo que es habitual manejar concentraciones en lugar de actividades, puesto que aquéllas son mucho más fáciles de conocer, es decir, en la práctica se considera que en todos los casos el factor de actividad es igual a la unidad. Esta decisión, discutible científicamente, permite sin embargo obtener datos rápidos y con suficiente aproximación en situaciones reales. Siguiendo el mismo criterio, cuando se trata de gases se manejan presiones parciales en vez de fugacidades.

En el equilibrio, la variación de energía libre es cero, por tanto:

$$\Delta G = 0 = -n F E \quad (14)$$

como $n \neq 0$ y $F \neq 0$, significa que $E = 0$, por lo tanto:

$$E = 0 = E^o + \frac{RT}{nF} \ln M^{n+} \quad (15)$$

$$E^o = -\frac{RT}{nF} \ln M^{n+} \quad (16)$$

Para valores del potencial superiores al potencial de equilibrio ($E > E^o$) la reacción (12) se desplazará hacia la izquierda y la forma estable es la iónica, favoreciéndose la corrosión. Para valores inferiores al potencial de equilibrio ($E < E^o$) la reacción (12) se desplazará hacia la derecha, siendo estable la forma metálica.

La medida directa de la diferencia de potencial entre el metal y la disolución es prácticamente inviable. Para poder medir una diferencia de potencial debe disponerse de dos terminales o electrodos. De este modo, cada electrodo sencillo constituye lo que se llama un semielemento y combinando dos semielementos se forma una pila, en la que ya resulta factible medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos. Por esto la forma de proceder en la práctica, desde un principio, fue la búsqueda de un electrodo cuyo potencial fuese fácilmente reproducible, para tomarlo como patrón.

SERIE ELECTROQUÍMICA: POTENCIALES RESPECTO AL ENH

Para determinar la tendencia de un metal a ceder sus electrones, se mide la diferencia de potencial entre el metal y un electrodo estándar, utilizando una semicelda **Figura 14**. El electrodo metálico a probar se coloca en una disolución 1 M de sus propios iones. Se coloca un electrodo estándar de referencia también en una disolución 1 M de sus propios iones. Normalmente se utiliza como electrodo estándar de referencia el electrodo normal de hidrógeno (ENH): electrodo de platino sumergido en una disolución 1 M de iones H^+ , donde se borbotea gas hidrógeno. Ambos electrólitos están en contacto eléctrico, pero no pueden mezclarse entre sí. Cada electrodo establece su propio potencial de electrodo.

Midiendo el voltaje entre ambos con el circuito abierto se obtiene la diferencia de potencial. El potencial E^o del electrodo de hidrógeno, que se toma como el electrodo estándar de referencia, arbitrariamente se le da un valor de cero voltios, a cualquier temperatura.

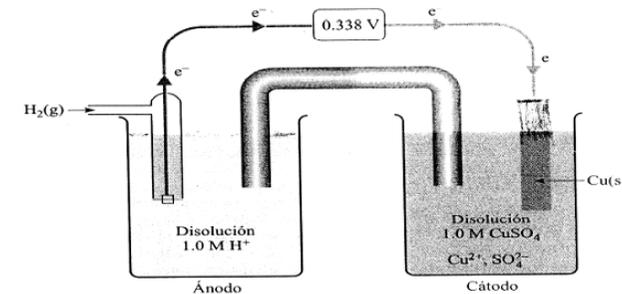
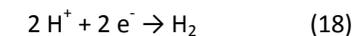


Figura 14. Semicelda para medir el potencial de electrodo del cobre bajo condiciones estándar

En la **Tabla 3** se muestran los potenciales de electrodo E^o para varias reacciones, con respecto al electrodo normal de hidrógeno en condiciones estándar de 25 °C y una disolución 1 M de iones en el electrólito. Esta tabla se conoce normalmente como **serie electroquímica** de potenciales, y a los valores obtenidos se les conoce como potenciales estándar o potenciales de oxidación-reducción o redox.

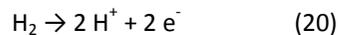
En el caso de que el metal presente mayor tendencia que el hidrógeno a ceder electrones, es decir, es más reactivo que el hidrógeno, entonces su potencial será negativo; el metal es **ánodico respecto al electrodo de hidrógeno**. El metal es oxidado a iones metálicos y los iones hidrógeno son reducidos a hidrógeno gas. Las reacciones del proceso son:



Electrodo de oxidación *	Reacción de oxidación	E° (voltios)
Li Li ⁺	Li = Li ⁺ + e	+ 3,045
K K ⁺	K = K ⁺ + e	+ 2,925
Na Na ⁺	Na = Na ⁺ + e	+ 2,715
Zn Zn ²⁺	½Zn = ½Zn ²⁺ + e	+ 0,763
Fe Fe ²⁺	½Fe = ½Fe ²⁺ + e	+ 0,440
Cd Cd ²⁺	½Cd = ½Cd ²⁺ + e	+ 0,403
Co Co ²⁺	½Co = ½Co ²⁺ + e	+ 0,277
Ni Ni ²⁺	½Ni = ½Ni ²⁺ + e	+ 0,250
Ag, AgI I ⁻	Ag + I ⁻ = AgI + e	+ 0,152
Sn Sn ²⁺	½Sn = ½Sn ²⁺ + e	+ 0,140
Pb Pb ²⁺	½Pb = ½Pb ²⁺ + e	+ 0,126
Pt, H ₂ H ⁺	½H ₂ = H ⁺ + e	0,000
Ag, AgCl Cl ⁻	Ag + Cl ⁻ = AgCl + e	- 0,223
Hg, Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻	Hg + Cl ⁻ = ½Hg ₂ Cl ₂ + e	- 0,268
Cu Cu ²⁺	½Cu = ½Cu ²⁺ + e	- 0,337
I ₂ I ⁻	I ⁻ = ½I ₂ + e	- 0,536
Pt Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ²⁺ = Fe ³⁺ + e	- 0,771
Hg Hg ₂ ²⁺	Hg = ½Hg ₂ ²⁺ + e	- 0,789
Ag Ag ⁺	Ag = Ag ⁺ + e	- 0,799
Pt Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺	½Hg ₂ ²⁺ = Hg ²⁺ + e	- 0,920
Pt, Cl ₂ Cl ⁻	Cl ⁻ = ½Cl ₂ + e	- 1,360

Tabla 3. Potenciales de electrodo estándar (E°)

Por el contrario, si el metal es menos reactivo que el hidrógeno tiene potencial positivo y se dice que es **catódico con respecto al electrodo de hidrógeno**. Los iones del metal cuyo potencial está siendo determinado son reducidos a estado metal (y pueden depositarse sobre el electrodo), y el hidrógeno gas es oxidado a iones hidrógeno. Las ecuaciones para las reacciones del proceso son:



Las series electroquímicas son poco útiles cuando se trata de resolver problemas prácticos de corrosión, fundamentalmente por tres razones:

- Difícilmente aparecerá el metal en contacto con un electrólito que contenga sus iones a una actividad unidad.
- Industrialmente lo habitual es utilizar aleaciones y no metales puros.
- Conviene disponer de valores de potencial tanto de materiales metálicos que presenten superficie limpia, como cuando aparecen pasivos.

Como consecuencia de ello es habitual el manejo de series galvánicas si bien son un poco imprecisos son útiles para conocer el comportamiento anódico o catódico de los materiales metálicos cuando forman par galvánico y se sitúan en contacto con un medio agresivo real. La **Figura 15** muestra la serie galvánica para algunos metales y aleaciones en agua de mar.

ELECTRODOS QUE SE CORROEN: TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO

Para que haya una transformación electroquímica neta, es decir, para que se produzca una reacción, se necesita combinar dos semielementos, para formar una pila. Cada uno de ellos será sede de una reacción parcial (semirreacción) y la intensidad de la pila, una medida de la magnitud de la transformación. Por otra parte, la materia es eléctricamente neutra, no produciéndose espontáneamente acumulación de cargas durante una transformación electroquímica. Estos conceptos constituyen el punto de partida de la **teoría del potencial mixto**:

- *Cualquier reacción electroquímica puede dividirse en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción.*
- *Durante la corrosión de una probeta metálica aislada las velocidades totales de oxidación y reducción deben ser equivalentes.*

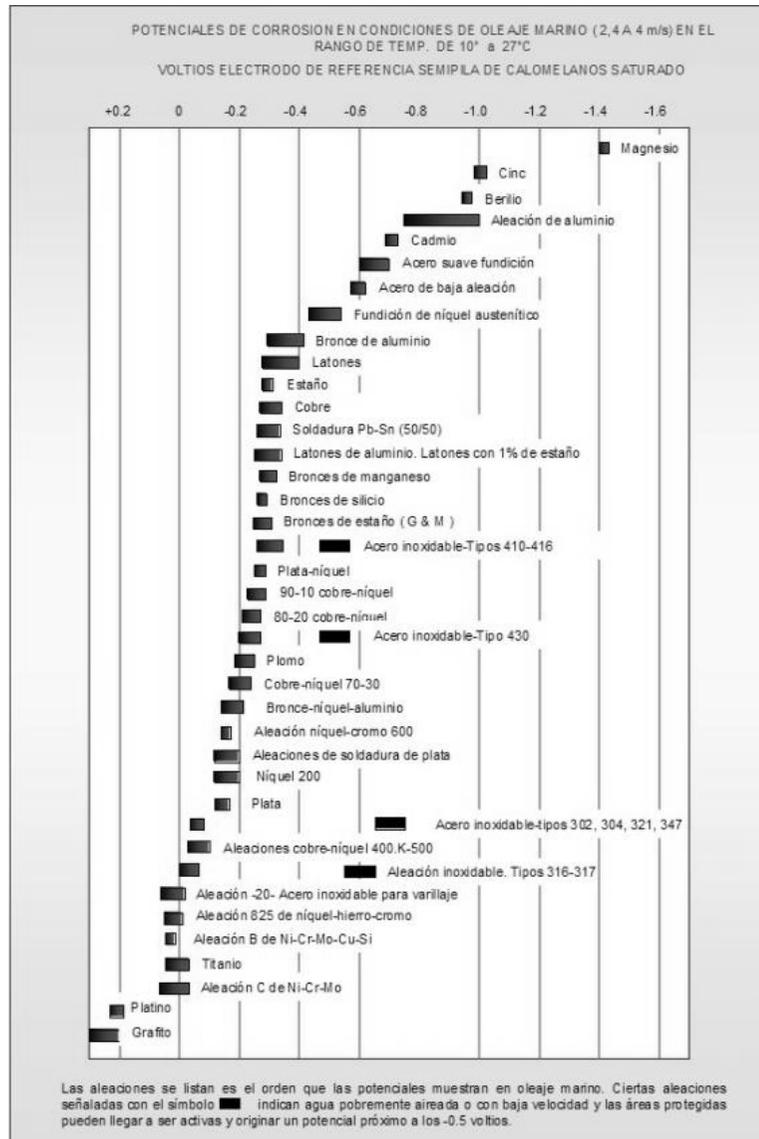


Figura 15. Serie galvánica para varios metales y aleaciones en agua de mar

Un material metálico es, aunque sea monofásico, un conglomerado de unidades estructurales o granos metálicos, con retículos cristalinos con diferentes orientaciones y parámetros dimensionales y superficies de contacto entre ellos (límites o bordes de grano) de características especiales. Tal situación fuerza una distribución de energías heterogénea, que se traduce en diferentes potenciales electroquímicos entre las unidades estructurales y de éstas con relación a los bordes de grano, génesis de las pilas locales de corrosión, que hacen prácticamente imposible el equilibrio termodinámico. Por otra parte, la presencia de protones y oxígeno disuelto, en mayor o menor concentración, está asegurada en los electrólitos naturales, de forma que sobre la superficie metálica tendrán lugar los procesos catódicos, que forzarán el desplazamiento del equilibrio en dirección de la oxidación metálica, siempre que en la pila formada el potencial estándar de éste sea inferior al de los anteriores. La inevitable heterogeneidad del metal, antes mencionada, hará desempeñar a unas unidades estructurales el papel de ánodos y a otras el de cátodos, papeles normalmente intercambiables con el desarrollo del fenómeno de corrosión, de forma que, frecuentemente, se produce una penetración uniforme de la misma.

Cada reacción constituyente de la pila influirá en la otra apartándola de su potencial de equilibrio, forzándola o “polarizándola” en una dirección determinada. Cualquier tipo de polarización supone un aumento del potencial al que se verifica la semirreacción anódica (E_a) y una disminución del potencial correspondiente al proceso catódico (E_c), de forma que el proceso global de corrosión se verificará a un potencial intermedio entre E_a y E_c , tal como se indica en la construcción gráfica de la **Figura 16**.

Tal potencial recibe los nombres de **potencial mixto, de reposo, en circuito abierto y de corrosión, E_{corr}** , nombre, éste último, que se utilizará en lo sucesivo. En el E_{corr} , de acuerdo con la hipótesis de partida, la intensidad de los procesos anódicos (I_a) será equivalente a la de los catódicos (I_c). Normalmente, aunque las corrientes catódicas, opuestas a las anódicas, son las que se consideran negativas, se suelen representar ambas sobre el semiplano positivo, lo que simplifica la localización de los E_{corr} , que estarán dados por la intersección de las curvas representativas de los procesos anódicos y catódicos.

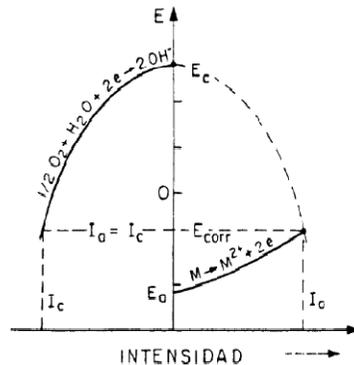


Figura 16. El proceso global de corrosión se desarrolla a un potencial mixto

Las consideraciones anteriores son extensibles a cualquier sistema metal/medio que se considere. Una reacción real requiere dos semirreacciones de significación opuesta, tal que los electrones liberados en la oxidación metálica se consuman de alguna forma, bien sea por la reducción de protones, oxígeno disuelto, o de cualquier otra sustancia existente en el medio y susceptible de reducirse a un potencial $E_c > E_a$.

La corrosión es siempre el resultado de dos semireacciones, que se realizan simultáneamente: una oxidación, que tiene lugar en el ánodo o zona anódica, donde el metal se oxida, y una reducción, que tiene lugar en el cátodo o zona catódica, donde alguna especie presente en el electrolito se reduce.

Termodinámicamente, la corrosión podrá tener lugar siempre que el potencial de reducción de la semireacción anódica (metal), sea inferior al de la semireacción catódica.

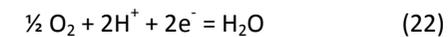
Aunque la corrosión no se producirá a menos que la dirección espontánea de la reacción sea hacia la oxidación del metal, debe recordarse que el cumplimiento de dicha premisa no indica necesariamente que se vaya a producir la corrosión. Si la reacción tuviera lugar a una velocidad despreciable, podría considerarse el metal como estable o inerte, en el medio en que se encuentre. De aquí que los cálculos termodinámicos se utilicen esencialmente en sentido negativo, pues indican sin ambigüedad las circunstancias que hacen imposible la corrosión, pero ésta puede

tener lugar o no si la dirección de la reacción es en el sentido de la oxidación metálica.

DIAGRAMAS DE POURBAIX

El estado de energía de un metal en una disolución electrolítica es fuertemente influenciado por el pH de la disolución y las características particulares del metal. Bajo estas consideraciones, Marcell Pourbaix desarrolló una forma sencilla de representar reacciones en un plano, tomando como coordenadas el pH y el potencial electroquímico y son denominados: Diagramas de Pourbaix o diagramas de estabilidad termodinámica. En estos diagramas, los parámetros potencial E y pH son mostrados en gráficas para los diversos equilibrios sobre coordenadas cartesianas normales con E como eje vertical u ordenada y el pH como eje horizontal o abscisa. El diagrama toma en cuenta los equilibrios electroquímicos y químicos de metales en agua. Debido a que existen varios equilibrios para cada metal considerado, solamente un metal puede ser representado claramente en un diagrama.

Las reacciones de reducción del hidrógeno y del oxígeno son importantes en el proceso de corrosión, por lo tanto sus equilibrios están contenidos en el diagrama de Pourbaix. La reacción del agua se representa mediante dos semireacciones:



La actividad del agua es uno por ser el disolvente al igual que las del hidrógeno y el oxígeno por ser elementos, por tanto es posible calcular los potenciales de electrodo mediante la ecuación (11) siendo:

Para el Hidrógeno:

$$E = 0 + 0.059 \ln(H^+) = 0 \tag{23}$$

Para el oxígeno

$$E = 1.23 + 0.059 \ln \frac{(O_2)^{1/2} (H^+)^2}{H_2O} = 1.23 \tag{24}$$

Donde:

- E^0 = Potencial electroquímico de cada reacción a 298 °K y una atmósfera de presión, en Volts
- R = Constante de los gases, en $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- T = Temperatura en la escala absoluta en K
- n = Número de electrones intercambiados en una reacción.
- F = Constante de Faraday, en $\text{cal}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

El diagrama de E-pH del agua queda como se muestra en la **Figura 17**. Las diagonales paralelas limitan la región de pH y potencial entre los cuales el agua se mantiene como un compuesto estable.

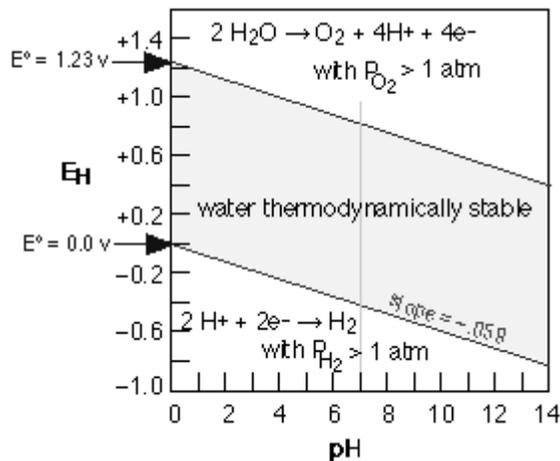


Figura 17. Diagrama de Pourbaix para el agua a 25°C

De acuerdo a la **Figura 18**, estos diagramas definen zonas en las que las especies químicas pueden estar como sólidos insolubles (Fe, Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃) y solubles, como iones (Fe²⁺ y Fe³⁺). Las zonas se dividen en:

-Zona de pasividad. Los hidróxidos de hierro forman una capa protectora en la superficie del metal, que reduce su actividad química y por lo tanto su velocidad de corrosión.

-Zona de inmunidad. En esta región del diagrama la especie termodinámicamente estable es el FeO, por lo tanto el metal es inmune y no sufre corrosión.

-Zona de corrosión. Las especies estables del hierro se encuentran como iones, por lo tanto es una condición propicia para la disolución del metal.

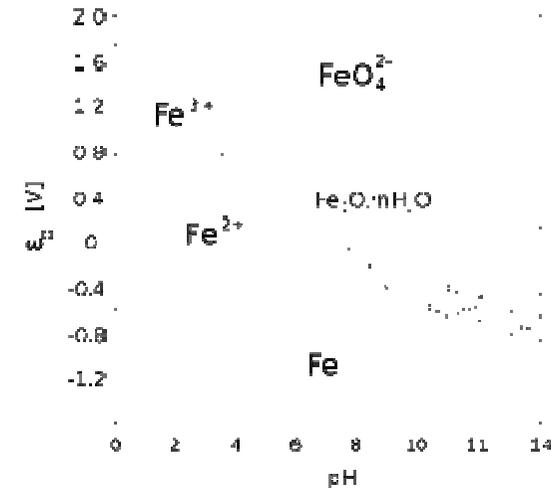


Figura 18. Diagrama de Pourbaix para el hierro a 25°C

A partir de datos termodinámicos es posible conocer en qué condiciones de pH y potencial se forman los productos sólidos oxidados, que forman sobre la superficie metálica películas más o menos protectoras. También la termodinámica informa de las condiciones en que estos productos se disuelven.

Desde el punto de vista de la corrosión lo más interesante es establecer, en función de las condiciones de pH y potencial, si la forma estable es el metal en su forma elemental, lo que indicará condiciones de inmunidad; el catión, lo que corresponderá a condiciones de corrosión; aniones complejos solubles del catión en el medio alcalino, lo que se define como condiciones de corrosión alcalina, o bien productos sólidos estables como óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, etc., lo que definirá zonas de pasividad en el diagrama.

Ésta es la razón por la cual habitualmente, en los textos de corrosión, los diagramas de Pourbaix parecen de forma simplificada mostrando las regiones descritas y sin precisar cuáles son los productos estables en cada condición por último, conviene resaltar que los diagramas de Pourbaix resultan útiles porque permiten, conocer de forma rápida, desde el punto de vista termodinámico, si un material metálico en contacto con un medio agresivo determinado está en condiciones de inmunidad, corrosión o pasivación.

2.2.2 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Una vez estudiados los aspectos termodinámicos de la corrosión es preciso considerar cómo se puede cuantificar la velocidad con que el proceso se desarrolla.

La velocidad de corrosión puede medirse a partir de ensayos de una forma directa o indirectamente a partir de una variable experimental. Según se trate de la obtención de la medida directa o indirecta, las técnicas más utilizadas son:

MÉTODOS PARA CUANTIFICAR LA CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

ENSAYOS POR PÉRDIDA DE PESO (DIRECTO)

Se trata de una medida directa de la velocidad de corrosión y se suele expresar como los miligramos de material perdido por centímetro cuadrado y por año ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{año}$). Las unidades suelen ser: *espesor* en $\text{mm}/\text{año}$ o $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$. El procedimiento sería el siguiente:

- 1) Pesar las muestras.
- 2) Sumergir las muestras en el medio durante un tiempo determinado.
- 3) Volver a pesar las muestras tras la oxidación (período de tiempo suficiente para la plena oxidación)
- 4) Representar los valores de incremento de peso (pérdida de peso) frente al tiempo de corrosión.

La velocidad de corrosión expresada como espesor perdido por unidad de tiempo se puede deducir del anterior dividiendo por la densidad del material. Para ello hay

que considerar que la corrosión se produce de manera uniforme en toda la superficie.

ENSAYOS ACELERADOS (INDIRECTO)

La velocidad de corrosión se puede medir indirectamente a partir de una variable experimental, concretamente la intensidad de corriente que circula por una pila de corrosión.

Una pila o celda de corrosión puede ser vista como una celda de electrólisis cortocircuitada, cuyo voltaje de celda suministra la fuerza conductora para el desgaste de los materiales. La pila de corrosión está compuesta por un electrólito capaz de conducir, un ánodo, un cátodo y una conexión eléctrica entre zonas anódicas y catódicas, que permita el paso de electrones:

Aplicando la Ley de Faraday para disolver un equivalente electroquímico de metal se precisan 96.500 Coulombios o amperios por segundo por tanto para disolver X gramos hay que multiplicar por la intensidad y el tiempo.

Por lo tanto, los gramos de metal disuelto se pueden determinar a partir de la siguiente expresión:

$$X = \frac{Eq}{96500} \cdot I \cdot t \quad (25)$$

y los gramos disueltos en la unidad de tiempo (velocidad de corrosión) serán:

$$Vc = \frac{X}{t} = \frac{Eq}{96500} \cdot I \quad (26)$$

Es decir, la velocidad de corrosión está directamente relacionada con la intensidad de corriente que circula por la pila de corrosión.

Dividiendo la ecuación anterior por la superficie expuesta:

$$\frac{Vc}{S} = \frac{Eq}{96500} \cdot \frac{I}{S} = \frac{Eq}{96500} \cdot i \quad (27)$$

siendo i la densidad de corriente (I/S)

FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN

El fenómeno de polarización establece la relación entre la intensidad de corriente que circula por la pila y el potencial aplicado. El valor de dicha intensidad aplicando la Ley de Ohm vendrá dado por:

$$I = \frac{E_c - E_a}{R} \quad (28)$$

E_c y E_a los potenciales catódico y anódico

R la resistencia total del circuito eléctrico en la pila de corrosión.

El valor de R es suma de una componente de resistencia electrónica consecuencia de la caída óhmica a través del metal cuando los electrones circulan desde el ánodo hasta el cátodo (en general esta resistencia es muy pequeña ya que los metales suelen ser buenos conductores eléctricos) y otra originada por la correspondiente resistencia que el electrólito opone al movimiento de los iones, conocida como resistencia iónica (mucho más notable en comparación con la electrónica).

Un instante antes de que la pila comience a funcionar E_c y E_a serían los correspondientes potenciales de Nernst para las reacciones catódica y anódica, pero en el momento en que la pila entra en actividad y comienza a pasar corriente los potenciales de cátodo y ánodo cambian. Existe, por tanto, una relación entre los valores de corriente y potencial que quedan ligados por una determinada función matemática $f(E, I) = 0$. La representación gráfica de la citada función tomando como ejes de coordenadas E e I se conoce como **curva de polarización**.

El potencial para la reacción catódica disminuye y el anódico aumenta hasta que ambos se estabilizan. A partir de los valores de potencial estabilizado es posible establecer el valor de la corriente y, por tanto, de la velocidad de corrosión.

Los tres tipos de polarización rigen los procesos de corrosión:

Polarización por concentración o difusión: producido por cambios de concentración de las sustancias electroactivas en las proximidades de ánodo y cátodo de las pilas de corrosión.

Polarización de resistencia: producida por la caída óhmica en el circuito electroquímico.

Polarización de activación: relacionada con la energía de activación requerida para que tenga lugar el intercambio electrónico.

Para la comprensión de cada uno de estos fenómenos hay que recordar que en toda reacción de corrosión intervienen un número de etapas en serie, la más lenta de las cuales controla la velocidad del proceso global. Los distintos procesos de polarización condicionan dichas etapas del proceso de corrosión. Las etapas en un proceso simple de corrosión serán:

- 1) Generación de cationes y electrones en la interfase metal/electrólito (áreas anódicas).
- 2) Adsorción y disociación de las moléculas de oxígeno, seguida de una ionización de los electrones liberados en la primera etapa (áreas catódicas).
- 3) Transporte de los productos de reacción Me^{++} y OH^- hacia el seno de la solución y los reactantes, moléculas de oxígeno, en sentido contrario, a través de la capa de tránsito que rodea el electrodo.

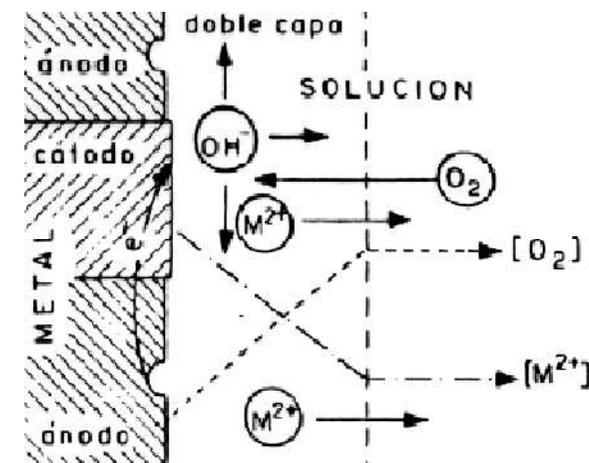


Figura 19. Esquema de las distintas etapas en un proceso de corrosión.

A continuación se describen cada uno de los tipos de polarización que gobiernan la cinética del proceso de corrosión.

POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN O DIFUSIÓN.

Representa la variación en el potencial de un electrodo como consecuencia de los cambios de concentración en la inmediata vecindad de su superficie y motivados por el flujo de corriente, que altera la composición del electrólito.

Este fenómeno de polarización por concentración disminuye con una fuerte agitación u otras medidas que ayuden a uniformar la solución.

El movimiento de los iones o especies hacia y desde un electrodo tiene lugar por alguno de los siguientes mecanismos: difusión, migración y convección. La difusión y la migración son procesos lentos; por el contrario, la convección natural o forzada suele ser mucho más efectiva.

En la delgada capa de líquido contigua a la superficie metálica llamada capa de difusión, y cuyo espesor no suele sobrepasar por lo general de 0.2-0.4 mm, el transporte se realiza sólo por difusión.

La velocidad de difusión en la capa estacionaria suele ser el factor controlante en la velocidad de llegada o alejamiento de las especies reaccionantes y de los productos de reacción y, por lo tanto, del trazado de las curvas de polarización y del valor de la I_{corr} . A través de esta capa de difusión las sustancias electroactivas se mueven con una velocidad definida por la ley de Fick:

$$V = K_D \frac{\Delta C}{\delta} \quad (29)$$

Esta velocidad depende de varios factores, entre los cuales destacan:

La temperatura: modifica el valor del coeficiente de difusión K_D correspondiente al transporte de un átomo, molécula o ión determinado. En general K_D crece al aumentar la temperatura.

El nivel de agitación: con la agitación se reduce el espesor de la capa límite δ y aumenta la velocidad de transporte por difusión. También mejora el transporte por convección, lo que hace aumentar el gradiente de concentración ΔC entre la superficie del metal y el final de la capa límite. Por tanto, mejora la velocidad de transporte de sustancias a/o desde ánodo y cátodo de la pila de corrosión.

La naturaleza de la sustancia a transportar: debido a que el K_D es distinto para cada una.

Cuando la etapa controlante del fenómeno de corrosión es el transporte de alguna partícula a través de la capa de tránsito, el límite se suele establecer en la reacción catódica de reducción. Los motivos son los siguientes:

- En las semirreacciones catódicas se difunde oxígeno hasta el metal, o hidrógeno hacia la solución, en forma de moléculas diatómicas, sin carga eléctrica.
- En la semirreacciones anódicas se producen y difunden cationes, los cuales son menos voluminosos y con una oferta prácticamente ilimitada, mientras que se consume el metal.
- El movimiento de las partículas con carga se acelera por efecto del campo eléctrico.

Como consecuencia pueden ignorarse los procesos de difusión durante la mayoría de las semirreacciones anódicas de disolución metálica.

Si se analiza la zona catódica de una pila de corrosión se puede suponer que todo el oxidante que llega a la superficie se reduce; en estas condiciones la concentración de oxidante sobre la superficie catódica (C_s) sería nula y se alcanzaría la máxima velocidad posible para el transporte por difusión:

$$V = K_D \frac{\Delta C}{\delta} = K_D \frac{C_e - C_s}{\delta} \quad (30) \quad \text{Para } C_s = 0 \quad V = K_D \frac{C_e}{\delta} \quad (31)$$

Donde:

Ce la concentración de oxidante en el electrólito (en el límite de la capa límite de difusión)

K_D el coeficiente de difusión.

En estas condiciones la reacción catódica queda controlada, no es posible reducir más oxidante que el que puede llegar al cátodo, y el máximo que puede llegar es el que permite la velocidad límite. La **Figura 20** muestra la forma que tomaría la curva de polarización en estas condiciones.

Una elevada velocidad de reacción electroquímica con fuerte consumo (en el cátodo) o producción de iones (en el ánodo) impone cambios substanciales de concentración cerca de los electrodos. La variación de potencial (polarización) originada como consecuencia de ello se deduce de la ecuación de Nernst:

De esta manera, un aumento de concentración, por ejemplo en la disolución anódica del metal, ennoblece al electrodo (aumentando el potencial), mientras que la reducción catódica del oxidante, al disminuir su concentración junto al electrodo, suscita el efecto contrario. El valor de la densidad de corriente límite (ilim) puede calcularse a partir de las leyes de difusión y considerando que todo el oxidante que llegue a la superficie catódica se reduce, y por tanto, el gradiente de concentración alcanzaría el valor máximo: Gramos de O_2 reducidos en la unidad de tiempo igual gramos de O_2 que llegan al electrodo a velocidad límite

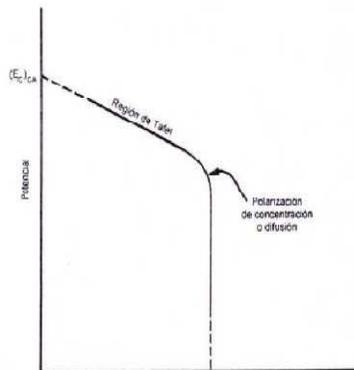


Figura 20. Cambio de pendiente de la curva de polarización catódica como consecuencia de la aparición de fenómenos de polarización por concentración.

Por tanto, para este supuesto, igualando La ley de Faraday y la Ley de Fick se puede despejar el valor de la densidad de corriente:

$$\frac{Eq}{F} \cdot i_d = K_D \frac{C_O}{\delta} \quad (32)$$

$$i_d = \frac{FK_D C_O}{Eq\delta} \quad (33)$$

donde:

C_O , concentración de oxígeno disuelto en la solución (límite externo de la capa límite)

K^D , coeficiente de difusión.

POLARIZACIÓN DE ACTIVACIÓN.

La polarización de activación se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad determinada y aparece como consecuencia de la barrera de energía que debe salvar el electrón en el intercambio a través de la intercara electrodo/electrólito.

Por lo general, el fenómeno sigue una relación corriente-potencial lineal, en representación semilogarítmica descrita por Tafel, por medio de la ecuación:

$$\eta = a + b \log i \quad (34)$$

donde

η es la polarización

i es la densidad de corriente

a y b son constantes.

Para $i < 10^{-4}$ entre 10^{-6} A/cm² la relación se vuelve lineal del tipo $\eta = a + bi$. Por lo tanto, no debe concluirse que para $i = 0$ el potencial tenga que ser $-\infty$.

La región de activación o de Tafel en las curvas de polarización presenta, por tanto, tramos rectos en una representación semilogarítmica y en reacciones de corrosión en las que sólo se den fenómenos de polarización de activación (éstos siempre

están presentes, pero pueden no aparecer los factores de concentración y resistencia) las curvas de polarización aparecerán como líneas rectas en representación semilogarítmica.

Se puede concluir, por tanto, que en fenómenos de corrosión en que no se establezcan gradientes apreciables de concentración entre la inmediata vecindad de ánodo y cátodo y el resto del electrolito y en que no aparezcan sobre la superficie productos sólidos de baja conductividad los fenómenos de polarización de concentración y resistencia serán insignificantes y las curvas de polarización serán líneas rectas. Por el contrario, cuando alguna de estas circunstancias ocurra la curva tendrá una zona recta (zona de activación) y un cambio brusco de pendiente debido a fenómenos de concentración y/o resistencia.

CURVAS DE POLARIZACIÓN

Una curva de polarización es la representación gráfica de la función que relaciona los valores de corriente y potencial. Para determinar las curvas se realizan barridos de potencial, registrando la intensidad a través de un potenciostato.

La pieza cuya corrosión se estudia se utilizará como electrodo de trabajo, conectado a un dispositivo potenciostático y se registrarán las variaciones de la intensidad que atraviesa este electrodo en función del potencial que se ha fijado.

El potencial se mide respecto a un electrodo de referencia (Ag/AgCl o Hg/HgCl (calomelanos)) con mucha caída óhmica siempre tienen el mismo potencial) y la intensidad a través de un electrodo auxiliar (Pt, metal noble, inerte) que cierra el circuito.

Las curvas de polarización son los resultados de la superposición de las curvas teóricas.

En condiciones reales, cuando el metal se sitúa en el potencial de corrosión no existe corriente neta detectable, puesto que $|I_a|=|I_c|$ pero ambas tienen distinto signo, por tanto:

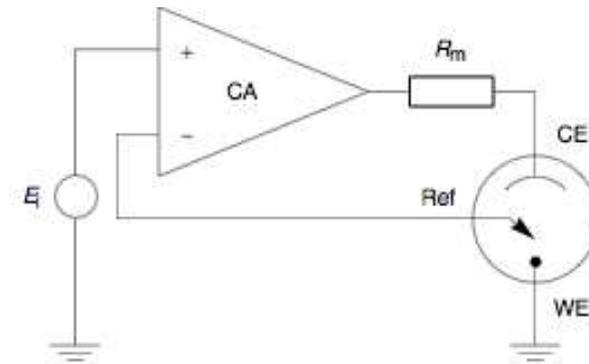


Figura 21. Esquema de un potenciostato

$$I = I_a + I_c = 0 \quad (35)$$

Para poder registrar la corriente que circula por la pila $I_{corr} = I_a = |I_c|$ es preciso sacar al sistema del equilibrio, es decir, polarizar con un equipo instrumental adecuado al sistema desplazándolo del potencial de corrosión algunos mV en oxidación o en reducción para obtener una corriente neta anódica, ya que en estas condiciones $|I_a| \neq |I_c|$.

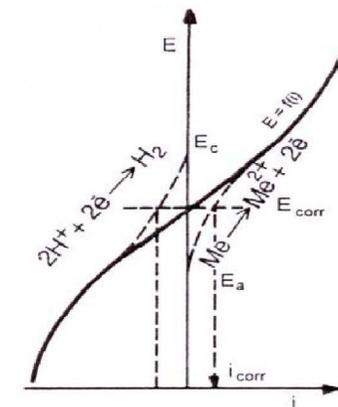


Figura 22. Las curvas teóricas correspondientes al proceso anódico y catódico en trazo discontinuo; en trazo continuo la curva de polarización experimental.

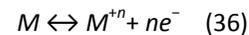
Para el trazado en el laboratorio de las curvas de polarización se trabaja de esta manera: para la curva anódica se impone al metal en contacto con el medio en el que se pretende conocer las curvas de polarización, potenciales cada vez mayores a partir del potencial de corrosión y se registran las correspondientes respuestas del sistema en intensidad. De igual manera para el trazado de la curva catódica se imponen potenciales inferiores al de corrosión y se registran datos de intensidad catódica neta que tendrán signo contrario a los correspondientes a la curva anódica.

Realmente en el potenciostato estamos midiendo una única curva, suma de ambas.

Cabe señalar que el potencial de corrosión es también llamado potencial mixto, ya que se determina por la cinética y la termodinámica de dos pares de transferencia de electrones, M/M^{+n} y H^+/H_2 .

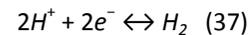
Si el ataque es uniforme, de manera general, la superficie entera puede ser considerada ambas ánodo y cátodo:

- Si el metal no era corroído pero era colocado en una solución M^{+n} , así solamente esta reacción era la reacción de intercambio electrónico reversible:



asumiríamos el potencial de equilibrio E_e^M para el par M/M^{+n}

- Si el metal no corroído fuese colocado en una solución ácida saturada con hidrógeno gas, sólo la reacción de transferencia electrónica reversible:



ocurriría en su superficie y asumiríamos el potencial de equilibrio E_e^H .

En la práctica, el metal sube a un valor intermedio durante la corrosión, el potencial de corrosión E_{corr} ; i_{corr} es la intensidad de corrosión.

El E_{corr} y la i_{corr} aparece en el punto de intersección de las curvas de polarización lineal para la disolución del metal y la evolución de hidrógeno sobre una representación semilogarítmica.

Si representamos ahora el potencial frente al valor absoluto de la intensidad:

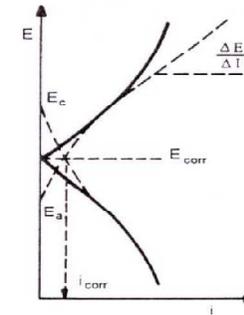


Figura 23. Intensidad en valor absoluto frente al potencial.

Como cruzar dos curvas es difícil, tomamos valores de logaritmo de la intensidad en valor absoluto para obtener dos rectas.

Se puede establecer la representación E vs $\log |i|$, con lo cual se obtendrán tramos rectos cuando el proceso de corrosión esté controlado por fenómenos de polarización por activación (rectas de Tafel). Se está en el "dominio de Tafel".

Como se cumple que $E = a + b \log |i|$ se puede obtener gráficamente el valor de la densidad de corriente de corrosión y por tanto la velocidad de corrosión.

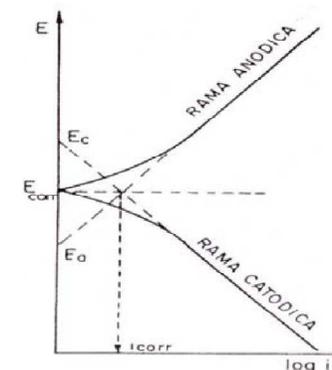


Figura 24. Representación en coordenadas semilogarítmicas E-log i.

Cálculo de las pendientes de Tafel:

- Pendiente anódica (b_a):

$$b_a = \frac{E_{corr} - E}{\log i_{corr} - \log i_a} < 0 \quad (38)$$

- Pendiente catódica (b_c):

$$b_c = \frac{E_{corr} - E}{\log i_{corr} - \log |i_c|} > 0 \quad (39)$$

Operando con las dos expresiones anteriores se obtiene el valor de la densidad de corriente total que circula a través del sistema. Despejando de las dos ecuaciones anteriores se obtienen los valores de densidad de corriente anódica y catódica, respectivamente siendo la intensidad total que circula a través del sistema:

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(10^{\left(\frac{E - E_{corr}}{b_a}\right)} - 10^{\left(\frac{E - E_{corr}}{b_c}\right)} \right) \quad (40)$$

Así se determina el valor de la i_{corr} , ya que b_a , b_c y E_{corr} son conocidos.

Del desarrollo precedente parece que se desprenden algunas condiciones que pudieran inducir a error y que deben aclararse:

- Parece que la relación entre E e I es siempre lineal.
- Parece que las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica son iguales o muy semejantes, aunque la anódica sea positiva y la catódica negativa y, en consecuencia, el potencial de corrosión sería intermedio entre los potenciales en circuito abierto de ánodo y cátodo.
- Podría interpretarse también que, en cualquier situación de un metal que sufre corrosión, el potencial de corrosión queda bien definido, es decir, los potenciales de ánodo y cátodo casi convergen en un potencial común.

En relación a estos aspectos es necesario hacer las siguientes precisiones:

- La relación entre E e I no tiene por qué ser lineal.

- Las curvas de polarización anódica y catódica no tienen por qué presentar la misma pendiente y de hecho no la suelen presentar, por lo que el potencial de corrosión se puede situar cercano al del cátodo en circuito abierto cuando el fenómeno de polarización es más acusado para la reacción anódica, cercano al del ánodo en circuito abierto cuando ocurre lo contrario, y sólo en algunos casos toma un valor intermedio entre ambos.
- Cuando ánodo y cátodo de la pila de corrosión aparecen a cierta distancia y/o el electrolito presenta resistencia, los potenciales de ánodo y cátodo no alcanzan un valor casi común y, por tanto, el potencial de corrosión no queda definido. Se dice entonces que el sistema está bajo control de resistencia.

2.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Una vez presentados los fundamentos termodinámicos abordados anteriormente con la presentación de la serie galvánica, la serie electromotriz, la ecuación de Nernst más los diagramas de Pourbaix. Nos permite comprender el estado energético de un sistema electroquímico y la factibilidad del desarrollo del proceso de corrosión.

Pero para estimar la vida útil de una estructura del hormigón armado, es necesario conocer la velocidad con la cual se corroe el acero embebido en el hormigón. En el segundo apartado del capítulo anterior se describe la cinética electroquímica, describiéndose la importancia de los procesos de polarización por activación y por concentración.

Así pues ahora abordamos las técnicas empleadas para conocer la cinética de los procesos de corrosión. Hay una variedad de métodos como son:

- a) Los gravimétricos: que evalúan la pérdida de peso sufrida por el metal en un periodo de tiempo determinado variando las condiciones del entorno
- b) Los que determinan el potencial de corrosión: que consistente en determinar el potencial característico tomando como referencia un electrodo conocido.

c) Los que miden la resistividad: que está íntimamente ligado con el contenido de humedad en el hormigón.

Tanto las técnicas que hablan de potencial y resistividad son cualitativas, sin embargo la siguiente técnica es cuantitativa.

d) Medición de la intensidad de corrosión conociendo la resistencia a la polarización R_p : que a través de la fórmula de Stern y Gaery (41) relacionan las dos variables, pudiendo determinar la velocidad de corrosión.

$$I_{corr} = \frac{B}{A R_p} \quad (41)$$

B es una constante (mV)

A es el área polarizada (cm²)

La ventaja de las técnicas electroquímicas frente a los métodos gravimétricos reside principalmente en que son métodos de ensayo no destructivos, y además dan valores fiables y rápidos de obtener, siendo estos valores instantáneos, sin necesidad de hacer promedios.

En cuando a la determinación del potencial de corrosión ya hemos visto que hay normativa UNE que es transcripción de las ISO que están basadas en las ASTM americanas. Si lo que hallamos es el valor de la resistividad ya tenemos otro parámetro adicional para interpretar el valor de la velocidad de corrosión como se muestra en la **tabla 4**. Finalmente y debido a que es una técnica cuantitativa y no destructiva, la técnica para la determinación de la velocidad de corrosión más utilizada a pesar de sus limitaciones es la de calcular la intensidad de corrosión a través de la resistencia a la polarización.

Resistividad (kΩ·cm)	Probabilidad de corrosión
>100-200	No permite distinguir activo/pasivo
50-100	Velocidades de corrosión bajas
10-50	Velocidades moderadas o altas
<10	No es el parámetro controlante

Tabla 4. Clasificación de la probabilidad de corrosión en función de la resistividad.

Para determinar la resistencia a la polarización existen diversas técnicas, todas ellas aportan información que se complementa, Extrapolación Tafel, Espectroscopia de impedancia, Secuencias de Pulsos, etc. Debido a la extensión del trabajo, nos ocuparemos solamente de la extrapolación Tafel:

Consiste en una polarización de alto campo, en la que se aplican sobre potenciales de 250 a 300 mV tanto en sentido catódico, como anódico. La **Figura 25**. muestra la curva de polarización, con la extrapolación al potencial de corrosión.

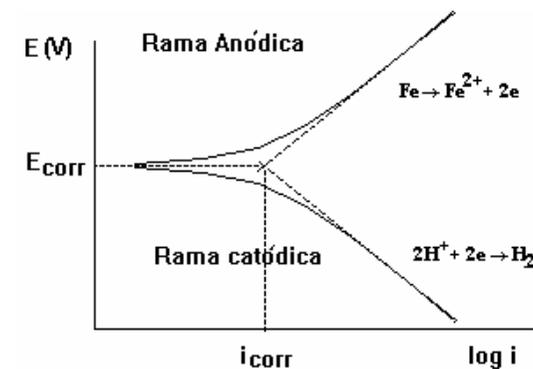


Figura 25. Curva de extrapolación de Tafel

Con esta técnica se obtiene la i_{corr} por la extrapolación de las regiones catódica y anódica en el potencial de corrosión. Además, es posible calcular las pendientes de Tafel, que son parámetros cinéticos útiles en el cálculo de la i_{corr} con R_p . El principal inconveniente de la extrapolación de Tafel es que desplaza a la interfase

de sus condiciones naturales, con la posibilidad de que no sea restablecido el estado estacionario inicial, o que tarde mucho tiempo. Tiene además como limitación que no es aplicable a sistemas pasivos, en los cuales la rama anódica describe una tendencia a mantener o reducir la salida de corriente a medida que se incrementa el potencial, haciendo imposible la extrapolación.

Mediante este método tras una comprobación empírica in situ diversos autores presentan la **Tabla 5**. Como una referencia fiable para el análisis de las velocidades de corrosión en función de la intensidad en base al área polarizada.

Velocidad de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nivel de corrosión
< 0.1	Despreciable
0.1 a 0.5	Baja
0.5 a 1.0	Moderada
> 1	Alta

Tabla 5. Clasificación del nivel de corrosión

CAPITULO 3: EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN ARMADO**3.1 INTRODUCCIÓN**

El hormigón armado es uno de los materiales de construcción más usado en todo el mundo, sin embargo las armaduras presentan el inconveniente de fallar por corrosión. El problema de la degradación de las estructuras de hormigón debido a procesos de corrosión es serio y de implicaciones económicas importantes como ya se ha comentado en el primer capítulo de este documento. La habilidad para evaluar la corrosión de las armaduras de refuerzo en estructuras y poder estimar la vida en servicio remanente es tema de estudio en muchas partes del mundo.

A pesar de los grandes avances tecnológicos, el problema de la corrosión sigue sin ser entendido completamente, debido principalmente a la complejidad del proceso de corrosión en sí mismo. Por ese motivo se han expuesto en los capítulos anteriores las bases para una mejor comprensión.

En este capítulo se describe la interacción entre el acero y el hormigón y el funcionamiento de la celda electroquímica como fundamento básico para la explicación del proceso de corrosión, la interacción entre el acero y el hormigón.

Se hace mención de la presencia de un ánodo, un cátodo, un conductor eléctrico, un conductor iónico (electrolito) y una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo y sus características electroquímicas, como elementos indispensables de la celda electroquímica.

Además se verán las fases (iniciación y propagación) y los factores que determinan los procesos de corrosión. A destacar el fenómeno de la carbonatación del hormigón y la corrosión localizada inducida por la presencia de cloruros.

3.2 ACERO-HORMIGÓN

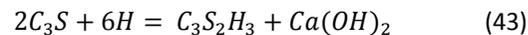
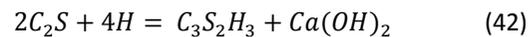
El hormigón armado, tiene entre sus características, poseer resistencias elevadas y además ser durable, en muchos de sus usos. Gracias a que el hormigón protege las armaduras por dos vías: El pH del medio es altamente alcalino valores entre 12-14 [7], esto se debe a la reacción química de los componentes del cemento al hidratarse, formando un sólido conglomerado, compacto denso pero poroso, también el exceso de agua de fraguado propicia a la creación en contacto con las armaduras de una película de óxidos pasivantes de varios nm de espesor que evitan el contacto del acero con la disolución de poro.

Los componentes principales se muestran en la **tabla 6**. Además del yeso que se añade para controlar la velocidad de hidratación de los aluminatos.

Componente	Formulación	porcentaje
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	45-60%
Silicato bicálcico	2CaO.SiO ₂	5-30%
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	6-15%
Ferroaluminatotetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	6-8%

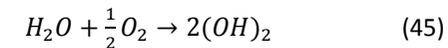
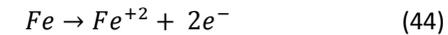
Tabla 6. Componentes del cemento portland

Mientras que los aluminatos tienen la tarea de hacer fraguar la pasta, con la ayuda del yeso, los silicatos aportan la resistencia a la pasta, en las reacciones de hidratación de los silicatos bicálcicos (42) y tricálcicos (43) se genera la denominada portlandita, que no es más que hidróxido cálcico Ca(OH)₂ que junto con el hidróxido sódico NaOH y el hidróxido potásico KOH dotan a la disolución de poro de una alta alcalinidad.

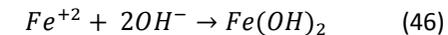


A continuación vamos a mostrar el funcionamiento básico de la pila electroquímica de una manera sencilla, nótese que para que se dé el proceso redox hace falta la presencia de oxígeno y de agua, además de lo citado en la introducción de este capítulo (ánodo cátodo y medio electrolítico).

En el ánodo se desarrolla la disolución (oxidación del metal) como muestra la ecuación (44). En un medio neutro o alcalino, los electrones liberados por la reacción anódica son consumidos en el cátodo por la reducción del oxígeno ecuación (45).



La conexión entre ánodo y cátodo, situados en la superficie del metal, está garantizada por la alta conductividad del metal, que permite el paso de electrones. Mientras que el medio electrolítico asegura el transporte de iones por difusión y cierra el circuito de la pila.



Los iones de Fe⁺² reaccionan con los iones OH⁻ para formar el hidróxido de hierro (II) ligeramente soluble. Tal como muestra la ecuación (46). La cantidad de hierro disuelto es proporcional a la corriente de corrosión de acuerdo con la Ley de Faraday (25).

3.3 FACTORES DE LA CORROSIÓN

Esencialmente son dos las causas que pueden dar lugar a la destrucción de la capa pasivante del acero, la presencia de iones despasivantes, esencialmente cloruros, que llegan hasta las armaduras o durante el amasado o penetran desde el exterior en ambientes agresivos. Y la disminución de la alcalinidad de la disolución de poro por reacción con sustancias ácidas del medio, la carbonatación del hormigón.

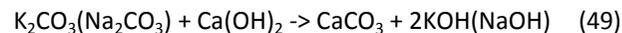
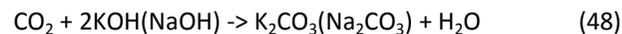
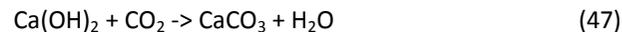
También es cierto que sin presencia de oxígeno y humedad (oferta de electrolito) las velocidades de corrosión son despreciables. Por último decir que existen otros factores que pueden desencadenar los procesos redox, los pares galvánicos por ejemplo o el uso de cementos menos básicos con adiciones activas (escorias y puzolanas) que parten de una menor basicidad.

3.3.1 CARBONATACIÓN

La carbonatación por sí sola no tiene porque ser perjudicial para el conjunto acero-hormigón, de hecho, los hormigones carbonatados sufren una mayor retracción lo que en principio disminuiría la porosidad del mismo, a la vez que dejan en la disolución de poro prácticamente agua pura.

Los hidróxidos de calcio, de sodio y de potasio, así como los álcalis solubles que se encuentran en la disolución de poro de la red de capilar del hormigón confieren a la disolución un pH entre 12,5 y 13,5 [8].

El hormigón al ser un material poroso permite que el dióxido de carbono penetre en su red capilar junto con el aire y el agua. Cuando esto ocurre el CO₂ reacciona con el hidróxido de calcio y el resto de componentes citados anteriormente que se encuentran en fase líquida. Como muestran las ecuaciones (47), (48) y (49).



Una vez el Ca(OH)₂, Na(OH) y K(OH) se ha carbonatado, el pH de la disolución de poro comienza a decrecer, alcanzando valores incluso menores a 9.

Por tanto y como hemos visto en el capítulo dos de este documento, cambian las condiciones del estado energético, pasamos de estar en una zona en los diagramas de Pourbaix de pasividad a actividad (sin tener en cuenta el potencial).

El proceso de difusión puede ser explicado mediante la ecuación (50) que se ajusta bien en entornos donde la humedad es relativamente baja, en entornos donde la humedad sea elevada la velocidad de carbonatación es más baja [9]:

$$X_c = K_c \cdot t^{1/n} \quad (50)$$

Donde:

X_c profundidad de la capa carbonatada (mm)

K_c constante de carbonatación (mm/año)

t tiempo (años)

n normalmente adquiere el valor de 2

Por tanto si tenemos una relación de este tipo y la oferta de agentes depende del contenido de CO₂ en la atmósfera, la permeabilidad del hormigón y la cantidad de reactantes junto con la humedad relativa, podemos afirmar que el avance del frente de carbonatación puede tener una profundidad límite.

Cabe señalar que el proceso de carbonatación se produce para concentraciones de CO₂ muy bajas por tanto se da en cualquier tipo de ambiente, siguiendo una relación directa.

Una cantidad elevada de sustancia carbonatable disminuye la profundidad última de carbonatación.

También una mayor cantidad de agua de amasado o lo que es lo mismo una mayor relación agua/cemento favorece el proceso, la profundidad de carbonatación de un cemento con una relación de 0,5 a 0,7 es el doble [10].

De manera similar ocurre en la dosificación de cemento, siguiendo una relación inversa, si se dobla la cantidad de cemento el frente de carbonatación es la mitad.

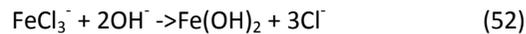
Por último humedades relativas entre el 50% y 60% favorecen el proceso, mientras que humedades superiores al 80% lo dificultan, siendo prácticamente imposible en hormigones saturados.

Hay que añadir que si en el ambiente hay otros agentes que aumenten la porosidad favorecerán la carbonatación como por ejemplo: SO₂ forma complejos expansivos (ettringita) o ciclos de hielo y deshielo por el mismo motivo.

3.3.2 IONES Cl⁻

Los iones cloruro, en cantidad suficiente son capaces de romper localmente la película de óxido protector al que se le atribuye la propiedad de pasivante [6]. Una vez los iones han llegado a la armadura (por difusión) se forma una celda de corrosión con una zona amplia catódica donde se da el proceso de reducción y una zona muy pequeña anódica donde se produce la oxidación del acero (la picadura) las ecuaciones (51) y (52) muestran el proceso redox que gobierna la celda.

La velocidad de corrosión en presencia de cloruros es muy elevada, ya que reducen la resistividad de la disolución electrolítica. Adicionalmente de la rotura de la capa pasiva.



La gran parte de los cloruros están ligados mediante enlaces físicos o químicos, el componente del hormigón que se encarga de su fijación es el Aluminato tricálcico, pero una pequeña parte de estos queda libre, estos son la amenaza potencial para las armaduras.

Los cloruros llegan al hormigón después de endurecido disueltos en el agua, ya sea líquida o en forma de brisa marina, cuando la superficie del hormigón queda saturada y luego secada los iones se depositan aumentando su concentración y esperando a su difusión[11].

Por tanto podemos decir que la despasivación del acero debido al efecto de los iones cloruro depende básicamente de dos factores:

- El coeficiente de difusión del hormigón.
- La capacidad del hormigón de fijar y combinar cloruros.

El proceso de difusión sigue la primera ley de Fick (29) en el caso de que la difusión sea estacionaria, gradiente de concentración con una transferencia de masa unidireccional y de flujo constante, como rara vez en una situación real se produce se aplica la segunda ley de Fick (53) donde el flujo depende del tiempo.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (53)$$

Con todo, la destrucción de la capa pasiva solo se da cuando se alcanza la concentración crítica (Umbral de despasivación) de iones cloruros en relación con la concentración de iones hidroxilo disueltos en la solución de poro. Esta relación es del 0,6 Cl⁻/OH⁻[12]. Cuando Cl⁻ < OH⁻ se forma un hidróxido ferroso estable.

Además hay que destacar que en pHs básicos (mayores a 12) cuando el fenómeno de la carbonatación todavía no se ha dado, la concentración de iones cloruro determina la velocidad de corrosión[13], y este umbral de cloruros está estrechamente ligado con el potencial del acero que a su vez está ligado a la disponibilidad de oxígeno, y esta disponibilidad de oxígeno puede explicarse mediante la porosidad o huecos macroscópicos que contengan aire ocluido.

3.4 FASES DE LA CORROSIÓN

Es interesante conocer los tiempos, la cinética de la corrosión en relación a la vida útil de las armaduras, siguiendo la línea que marca el Código técnico de la edificación, como se muestra en la **Figura 26**. Este modelo fue ideado por el sueco K. Tuutti[14] en el cual se representa de una manera muy sencilla y esquemática las fases de la corrosión, iniciación y propagación.

Por tanto podemos entender como vida útil, el periodo que abarca desde que la pieza es puesta en servicio hasta que la armadura pierde alguna de sus características mínimas y necesita de una reparación o sustitución.

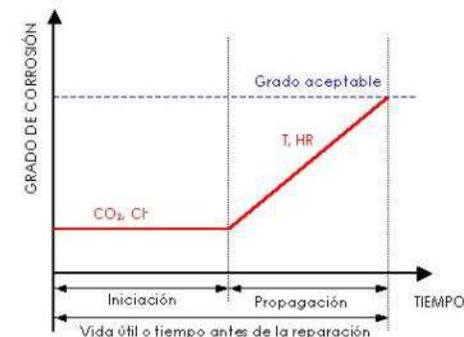


Figura 26. Modelo de vida útil de Tuutti

Por tanto el modelo se explica del siguiente modo. En el estado inicial el acero se estabiliza rápidamente a causa de la elevada alcalinidad de la pasta fresca de cemento que lo rodea, en este estado al acero se le denomina “pasivado”.

Entendemos por iniciación o primera fase al periodo de tiempo en el cual la corrosión penetra hasta llegar a las armaduras, o lo que es lo mismo el tiempo tarda en romperse la capa pasiva, a causa de la carbonatación, el aumento de la concentración de iones cloruro o cualquier otra causa.

La duración de la primera fase depende del recubrimiento y de las concentraciones para despasivar el acero, así como de la oferta de electrolito.

Una vez el acero está despasivado comienza la segunda fase o propagación, donde la corrosión comienza. Pero para que se de como ya hemos citado anteriormente hace falta la existencia de agua y oxígeno en la superficie de la armadura, una vez el proceso ha comenzado el tiempo que tardara hasta llegar a su estado último depende de la propia velocidad de corrosión, que tal y como se explica en el capítulo 2 de este documento depende entre otros factores de a temperatura y humedad.

Nótese que este modelo es puramente cualitativo, pero gracias a su sencillez es muy utilizado.

3.5 EFECTOS DE LA CORROSIÓN

El último tema a tratar en este capítulo dedicado a la corrosión en el hormigón armado, vamos a ver qué efectos supone que se produzca dicho fenómeno, los efectos se manifiestan en tres vertientes:

- sobre el propio hormigón, causando fisuración y desprendimientos.
- sobre el acero, disminuyendo su capacidad mecánica y pérdida de sección.
- sobre la conjunción de ambos pérdida de adherencia entre el hormigón y el acero perdiéndose el anclaje de la armadura.

Sobre el **hormigón**:

La reacción de oxidación de las armaduras provoca un aumento del volumen de las mismas de hasta 6 veces, en función del nuevo complejo que se forma, por tanto debido a esta expansión de las armaduras surgen en el interior del hormigón una serie de tensiones radiales que someten a tracción al hormigón, si la nueva tensión

supera la resistencia a tracción del hormigón, el hormigón de recubrimiento se fisura, y si el proceso de oxidación no se detiene, puede llegar a desprenderse como vemos en la **Figura 27**.



Figura 27. Desconchados del hormigón, fisuración inducida por la corrosión de la armadura

Una alternativa a esto es que los productos que se formen, migren a través de la red porosa, en cuyo caso no tiene por qué aparecer la fisuración [15] aunque esto sigue siendo problemático ya que el fallo puede aparecer de manera inesperada, ya que la armadura deja de tener la adherencia adecuada, trabajando independientemente.

Normalmente aunque la corrosión de las armaduras en primera estancia solo muestre pequeñas fisuras o manchas en los acabados, provoca nuevas vías de entrada de agentes agresivos y así contribuye a que el proceso no se detenga y en la mayoría de casos a que se potencie.

Debido a la complejidad del proceso, es muy difícil determinar el tiempo al cual se producirá el agrietamiento, los factores son los siguientes [16]:

- el pH de la disolución, la disponibilidad de O₂ y el contenido de agua. Determinarán la naturaleza de los productos y su influencia en el tiempo.
- Al ser un proceso dinámico, y no seguir una ley lineal en el tiempo no se sabe la tendencia en función del recubrimiento.
- Algunos productos de la oxidación pueden migrar a través de los poros.

Sobre el acero:

Debido a que la corrosión afecta directamente a las piezas de acero corrugado, el efecto inmediato si el proceso está generalizado es la pérdida de capacidad mecánica proporcional a la sección metálica perdida.

Si el efecto no está generalizado si no que se debe a pilas de concentración (picaduras), lo que ocurre es que se fragiliza el material al tener puntos donde los esfuerzos ya no son absorbidos como deberían.

Según M.D García y col. [17] La influencia de la corrosión en la resistencia del acero tomando como parámetros el límite elástico es poco significativa para pérdidas de sección hasta el 20%.

Sin embargo sí que se reduce de una manera significativa la ductilidad de la pieza al someterse a deformación bajo carga, reduciéndose un 20% la ductilidad con pérdidas de sección del 10%.

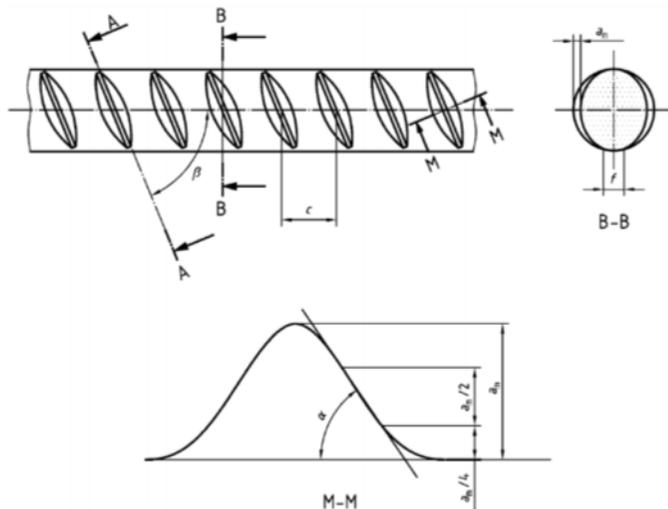


Figura 28. Altura de corruga UNE-EN ISO 15630-1:2003

Sobre el conjunto acero-hormigón:

El factor clave en el sistema acero-hormigón es la **adherencia** la cual se ve afectada a través de los siguientes mecanismos:

- Como hemos citado anteriormente en este capítulo, la aparición de nuevos productos en la interfase acero-hormigón conlleva que el acero pierda la base de adherencia con el hormigón. Sin embargo para niveles de corrosión pequeños puede aumentar [18].
- La pérdida de sección no implica una pérdida de capacidad mecánica significativa, pero sí afecta a un parámetro vital para la adherencia como es la altura de corruga, según el Comité Euro-Internacional du Beton CEB, armaduras que han perdido un 3% de su sección transversal tienen asociadas una pérdida en la altura de corruga del 20%.



Figura 29. Efectos de la corrosión sobre un puente de hormigón armado

CAPÍTULO 4: PROTECCIÓN DEL ACERO EN EDIFICACIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN

Desde la década de 1960 varios investigadores iniciaron el desarrollo de materiales y métodos para el control de la corrosión. El uso de materiales poliméricos como recubrimientos de armaduras fue ampliamente difundido en los años 70, con la intención de formar una barrera que impidiera el contacto del acero con agentes agresivos y evitar la corrosión.

Después de evaluaciones de laboratorio y campo de corto tiempo, en 1981 las armaduras recubiertas con **polímeros epóxicos** fueron colocadas en cientos de estructuras. Inicialmente, este sistema mostró buenas propiedades anticorrosivas en las cubiertas de los puentes en que se aplicaban sales para el deshielo y en la subestructura colocada en medio marino. Sin embargo, después de varios años este material de construcción acusó signos de corrosión y algunas limitaciones, por lo que su empleo se cuestionó severamente.

Otra opción que se ha ensayado es el uso de sustancias que reduzcan la velocidad de corrosión del acero de refuerzo, las cuales se adicionan durante el mezclado del hormigón y se conocen como **inhibidores**, que ha dado buenos resultados a nivel de laboratorio, pero su eficiencia no está comprobada en estructuras reales.

Ante las limitaciones encontradas, se recurrió a utilizar un método que ha demostrado gran efectividad en estructuras, la **protección catódica**. El principio del funcionamiento es una pila galvánica en la que se hace pasar una corriente eléctrica a una pieza metálica para que se comporte como cátodo; al comportarse como cátodo, una estructura queda protegida contra la corrosión. Existen dos métodos de aplicación de la protección catódica: por ánodos de sacrificio y por corriente impresa. En éste último método, la corriente es aplicada mediante rectificadores que introducen un flujo de corriente necesario para mantener el sistema en un estado termodinámico que impide que se desarrolle la corrosión. Con este método se tiene la ventaja de aplicar la corriente suficiente para la protección, pero se requiere de un mantenimiento constante. La protección catódica por ánodo de

sacrificio implica el utilizar un metal más activo electroquímicamente que el que se va a proteger, provocando que el ánodo se corroa y se sacrifique, de ahí su nombre. Los ánodos galvánicos de zinc, magnesio y aluminio se probaron desde la década de los ochentas, con resultados poco satisfactorios debido a su baja eficiencia.

Sin embargo recientemente se ha iniciado el sistema de protección por ánodo galvánico mediante el **rociado térmico** de materiales activos y sus aleaciones. Whiting et. al Hart, Funahashi et. al. y Rincón muestran en sus estudios que los resultados de la protección catódica con zinc, aluminio y magnesio, así como algunas de sus aleaciones aplicadas por rociado térmico a probetas y estructuras de hormigón. Encontraron que el aluminio y el zinc tienen mayor eficiencia y que la resistividad del hormigón es fundamental para el funcionamiento de la protección. Bermúdez et. al realizaron pruebas con ánodos de aluminio aleado con zinc y estaño rociados térmicamente, encontrando una eficiencia muy elevada. Brousseau et. al, y Holcomb et. al. reportan resultados de zinc aplicado por rociado térmico, mencionando las ventajas en costo y eficiencia. Brousseau et. al. utilizaron placas de zinc con un gel adhesivo conductor para mantener la conductividad que garantizara la continuidad eléctrica y con ello la protección del acero.

A pesar de haber buenas cualidades en el sistema de protección con rociado térmico, se han encontrado inconvenientes debido a la pérdida de adherencia en la interfase zinc-hormigón, con la consecuente disminución en la eficiencia del flujo de corriente. El parámetro que más afecta a la adherencia es el cambio en la humedad del hormigón inducida por los periodos de secado en condiciones reales.

4.2 PROTECCIÓN CATÓDICA

Mediante una corriente eléctrica aplicada exteriormente, desde unos ánodos situados en el mismo electrolito que la estructura, la corrosión se reduce virtualmente a cero y se puede mantener una superficie metálica en un medio corrosivo, sin sufrir deterioro durante un tiempo indefinido. Por ello, el metal a proteger debe alcanzar un determinado potencial respecto a un electrodo de referencia, denominado Potencial de Protección. A continuación veremos los

fundamentos de la técnica y las dos técnicas más importantes: protección por ánodos de sacrificio y protección por corriente impresa.

4.2.1 FUNDAMENTOS DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA

ASPECTOS TERMODINÁMICOS

Desde el punto de vista termodinámico, la protección catódica se basa en la existencia de un potencial y de una zona de inmunidad en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámica o diagrama potencial - pH, más conocido como diagrama de Pourbaix. Si se considera este diagrama para el caso del hierro (acero) **Figura 31**, se puede observar en él que están perfectamente delimitadas las zonas de corrosión, inmunidad y pasividad. Para poder pasar el hierro a la zona de inmunidad hay que rebajar su potencial a un valor de -0.62 V con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno, que equivale a -0.80 V con respecto al Ag/AgCl. Esta será pues, otra definición de la protección catódica: la densidad de corriente que será necesario aplicar para conseguir rebajar el potencial de la estructura a proteger al valor señalado (-0.80 V).

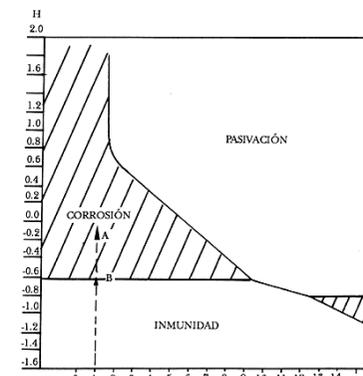


Figura 31. Diagrama potencial-pH para el hierro a 25°C

ASPECTOS CINÉTICOS

Desde un punto de vista cinético, en un sistema cualquiera en el cual tenga lugar el fenómeno de corrosión, existe un balance perfecto entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal. En el diagrama de Evans de la **Figura 32 (a)** se ejemplifica lo anterior representando un diagrama que relaciona la densidad de corriente con el potencial. Por razones de simplicidad en la construcción gráfica, se suelen representar ambos procesos, anódico o de oxidación y catódico o de reducción, en un mismo cuadrante con lo que se obtiene, como se indica en la **Figura 32(b)** el diagrama de Evans, o el de Evans-Tafel si en lugar de utilizar la corriente se emplea el logaritmo de la corriente **Figura 32 (c)**. Polarizando la superficie del metal que se corroe a un valor igual o inferior a E_a **Figura 32** se anula la reacción anódica en el metal, siendo I_{pc} la corriente catódica que tendrá que ser suministrada por el sistema de protección catódica.

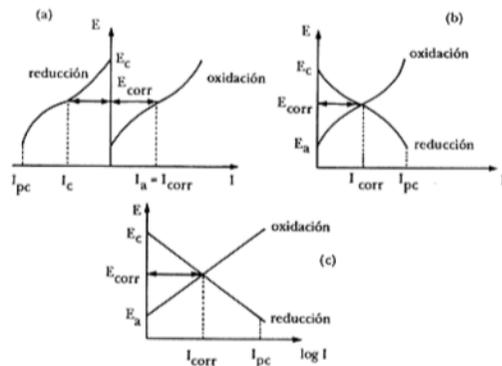


Figura 32. Diagrama de Evans de un sistema en corrosión.(a)(b)(c)

Por lo general, un sistema de protección catódica puede considerarse como una pila o celda galvánica. Teniendo en cuenta una micropila de corrosión cualquiera, como la que se muestra en la **Figura 33 (a)**, o un esquema equivalente de la misma **Figura 33 (b)**, se tiene:

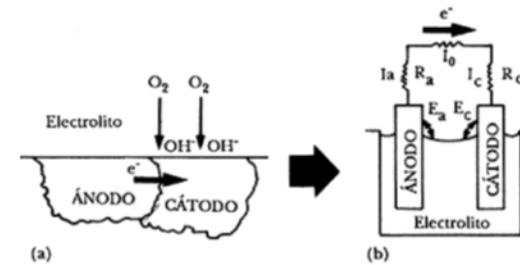


Figura 33. (a) Micropila corrosión. (b) Esquema eléctrico equivalente.

En esta misma figura, E_a es el potencial del ánodo, E_{ec} potencial del cátodo, R_a la resistencia del ánodo y R_{cl} la resistencia del cátodo. Existe siempre una resistencia asociada al ánodo y al cátodo que limita la corriente producida por una pila de corrosión, I_0 , que como se deduce del circuito eléctrico de la **Figura 33 (b)**, debe ser igual a la corriente que circula por ambos electrodos, I_a e I_c , o sea: conocida como la corriente de corrosión de la pila I_{corr} . $I_a = I_c = I_0 = I_{corr}$ Si se introduce en el sistema anterior un tercer electrodo, un ánodo galvánico, designado como P, tendremos una pila con tres electrodos **Figura 34**. Si aplicamos la ley de Kirchoff se obtiene:

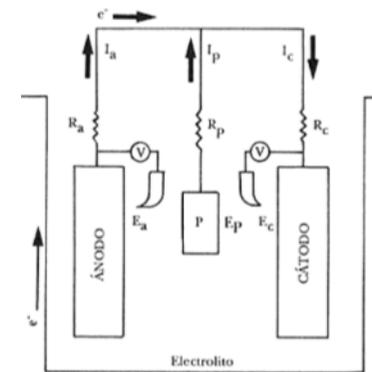


Figura 34. Esquema eléctrico equivalente.

La fuerza electromotriz (fem) entre el ánodo y el cátodo es:

$$E_c - E_a = I_c \cdot R_c + I_a \cdot R_a$$

como

$$I_c = I_a + I_p \quad (54)$$

resulta

$$E_c - E_a = (I_a + I_p)R_c + I_a R_a = I_a R_c + I_p R_c + I_a R_a \quad (55)$$

$$E_c - E_a = I_a(R_c + R_a) + I_p R_c \quad (56)$$

de donde, despejando I_a se tiene lo siguiente:

$$I_a = \frac{(E_c - E_a) - I_p R_c}{R_c + R_a} \quad (57)$$

Por otro lado,

$$I_0 = \frac{(E_c - E_a)}{R_c - R_a} \quad (58)$$

y haciendo

$$K = \frac{R_c}{R_c - R_a} \quad (59)$$

con lo cual se obtiene:

$$I_a = I_0 - K \cdot I_p \quad (60)$$

Haciendo que $K I_p = I_0$, se tiene que $I_a = 0$, o sea la condición de que la corriente de corrosión sea cero, para lo cual se tiene que cumplir que:

$$I_p = \frac{I_0}{K} = I_0 \frac{R_a - R_p}{R_c} \quad (61)$$

Anulando así la corriente de corrosión, se proporciona el sistema de protección.

4.2.2 PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS GALVÁNICOS

Se atribuye al inglés Davy la paternidad del descubrimiento de la protección catódica, ya que en 1824, para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos utilizó, por vez primera, bloques de zinc, con lo que se inició lo que se conoce en la actualidad como protección catódica. La realización de la protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos se lleva a cabo normalmente con tres metales característicos: zinc (Zn), magnesio (Mg), aluminio (Al) y sus aleaciones.

El zinc ha sido siempre el material anódico clásico, y es el pionero en el desarrollo de la protección catódica. Los ánodos de aleaciones de magnesio han sido también utilizados con éxito; principalmente se emplean para la protección de estructuras que requieren de una polarización rápida, o en medios agresivos de resistividad elevada, como los suelos.

El aluminio es un material anódico de gran interés por sus características electroquímicas. Sin embargo, la obtención de aleaciones de aluminio adecuadas para ánodos de sacrificio ha sido más lenta que las de los dos otros metales, que en los últimos años han tenido un gran desarrollo.

Tomando en cuenta la serie electroquímica de los metales, un metal tendrá carácter anódico respecto de otro si se encuentra arriba de él en dicha serie. Así, por ejemplo, el hierro será anódico con relación al cobre y catódico respecto al zinc. El metal que actúa como ánodo se "sacrifica" (se disuelve) en favor del metal que actúa como cátodo; por esto el sistema se conoce como **protección catódica con ánodos de sacrificio**. Lo anterior se ilustra en la **Figura 35**.

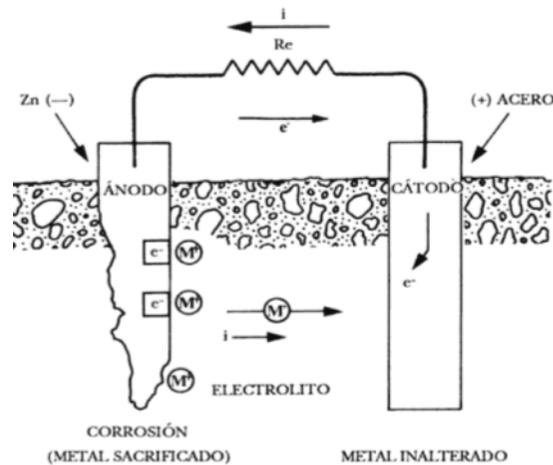


Figura 35. Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio.

Las propiedades que debe reunir un material anódico son las siguientes:

- 1) Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizarla estructura de acero (que es el metal que normalmente se protege) a - 0.80 V. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre - 0.95 V y - 1.7 V.
- 2) Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y debe tener un elevado sobre potencial para la formación de hidrógeno.
- 3) El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperio-hora por kg de material (A·h/kg.) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
- 4) En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
- 5) El metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poderse fundir en diferentes formas y tamaños.

6) El metal deberá tener un coste razonable, de modo que en conjunción con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un coste bajo por amperio-año.

4.2.3 PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA

El sistema de protección catódica con corriente impresa se llevó a cabo aproximadamente cien años después que el de ánodos galvánicos. En este sistema de protección catódica se utiliza la corriente suministrada por una fuente continua para imprimir la corriente necesaria para la protección de una estructura.

Este procedimiento consiste en unir eléctricamente la estructura que se trata de proteger con el polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua (pura o rectificada) y el positivo con un electrodo auxiliar que cierra el circuito. Los electrodos auxiliares se hacen de chatarra de hierro, aleación de ferrosilicio, grafito, titanio platinado, etc. Es completamente indispensable la existencia del electrolito (medio agresivo) que completa el conjunto para que se realice el proceso electrolítico. Este sistema de protección catódica tiene la característica de que utiliza como ánodo dispersor de la corriente (electrodo auxiliar) materiales metálicos que en mayor o menor grado se consumen con el paso de la corriente. Sin embargo, el intercambio necesario de corriente con el electrolito tiene lugar a través de reacciones electroquímicas, las cuales dependen tanto del material anódico, como del ambiente que rodea al mismo e incluso de la densidad de corriente que éste suministra.

4.3 PROTECCIÓN ANÓDICA

4.3.1 INTRODUCCIÓN

La protección anódica es, junto con la catódica, una técnica electroquímica usada en la prevención de la corrosión de metales expuestos a un medio corrosivo líquido. Su uso es de pequeña importancia en comparación con la protección catódica. Su

principal aplicación es la protección de aceros y titanio expuestos a medios ácidos agresivos.

Aunque parece que las primeras informaciones sobre el fenómeno datan de mediados del siglo XVIII, los primeros experimentos publicados se deben a Schönbein, casi un siglo después, en 1836. Concretamente, describió cómo el hierro sufre ataque violento en contacto con HNO₃ diluido y, sin embargo, sumergido en HNO₃ concentrado no se produce ataque, o éste ocurre con muy pequeña intensidad. Más tarde Faraday comprobó que una pila formada por platino y hierro en HNO₃ concentrado prácticamente no producía corriente, lo que significa que en este medio el hierro se comporta como si fuera un metal noble. La protección anódica apareció en la década de los 50 a nivel industrial, pero no fue económicamente rentable hasta los 70. Su comercialización fue debida a los estudios de la Continental Oil Company orientados a la protección anódica para el control de la corrosión en equipos de planta.

4.3.2 FUNDAMENTOS

La *pasividad* es la propiedad que presentan algunos metales y aleaciones de permanecer prácticamente inmunes a la corrosión en determinados medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y por tanto disolverse.

La protección anódica es un procedimiento para controlar y limitar la corrosión metálica, que se basa en la característica acabada de mencionar de la pasividad, forzando al desarrollo de películas de pasivación sobre la superficie del material a proteger, para separarlo del medio agresivo, mediante el paso de una corriente anódica suficiente para mantenerlo en la zona de pasividad.

Un metal o aleación se considera pasivable si al incrementar el potencial de corrosión hacia valores más nobles (condiciones más oxidantes) la velocidad de

disolución en un medio agresivo determinado es menor que la registrada a potenciales inferiores. Esta definición podría generalizarse en el sentido de que un material metálico se considera pasivable cuando al aumentar la concentración de un agente oxidante la velocidad de corrosión es inferior a la registrada a concentraciones más bajas de oxidante. Esta propiedad de algunos metales y aleaciones es de la máxima importancia, pues permite el empleo de metales activos de precio más o menos moderado como el aluminio o el cromo en medios de alta agresividad, en los que se comportan como si fueran metales nobles.

4.3.3 MECANISMOS DE PASIVACIÓN

El fenómeno de la pasivación en los metales puede producirse por dos causas:

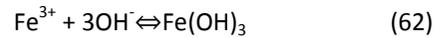
- a) la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta: adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla el metal del medio.
- b) La presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, absorbidas sobre la superficie metálica. Este caso es bastante menos común.

A continuación se describe el mecanismo dedicando atención al que se basa en la formación de la película de óxido.

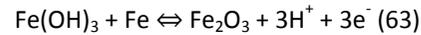
En muchos casos se sabe que inicialmente se forman pequeños núcleos del producto oxidado pasivante que crecen extendiéndose posteriormente a lo largo de toda la superficie.

En otros, como ocurre para el caso de las aleaciones de mayor interés tecnológico, como los aceros inoxidable, el proceso transcurre a través de la formación de una monocapa de óxido que se genera simultáneamente a lo largo de toda la superficie expuesta. El mecanismo químico para el caso del hierro puede ser el siguiente:

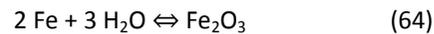
-Si existen cationes metálicos en el electrólito provenientes de la reacción anódica y en presencia de OH⁻ provenientes de la reacción de reducción catódica de O₂:



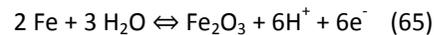
posteriormente:



-Si inicialmente no existen cationes metálicos en solución, es decir, si se forma el óxido antes de que comience la reacción electroquímica de corrosión éste se puede producir por reacción química entre el metal y el oxígeno absorbido sobre su superficie:



o bien mediante la reacción:



Estas reacciones requieren para poder llevarse a cabo condiciones oxidantes – casos (62)(63) (65) – o bien presencia de oxígeno absorbido (64) y además, en muchos casos, las reacciones dependen del nivel de acidez del medio. Se requieren por tanto condiciones electroquímicas adecuadas en cuanto a pH y potencial para que la película pueda formarse.

4.3.4 CURVAS DE PASIVACIÓN

La curva de polarización anódica de cada metal y aleación no es siempre la misma, si no que se ve influenciada por las condiciones del medio ambiente: temperatura, naturaleza y concentración del electrolito, velocidad del mismo, presencia y concentración de ciertos iones específicos, etc. Por tanto, los parámetros críticos de la transición actividad-pasividad pueden cambiar según sean las condiciones del medio. La **Figura 36**. muestra la tendencia general de los cambios que se observan en el trazado de la curva de pasivación para un material determinado cuando

aumenta la concentración de H^+ , de Cl^- o la temperatura. A continuación se analizan los efectos de cada uno de ellos sobre la curva de polarización anódica.

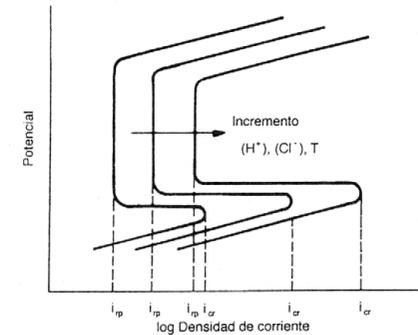


Figura 36. Modificaciones en la curva de pasivación al cambiar las concentraciones de protones, cloruros o la temperatura de operación.

-Influencia de la temperatura

Como se puede observar en la **Figura 36**. un aumento de la temperatura provoca un desplazamiento hacia la izquierda de la curva de polarización anódica y una reducción de la misma. De acuerdo con ello se puede concluir que:

- Se produce un aumento de la intensidad o densidad de corriente crítica de pasivación (i_c), lo que significa que se pueden producir aumentos en la velocidad de corrosión cuando se trabaja en la zona activa.
- Aumenta el potencial de pasivación y disminuye el de transpasivación, es decir, disminuye el intervalo de potenciales para los cuales la capa pasiva es estable y por tanto el número de medios agresivos en los que el material puede operar con garantía.

c) Aumenta la densidad de corriente de pasivación (i_p), es decir, que la velocidad de corrosión generalizada del material, cuando éste opera en condiciones idóneas, o sea, con capa pasiva estable, aumentará.

-Influencia del anión Cl^-

La presencia de iones cloruro en el medio modifica la curva de pasivación de la misma manera que la temperatura, como puede observarse en la **Figura 36**. Un aumento en la concentración de aniones cloruros provoca un aumento de la densidad de corriente crítica de pasivación, una disminución del intervalo de potenciales para los cuales la capa pasiva es estable, por tanto el número de medios en los que el material puede operar con garantía, y un aumento de la velocidad de corrosión generalizada del material.

Es importante destacar que la presencia del anión Cl^- además de producir aumentos en la corrosión generalizada puede provocar roturas locales de la película pasiva y, como consecuencia de ello, fenómenos de ataque localizado (corrosión por picadura).

-Influencia del nivel de acidez

Al aumentar la concentración de protones en el medio, la curva de pasivación y los parámetros críticos de la transición actividad-pasividad se modifican de igual forma que en los dos casos anteriores.

Con respecto a la influencia del nivel de acidez (concentración de H^+) independientemente del aumento de i_p al aumentar su concentración, resulta ilustrativo ver el efecto de la sobretensión para la descarga de hidrógeno en la estabilidad de la capa pasiva, puesto que, en fenómenos de corrosión con reacción catódica de reducción de H^+ , el potencial de corrosión al que trabaja la aleación depende de la sobretensión para la descarga de hidrógeno. Como se muestra en la **Figura 37**, el material metálico permanecía pasivo en contacto con un medio ácido si las regiones catódicas sobre las que se descarga el hidrógeno presentan baja

sobretensión de hidrógeno, la capa sería inestable si la sobretensión es intermedia y se mantendría activo si la sobretensión es alta.

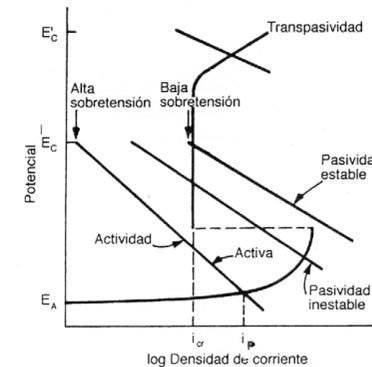


Figura 37. Diagrama de polarización de Evans para un material metálico pasivable que trabaja en medio ácido en función de la sobretensión

4.4 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

4.4.1 INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS BÁSICOS

Entre las posibles medidas de protección que modifican el medio, una solución posible es la adición al mismo de algún producto que reduzca la velocidad de corrosión. Se denomina *inhibidor* a cualquier constituyente de una fase cuya presencia no es esencial para que suceda un proceso electroquímico, pero que produce un retardo del mismo, al modificar el estado superficial del material metálico. En cierto sentido, un inhibidor puede considerarse como lo opuesto a un catalizador.

Los inhibidores de corrosión constituyen uno de los métodos más eficaces y económicos para la protección de los metales frente al ataque del medio agresivo en el que se utilizan y también de los más empleados, según revelan los datos de una encuesta sobre un colectivo de industrias químicas españolas, casi un 40% de

las cuales manifestó utilizar inhibidores para la protección de sus instalaciones, lo que los convierte en el tercero de los métodos de protección por su difusión, después de las pinturas y las aleaciones resistentes a la corrosión.

No obstante, la adición de inhibidores al medio es un recurso limitado. Hay que advertir que por lo general, no se puede modificar el medio de ataque en la industria por venir impuesto por el proceso de que se trate y en la naturaleza (atmósfera, agua de mar, terrenos) porque se presenta en cantidades ilimitadas.

4.4.2 MODO DE ACTUACIÓN

Se acepta, generalmente, que el efecto beneficioso de un inhibidor es el resultado de una de las formas de actuación siguientes:

a) Adsorción de una película delgada, muchas veces monomolecular, sobre la superficie del material metálico sujeto a corrosión. Pueden presentarse tres casos:

- Si la capa es monomolecular, como la formada por las aminas o compuestos disociados que se adsorben en forma iónica, se denominan *inhibidores de interfase*, que pueden ser, a su vez, anódicos o catódicos.

- Si la capa se desarrolla en espesor para formar una capa polimolecular o un compuesto, se les llama *inhibidores de membrana*, como los formados por capas de conversión superficial.

- Si la reacción se produce no en la superficie, sino en la doble capa de difusión, se les llama de *capa difusa*, caso del Ca(OH)_2 insoluble, que precipita formando una capa protectora.

b) Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que resulta inapreciable, conocidos como *inhibidores pasivantes*, que

resultan muy eficaces. Estos inhibidores son de tipo anódico y se aplican exclusivamente para facilitar la pasividad de los metales pasivables.

c) Modificación de las características corrosivas del medio, a través de la eliminación o desactivación del constituyente agresivo del mismo: neutralizantes en medios ácidos. Se denominan *captadores de oxígeno*.

Dado el carácter electroquímico de los fenómenos de corrosión que se desarrollan a temperatura ambiente y moderada, estas formas de actuación de los inhibidores se traducen en impedimentos a la realización de los procesos parciales, anódicos o catódicos del proceso global de corrosión. Como ambas reacciones tienen lugar en cantidades equivalentes, la limitación de una de ellas se refleja, en igual magnitud, en el ataque.

A continuación se explica brevemente el mecanismo de actuación de algunos tipos de inhibidores:

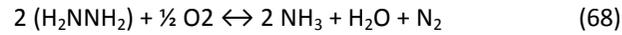
- Las sustancias que suelen emplearse como *inhibidores catódicos* son la morfolina, la ciclohexilamina y el amoníaco. El mecanismo de actuación de estos productos tiene lugar de acuerdo con la ecuación general:



en la que N representa un radical o protón. El resultado es la aparición de bases débiles que no llegan a provocar altas concentraciones de OH^- y que, por tanto, no crean ningún tipo de problemas.

- Los *captadores de oxígeno* se utilizan mucho como complementos de una desaireación térmica o mecánica, también en las instalaciones generadoras de vapor, donde se intenta eliminar la corrosión a través de la anulación del proceso parcial catódico. El mecanismo de actuación de estas sustancias se basa en una simple reacción química con el oxígeno, de forma que éste pase a formar parte de un producto no corrosivo, o se convierta en agua.

Los inhibidores más comunes de este tipo son la hidracina y los sulfitos, que actúan de acuerdo con las reacciones:



- Existen inhibidores que frenan simultáneamente las semirreacciones anódica y catódica; se les denomina *inhibidores mixtos*, para diferenciarlos de los anódicos o catódicos que sólo actúan sobre la oxidación del metal o la reducción de algún constituyente del medio, respectivamente. En la **Figura 38**, se aprecia gráficamente este fenómeno.

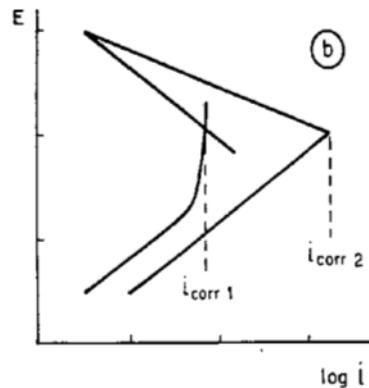


Figura 38. Efecto de la adición de un inhibidor mixto sobre la semirreacción anódica y catódica. El valor de la intensidad de corrosión pasa de i_{corr2} a i_{corr1} .

- Finalmente existen otros inhibidores que incrementan la resistencia óhmica del sistema electrolítico, controlando eléctricamente el desarrollo de uno o ambos procesos parciales. Se dice entonces que el fenómeno de corrosión está bajo control óhmico o de resistencia.

El efecto común de cualquier tipo de inhibidor es la reducción de la intensidad de corrosión, es decir, de la actividad de las pilas locales responsables del ataque.

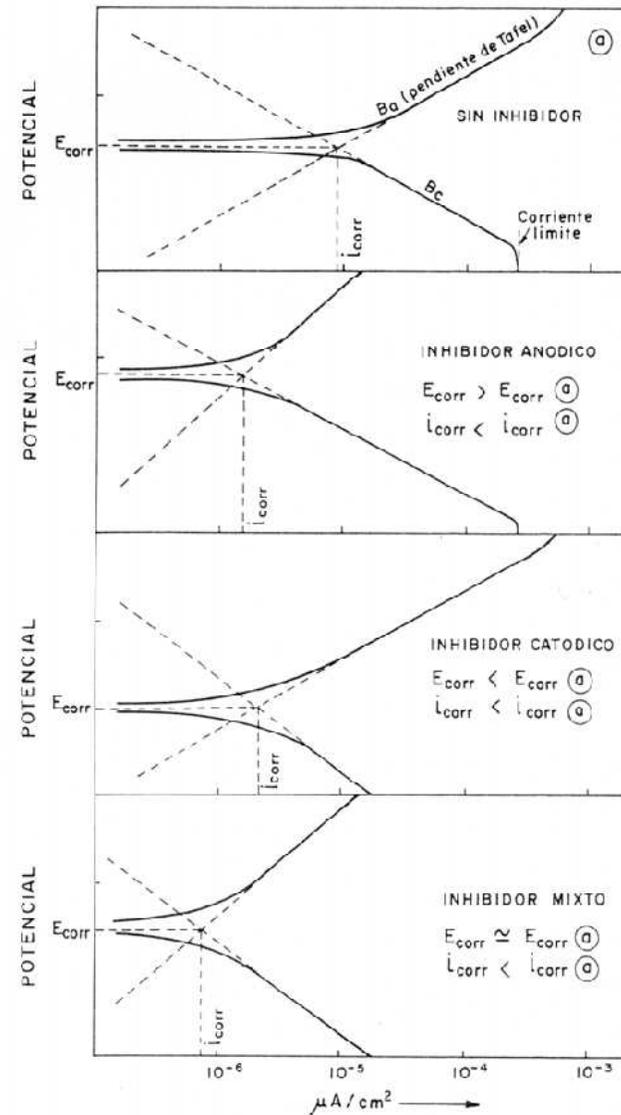


Figura 39. Principales modificaciones producidas por los distintos tipos de inhibidores en las curvas de polarización.

4.4.3 CLASIFICACIÓN

La inhibición puede aplicarse a cualquier sistema que sufre corrosión. Existe un gran número de sustancias capaces de actuar como inhibidores. Los inhibidores solían ser sustancias químicas naturales, luego comenzaron a emplearse distintos productos químicos y, más recientemente, al comprobar que varios grupos funcionales de la química orgánica poseían propiedades inhibitorias, se descubrió una fuente inagotable de inhibidores potenciales.

Clasificación	Tipo de inhibidor
<i>Por su composición</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Aniones inorgánicos: CrO_4^{2-}, NO_2^-, $(\text{PO}_3)_x^{3-}$. - Cationes inorgánicos: Sb^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}. - Moléculas inorgánicas: Na_2SO_3, FeSO_4. - Moléculas orgánicas: aminas, alcoholes acetilénicos, mercaptanos, benzotriazol, etc.
<i>Por su mecanismo</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Inhibidores de interfase. - Inhibidores de membrana. - Inhibidores de capa difusa. - Inhibidores pasivantes. - Neutralizadores. - Captadores de oxígeno <p>* (muchos incluyen aquí a los anódicos, catódicos y mixtos)</p>
<i>Por su aplicación</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Inhibidores de decapado. - Inhibidores de fase vapor - Inhibidores en soluciones alcalinas. - Inhibidores para soluciones de cloruros. - Inhibidores para agua de calderas - Inhibidores para agua potable. - Inhibidores para anticongelantes. - Inhibidores para pinturas. - Inhibidores para productos petrolíferos. - Inhibidores para hormigón armado, etc.
<i>Por el proceso parcial que interfieren</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Inhibidores anódicos. - Inhibidores catódicos. - Inhibidores mixtos.

Tabla 7. Diferentes clasificaciones de los inhibidores de corrosión.

Otro aspecto distinto es que la inhibición resulte rentable y, de hecho, en la práctica, han evidenciado su utilidad y difundido su uso un número limitado de inhibidores. Número, no obstante, lo suficientemente grande como para que sea conveniente sistematizarlos clasificándolos.

Dado el gran número de inhibidores, resulta imposible hablar de todos ellos, por este motivo, en la **Tabla 8**, se dividen los inhibidores más importantes en cinco clases o tipos y se intenta condensar sus características fundamentales, enumerando los inhibidores más populares dentro de cada tipo y las aplicaciones más interesantes de los mismos.

TIPO DE INHIBIDOR	CARACTERÍSTICAS	APLICACIONES
<i>Inhibidores pasivantes</i>	Son los más eficaces de todos, pues desarrollan capas pasivantes que detienen el ataque en muchos casos. Se cree que su acción se debe a la formación de una capa de óxido. En ocasiones parece probable que la protección resulte de un efecto combinado de la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica y el desarrollo de capas de óxido sobre la misma. Hay que distinguir los aniones oxidantes como cromatos, nitritos y nitratos capaces de pasivar el acero por sí solos.	Son útiles para pasivar el acero en cualquier solución acuosa excepto, las que contienen sustancias fácilmente oxidables.
<i>Inhibidores catódicos</i>	Reducen el ataque porque polarizan el proceso parcial catódico, bien porque impiden la recombinación de hidrógeno atómico a molecular como los compuestos As, Bi y Sb empleados en baños de decapado, bien porque precipitan en las áreas catódicas como los carbonatos de Ca o porque captan el oxígeno preciso para el proceso catódico en soluciones neutras o alcalinas, como la hidracina.	En ácidos fuertes como las soluciones de decapado (Sb_2O_3 , SbCl_3), en generadores de vapor (hidracina, sulfito sódico), en aguas potables y de refrigeración como las sales de Zn o el $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
<i>Inhibidores orgánicos</i>	Constituyen una fuente inagotable de inhibidores que, no puede clasificarse en catódicos o anódicos. Su efecto deriva de la adsorción sobre la superficie metálica. La eficacia suele depender de la longitud de la cadena, pero no obedece siempre a las mismas leyes, por ejemplo, las aminas aumentan su poder a medida que aumenta su longitud, mientras que en los mercaptanos alifáticos primarios, ocurre lo contrario. Sin embargo, la efectividad de los inhibidores orgánicos aumenta con el número de grupos funcionales capaces de adsorberse al metal.	Aminas fúngicas para proteger las líneas de vapor de las centrales eléctricas. Nitro clorobenceno, hexametilentetramina, ácido sulfónico... empleados en la inhibición de Al y sus aleaciones. Monoelanolamina utilizada para absorber H_2S y otros gases ácidos componentes del gas natural.

Inhibidores inductores de precipitado	Son inhibidores mixtos que interfieren los procesos parciales anódico y catódico; los más conocidos de esta clase son los fosfatos y los silicatos. No suelen conferir un grado de protección tan alto como los inhibidores pasivantes (cromatoso, nitritos), pero suelen ser muy útiles en situaciones en que se requieren inhibidores exentos de toxicidad. Suelen ser más efectivos en aguas en movimiento que en sistemas estacionarios.	Silicatos, fosfatos y polifosfatos empleados bien solos o en combinación de inhibidores en sistemas de aguas potables o en circuitos de refrigeración.
Inhibidores en fase vapor	Son compuestos con una volatilidad tal que saturan los espacios cerrados rápidamente, pero lo suficientemente pequeña, al mismo tiempo, para mantener su efecto largo tiempo ante fallos pequeños de hermeticidad. Muchos de ellos atacan a los metales no férreos, por lo que a veces se requieren ensayos previos de los productos comerciales para descartar esta posibilidad.	Mofolina y etilendiamina en los generadores de vapor. Ciclo hexilamina y dicitclohexilamina empleadas en contenedores y depósitos. Aminas volátiles utilizadas para impregnar papeles de embalaje, etc.

Tabla 8 (cont). Características generales y aplicaciones de cada tipo de inhibidor.

En la **Tabla 9** se ofrece una selección de inhibidores de éxito contrastado los medios más utilizados. No obstante, como existen probablemente muchos centenares de sustancias que se han mostrado como eficaces en algún medio corrosivo, es inútil tratar de recoger todos, la tabla ofrece un intento de sistematización, pero, no deben tomarse sus indicaciones como infalibles, ni prescindir de los ensayos apropiados a cada sistema particular.

Sistema	Inhibidor	Metal protegido	Concentración
Agua potable	Ca(HCO ₃) ₂ Polifosfatos Ca(OH) ₂ Na ₂ SiO ₃	Acero, fundición... Fe, Zn, Cu y Al Fe, Zn y Cu Fe, Zn y Cu	10 ppm 5-10 ppm hasta pH = 8 10-20 ppm
Circuitos de refrigeración	Ca(HCO ₃) ₂ Na ₂ CrO ₄ NaNO ₂ NaH ₂ PO ₄ Morfolina Cromato + polifosfato Cromato + cinc Cromato + polifosfato + cinc	Acero, fundición, ... Fe, Zn y Cu Fe Fe Fe Fe, Cu, Al y Zn Fe, Cu, Al y Zn Fe, Cu, Al y Zn	10 ppm 0.1% 0.05% 1% 0.2% 50-75 ppm. Relación 1/1 5-10 ppm + 5-10 ppm 10-25 ppm. Relación 1/2/2
Calderas	NaH ₂ PO ₄ Polifosfatos Morfolina Hidrazina o Na ₂ SO ₃ Amoníaco Octodecilamina Cromatos tamponados	Fe, Zn, Cu Fe, Zn, Cu Fe Fe Fe Fe	10 ppm 10 ppm variable variable variable variable 150-200 ppm
Salmueras	Ca(HCO ₃) ₂ Na ₂ CrO ₄ Benzoato sódico NaNO ₂	Fe, Cu y Zn Fe, Cu y Zn Fe Fe	10 ppm 0.1% 0.5% (NaCl-5%)
Salmueras de los crudos petrolíferos	Na ₂ SiO ₃ Na ₂ SO ₃ (o SO ₂) Aminas cuaternarias Imidazolina Acetato de rosinamina Acetato de cocoamina Formaldehído	Fe Fe Fe Fe Fe Fe	0.01% captador de O ₂ (O ₂ · 9) ppm 10-25 ppm 10-25 ppm 5-25 ppm 5-15 ppm 50-100 ppm
Agua de mar	Na ₂ SiO ₃ NaNO ₂ Ca(HCO ₃) ₂ NaH ₂ PO ₄ + NaNO ₂	Zn Fe Todos Fe	10 ppm 0.5% dependiente del pH 10 ppm + 0.5%
Refrigerantes de máquinas	Na ₂ CrO ₄ NaNO ₂ Borax	Fe, Pb, Cu, Zn Fe Fe	0.1-1% 0.1-1% 1%

Tabla 9. Inhibidores utilizados en diversos sistemas metal/medio.

4.4.4 PROBLEMAS RELATIVOS AL EMPLEO DE LOS INHIBIDORES

Limitaciones técnico-económicas

-*Volumen de medio a tratar:* Sólo se recurre a los inhibidores cuando resultan rentables, lo que limita por lo general su utilización a recintos gaseosos cerrados o a fluidos que se recirculan, pues, en atmósfera abierta, o en instalaciones por las que el fluido pasa sólo una vez, suelen resultar excesivamente caros.

-*Compatibilidad con el proceso técnico:* Debe garantizarse, además, que no existe incompatibilidad del inhibidor con el producto y que el empleo de aquél no introduce dificultades en el proceso técnico. Por ejemplo, el requisito de que los inhibidores tengan grupos funcionales fuertemente polares, para asegurar su adsorción sobre las superficies a proteger, les confiere un cierto grado de actividad superficial, pudiendo comportarse, con frecuencia, como jabones o detergentes y generar espumas, emulsiones o lodos por desprendimiento de suciedades o óxidos. Como consecuencia, para evitar estos problemas, es a menudo deseable complementar el inhibidor con agentes antiespumantes, antiemulgentes, dispersantes o germicidas, entre otros. No obstante, en ciertos medios, como los baños de decapado, es frecuente que el inhibidor esté compuesto por una sola sustancia, pero en muchos otros está constituido por mezclas más o menos complejas, a las que se llega por vía empírica, lo que explica que muchos de ellos estén protegidos por patentes.

-*Compatibilidad con otros materiales:* En ciertos casos, una sustancia puede inhibir el ataque de un metal y acelerar el de otro, como sucede, por ejemplo, con algunas aminas que protegen eficazmente al acero y atacan severamente a las aleaciones de cobre. Otras veces el inhibidor puede producir, por reacción con el sistema, algún producto dañino, como ocurre en la reducción de los nitratos para formar amoníaco, que causa corrosión bajo tensiones en el cobre y los latones. La única forma de evitar estos problemas pasa por el perfecto conocimiento de todos los componentes metálicos del sistema y de las características del inhibidor, teniendo

Sistema	Inhibidor	Metal protegido	Concentración
Glicol/agua	Borax + mercaptobenzotiazol	Todos	1% + 0.1%
H ₂ SO ₄	Fenilacridina	Fe	0.5%
Ácidos, HCl	Etilanilina	Fe	0.5%
	Mercaptobenzotiazol	Fe	1%
	Piridina + fenilhidrazina	Fe	0.5% + 0.5%
	Rosinamina + óxido de etileno	Fe	0.2%
H ₃ PO ₄ y la mayoría de los ácidos	NaI	Fe	200 ppm
	Tiourea	Fe	1%
	Aceite de ricino sulfonado	Fe	0.5-1%
	As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , y Cl ₃ Sb	Fe	0.5%
	Na ₃ AsO ₄	Fe	0.5%
	Urotropina	Fe	0.2%
Vapor condensado	Morfolina	Fe	variable
	Amoniaco	Fe	variable
	Etilamina	Fe	variable
	Ciclohexilamina	Fe	variable
Atmósferas confinadas	Carbonato de ciclohexilamina	Fe	30-35 g/m ³
	Nitrito de dicitlohexilamina	Fe	10 g/m ³
	Benzoato de amilamina	Fe	variable
	Nitrito de diisopropilamina	Fe	variable
	Carbonato de metilciclohexilamina	Fe	variable
Inhibidores de las pinturas	ZnCrO ₄ (amarillo)	Fe, Zn, Cu	variable
	CaCrO ₄ (blanco)	Fe, Zn, Cu	variable
	Minio (rojo)	Fe	variable
Humos de combustión con V ₂ O ₅ y Na ₂ SO ₄	Oxidos de Mg, Al, Ba y Ca		Por encima de la relación estequiométrica
	Caolin, jabones de calcio...		En proporción al contaminante
Hormigón armado	NaNO ₂	Fe	2% (depende del contenido de cloruros)
Corrosión seca de aleaciones metálicas	Y, Hf, Ce	Aceros inoxidables Aleaciones Co-Cr-Al	0-1%

Tabla 9 (cont). Inhibidores utilizados en diversos sistemas metal/medio.

siempre presente la no “universalidad” de cualquier inhibidor, es decir, que ninguno de ellos actúa como tal en todas las circunstancias (metal, medio y condiciones) en las que la corrosión pueda tener lugar.

-Evitar la bio-fertilización: Algunos aditivos, como los polifosfatos pueden contribuir a la proliferación de organismos vivos, que pueden impedir la fijación del inhibidor sobre la superficie metálica, dar lugar a fenómenos de aireación diferencial e, incluso, obturar tubos y conducciones. Estos efectos obligan al uso frecuente de germicidas en muchos sistemas, como los circuitos con torres de enfriamiento de agua. Para este fin se recurre a adiciones discontinuas de cloro, clorofenatos, sales de amonio cuaternario, cloraminas y acroleína.

Limitaciones sanitarias y ecológicas

-Ausencia de toxicidad: Naturalmente, más importantes aún son los posibles efectos sobre los organismos superiores, debiendo considerarse la toxicidad de los inhibidores en todos aquellos procesos en que exista riesgo de inhalación o ingestión. Por tanto, se requieren cuidados extremos en las industrias transformadoras de alimentos y los sistemas de distribución de aguas potables, reduciéndose la elección a los polifosfatos y/o los silicatos en concentraciones de hasta 10 ppm o a las mezclas cinc-polifosfatos, con niveles de Zn²⁺ de 5 ppm.

-Restricciones ecológicas: Las disposiciones recientes de carácter ecológico obligan a un tratamiento de las sustancias residuales, con el fin de impedir la contaminación ambiental; esto se aplica, por ejemplo, a los inhibidores más comunes de los circuitos de refrigeración: polifosfatos, cromatos y sales de cinc. Es reconocido que, a causa de su toxicidad, no deben descargarse cromatos en las corrientes de agua. Más recientemente, por diferentes razones, se tiende a limitar también las descargas de polifosfatos, concretamente debido a sus efectos nutrientes sobre ciertos microorganismos. También el cinc resulta nocivo para algunos peces a niveles de 1 mg/l, aunque el límite permitido en las aguas potables es de 5 mg/l.

Debe tenerse en cuenta que el coste de la inhibición se puede incrementar notablemente cuando la legislación impone una instalación de tratamiento de aguas residuales, a causa de la utilización de inhibidores tóxicos **Tabla 10**. Por esta razón existe un gran interés en el desarrollo de inhibidores con la eficacia de los nitritos y cromatos, pero sin su toxicidad.

Tipo de sustancia	No admisible	Admisible con restricciones	Admisible sin restricciones
<i>Inhibidores de corrosión</i>	Cromatos Cinc/cromatos Polifosfatos/cromatos/cinc Polifosfatos/hexacianoferratos Molibdatos/cromatos/cinc Cromatos orgánicos/polifosfatos	Polifosfatos Polifosfatos/cinc Lignosulfatos/cinc Molibdatos/polifosfatos/cinc MET Silicatos/fosfonatos	Silicatos Inyección de ácidos y álcalis para control de la dureza
<i>Estabilizadores de dureza</i>		Polifosfatos Fosfonatos (N-C-P) Esteres fosfóricos (C-O-P) Quelatos Poli(etil)enammina	Lignosulfonatos Bioflavinoides Poliacrilatos Polimetacrilatos
<i>Germicidas</i>	Sulfato de cobre Arsenio de sodio Pentaclorofenolato de sodio Triclorofenol, pentaclorofenol Dicloronaftoquinona	Amonio cuaternario Organo/cinc Cloraminas Acroleína Permanganato potásico	Cloro (1mg/l) Hipocloritos Dióxido de cloro

Tabla 10. Restricciones para la descarga de purgas de los circuitos de refrigeración en los cursos naturales de agua.

4.4.5 MÉTODOS DE ESTUDIO DE LOS INHIBIDORES

El estudio de la inhibición puede afrontarse esencialmente con dos finalidades diferentes:

- el conocimiento de su eficacia protectora
- el estudio de su mecanismo de actuación.

Mientras que los métodos utilizados para el estudio de los mecanismos pueden ser muy variados y función, muchas veces de la imaginación de los investigadores, los métodos utilizados para comprobar la eficacia de los inhibidores son todos los usuales para la evaluación de los fenómenos de corrosión:

- determinación gravimétrica de pérdida de peso
- determinación de i_{corr} : método de intersección, R_p , etc
- cuantificación de picaduras
- curvas de pasivación, etc

En el caso de la corrosión generalizada puede indicarse la eficacia del inhibidor a partir de la expresión siguiente, u otras similares:

$$\text{Eficacia \%} = (V_{corr 0} - V_{corr I}) / V_{corr 0} \cdot 100 \quad (70)$$

Siendo $V_{corr 0}$ y $V_{corr I}$ son las velocidades de corrosión en ausencia y presencia de inhibidor

No son sólo las propiedades del inhibidor las que determinan su eficacia, sino que factores propios del metal, como su estado superficial, su pureza, o su permeabilidad al hidrógeno, y los dependientes del medio, como su pH, concentración en oxígeno disuelto, en iones agresivos, o en especies interferentes, la condicionan. Normalmente los inhibidores pierden rápidamente su eficacia al elevar la temperatura del medio, su contenido en oxígeno disuelto y la concentración salina: mientras que un aumento del pH suele reforzarla. En la **Figura 40.** se muestra esquemáticamente las modificaciones que tienen lugar en las curvas de polarización en función del mecanismo de actuación del inhibidor. El desarrollo de las técnicas instrumentales electroquímicas ha facilitado enormemente la determinación experimental de la eficacia de los inhibidores y supuesto una gran

contribución al progreso de la investigación en el campo de la inhibición, hasta el punto de que, actualmente, los métodos electroquímicos son los más ampliamente utilizados en su estudio.

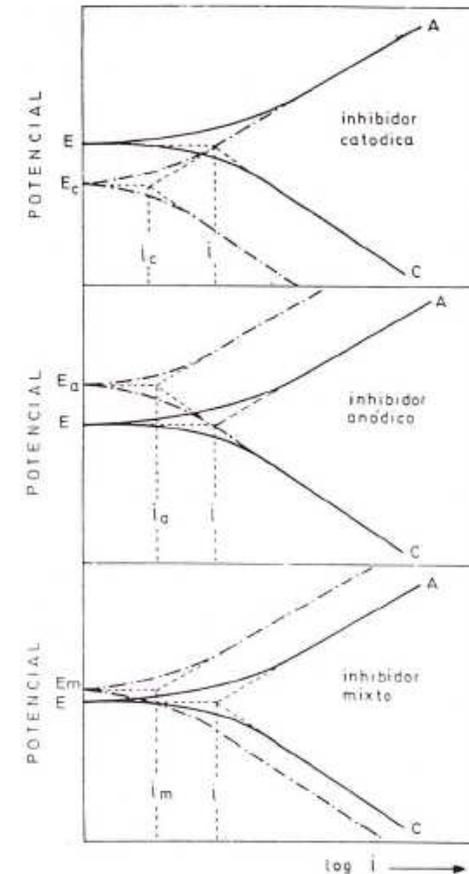


Figura 40. Esquema de las modificaciones introducidas en las curvas de polarización por los inhibidores anódicos, catódicos y mixtos. Las situaciones reales suelen ser más complejas, pues no sólo se desplazan paralelamente las curvas hacia menores intensidades, sino que también cambia, frecuentemente, la pendiente de las mismas.

4.4.6 CRITERIOS DE SELECCIÓN DE INHIBIDORES

La elección de un inhibidor o de una mezcla de inhibidores para resolver un problema de corrosión metálica no es tarea fácil. Es necesario darse cuenta que cada problema de corrosión es un caso particular, que pone en juego ciertos parámetros específicos:

- La naturaleza del metal.
- La naturaleza del medio corrosivo.
- El entorno del metal, por ejemplo, los materiales diversos constitutivos del circuito.
- Las condiciones económicas: costo de la corrosión comparado con el costo de una protección eventual.

A continuación se verán los dos primeros parámetros, ya que los otros dos no pueden ser analizados más que sobre ejemplos precisos.

Naturaleza del metal

Si recordamos que el mecanismo de inhibición de un metal pone en juego las fuerzas de unión metal-inhibidor, o incluso procede por formación de compuestos definidos entre el inhibidor y ciertos iones metálicos, es evidente que la eficacia de un inhibidor dado varía en función de la naturaleza del metal.

La mayor parte de los estudios sobre la inhibición se han realizado a partir de los metales féreos, lo que es completamente comprensible. No quita, por ello, que otros metales, en un momento determinado, tengan que ser protegidos. Es necesario admitir que salvo el caso del cobre, y en menor grado el del aluminio, pocos estudios han sido consagrados a los metales no féreos. Estos metales presentan, de hecho, pocos problemas de corrosión (salvo el caso de pares galvánicos), pero será necesario asegurarse siempre que la adición de inhibidores

no les es perjudicial. Es muy peligroso, por ejemplo, utilizar aminas para la protección del acero si hay cobre presente, porque la formación de complejos entre el cobre y ciertas aminas provoca el ataque acelerado de este metal.

Igualmente el estado de la superficie del metal puede tener influencia sobre la eficacia de un inhibidor. Se sabe, por ejemplo, que la mezcla de cromato de sodio más sales de zinc, es ineficaz si la superficie está ya con herrumbre. Las dos sales tienen muchas dificultades para actuar sobre la superficie metálica.

Naturaleza de la solución

Influencia del pH

El pH de la solución puede actuar de dos formas sobre el comportamiento de un inhibidor con relación a un metal:

-Modificando la reactividad del inhibidor con relación a la superficie. De este modo, ciertos colorantes del tipo de los derivados azoicos (rojo de metilo) son inhibidores de la corrosión de aleaciones de aluminio en solución de cloruro de sodio 3% de pH inferiores a 5, mientras que no tienen efecto a pH superiores a 5. La eficiencia es debida a la formación de quelatos entre los iones Al^{3+} y el colorante, quelatos desplazados con beneficio de $Al(OH)_3$, cuando la basicidad aumenta.

-Modificando el estado de la superficie del metal. De este modo, los cromatos no son inhibidores de la corrosión de aceros no aleados más que en el caso de que el pH de la solución sea superior a 3. En efecto, sabemos que estos compuestos actúan completando la capa de óxido presente en la superficie del acero. Esta capa de óxido no existe a pH demasiado ácidos y el inhibidor ya no es eficaz. Por el contrario, los cromatos pueden utilizarse en medio ácido si una capa de óxidos existe sobre el metal en estas condiciones, como es el caso del titanio, o de los aceros inoxidable (a condición de que el potencial de óxido-reducción del inhibidor no corresponda a una zona de actividad del metal pasivable).

Influencia del contenido de oxígeno

La eficacia de un inhibidor puede variar en función de la concentración de oxígeno de la solución. A continuación se citan algunos ejemplos:

-El fosfato disódico protege el hierro en una solución neutra por formación de fosfato de hierro (III) insoluble. En ausencia de oxígeno de la solución, el fosfato de hierro(II) que se forma es soluble, y el compuesto deja de ser inhibidor.

-El benzoato de sodio no es inhibidor del acero dulce en solución diluida de NaCl más que en caso de que la concentración de oxígeno en la solución sea suficiente. Se ha demostrado que el benzoato actúa adsorbiéndose por intermedio del anión $C_6H_5COO^-$, y esta adsorción es función de la carga eléctrica de la superficie metálica, que depende de la concentración del oxígeno.

Influencia de la temperatura

Con frecuencia los estudios concernientes a los inhibidores de corrosión se realizan a temperatura ordinaria. Una evaluación de temperatura provoca, en general, una disminución de la eficacia inhibidora, por varias razones:

- Aumento de la velocidad de los inhibidores.
- Desadsorción parcial de los inhibidores.
- Posibilidad de descomposición de los inhibidores.

Entre tanto, la solubilidad del oxígeno disminuye cuando la temperatura aumenta, lo que entraña generalmente una disminución de la velocidad de corrosión, y una limitación de los efectos precedentes. Globalmente, el resultado es, a pesar de todo, un aumento de la intensidad de corrosión en presencia de un inhibidor.

Deben considerarse además otros factores ligados a la solución como velocidad de circulación del electrólito y la relación superficie metálica-volumen de la solución, etc.

CAPÍTULO 5: ANÁLISIS EXPERIMENTAL

5.1 INSTRUMENTACIÓN

Los ensayos se realizaron en dos laboratorios, manteniendo las mismas condiciones en ambos lugares, inicialmente en el laboratorio de la UPV y más tarde en el edificio de nanotecnología de AIDICO.

Los instrumentos para la realización de la voltametría cíclica o RDE, son los siguientes:

- Agitador
- Balanza
- Celda Termostatada
- Computadora
- Hojas de lija
- Matraz aforado
- pH-metro
- Potenciostato
- Productos químicos
- Pulidora
- Vaso de precipitados

5.2 ESPECIES - ELECTRODOS - INHIBIDORES

5.2.1 CLORUROS

Los **cloruros** son compuestos que llevan un átomo de cloro en estado de oxidación formal -1. Por lo tanto corresponden al estado de oxidación más bajo de este elemento ya que tiene completado la capa de valencia con ocho electrones se nota como anión Cl^- .

Son bastante solubles en agua. En presencia de oxidantes fuertes (permanganato, agua oxigenada, hipoclorito, etc.) los cloruros pueden ser oxidados a cloro elemental. Esta oxidación se puede llevar también a cabo por electrólisis. De hecho la electrólisis del cloruro sódico (NaCl) en disolución es el método más empleado para obtener este elemento además de hidróxido de sodio. El cloruro más conocido es la sal marina que está presente en el agua marina con una concentración del aproximadamente 3-3,5%.

Si la concentración de oxígeno, agua o cloruro difiere en diferentes ubicaciones a lo largo de una barra de acero o de un sistema de acero conectado eléctricamente se puede inducir corrosión. Otros factores que pueden inducir corrosión incluyen el acoplamiento de diferentes metales (corrosión galvánica) y la presencia de corrientes vagabundas



Figura 41. Cristal de cloruro sódico

5.2.2 SULFATOS

Los **sulfatos** son las sales o los ésteres del ácido sulfúrico. Contienen como unidad común un átomo de azufre en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno. Las sales de sulfato contienen el anión SO_4^{2-} .



Figura 42. Muestra de sulfato de sodio en laboratorio

Los sulfatos inorgánicos son las sales del ácido sulfúrico. En la naturaleza se encuentran en forma de yeso, o aljez, (sulfato de calcio dihidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), baritina (sulfato de bario) o sulfato de sodio (Na_2SO_4). Por oxidación se forma de los sulfuros de muchos elementos cuando estos entren en contacto con el oxígeno del aire

Si en una superficie expuesta al aire se produce evaporación, los iones sulfato se pueden concentrar cerca de dicha cara y aumentar el potencial de deterioro. Algunas veces se encuentran en el suelo y otras disueltos en el agua adyacente a las estructuras de hormigón. También puede haber iones sulfato en los materiales que contienen desechos industriales, como las escorias obtenidas del procesamiento de hierro, cenizas y aguas subterráneas que contienen estos materiales. Además del agua de mar y los suelos costeros embebidos en agua de mar.

5.2.4 INHIBIDORES

Inhibidores de corrosión inorgánicos. Son sales que forman una película protectora, neutralizando las sales disueltas en el agua e impidiendo su incrustación. Se suele utilizar sal de molibdeno mezclada con nitritos o fosfatos. Otra característica a destacar es que dichos inhibidores en su gran mayoría son tóxicos.

Inhibidores de corrosión orgánicos. Son compuestos del grupo de los ácidos carboxílicos, que, combinados con sales orgánicas inhiben la migración iónica no permitiendo que se traslade al metal.

Aplicando la medida adecuada podemos retrasar la corrosión natural de los metales, aunque debemos recordar que si existe un desgaste acelerado, debemos encontrar primero la causa para poder actuar con mayor eficiencia.

5.2.3 ELECTRODOS

El **electrodo de trabajo** será en nuestro caso la armadura de acero corrugado del tipo 500sd hipoeutectoide con un 0,22% de carbono y estará envuelto en material polimérico aislante para que solo quede expuesta una superficie controlada, que hará las veces de ánodo ya que estamos estudiando su proceso de oxidación.

El electrodo de platino funciona como **electrodo auxiliar** o contra electrodo, funciona como cátodo siempre que el electrodo de trabajo está funcionando como un ánodo.

En nuestra celda de tres electrodos, el contra electrodo es usado sólo para hacer la conexión con el electrolito para que una corriente pueda ser aplicada al electrodo en curso. El electrodo auxiliar esta hecho de un material inerte, como un metal noble o grafito. Tiene un área de superficie mucho mayor que la del electrodo de trabajo para asegurar que la semireacción que se produce en el electrodo auxiliar se produzca lo suficientemente rápido como para no limitar el proceso.

El potencial del electrodo auxiliar normalmente no se mide y se ajusta a fin de equilibrar la reacción que se produce en el electrodo de trabajo. Esta configuración permite que el potencial del electrodo de trabajo se mida frente al electrodo de referencia, sin comprometer la estabilidad de este mediante el paso de corriente a través de él.

El electrodo auxiliar puede está aislado del electrodo de trabajo utilizando una frita de vidrio. Este aislamiento evita que cualquier subproductos generados en el electrodo auxiliar contaminen la solución del ensayo principal.

El electrodo de calomelanos o electrodo saturado de calomelanos es un **electrodo de referencia** basado en la reacción entre mercurio y cloruro de mercurio (I). La fase acuosa en contacto con el mercurio y el cloruro de mercurio (I), Hg_2Cl_2 , "calomelanos", es una disolución saturada de cloruro de potasio en agua. El electrodo está normalmente conectado por medio de una porcelana porosa a la disolución en la que está inmerso el otro electrodo. Este material poroso actúa como un puente salino.

5.3 PROCEDIMIENTO OPERATIVO

5.3.1 PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN

Para los ensayos necesitaremos crear las siguientes disoluciones acuosas, cloruro sódico (NaCl) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) a una concentración de 0,1M, estas especies se eligen porque se forman al penetrar los agentes más agresivos y perjudiciales en la disolución de poro del hormigón.

Además por cada una de estas especies tendremos diferentes pH para simular el efecto de la carbonatación del hormigón con el paso del tiempo. Por tanto tendremos que preparar disoluciones de las dos especies a pH 12,5 que representará un hormigón joven con la máxima protección alcalina conferida por sus componentes. pH 11 para tener una mayor trazabilidad y los inicios de la carbonatación. pH 9 donde la mayoría de los expertos afirman que llega la carbonatación y por último pH 7 ya que en algunos textos opinan que la carbonatación del hormigón puede dejar su alcalinidad prácticamente neutra.

Esto nos da un total de 24 disoluciones a elaborar como se muestra en la **Tabla 11**. Con estas disoluciones tendremos un patrón de comportamiento para poder comparar con las nuevas disoluciones (que serán como las anteriores) a las que añadiremos la dosificación de dos inhibidores, uno orgánico y otro inorgánico.

NaCl	Orgánico	Inorgánico
pH 7	pH 7	pH 7
pH 9	pH 9	pH 9
pH 11	pH 11	pH 11
pH 12,5	pH 12,5	pH 12,5
Na_2SO_4	Orgánico	Inorgánico
pH 7	pH 7	pH 7
pH 9	pH 9	pH 9
pH 11	pH 11	pH 11
pH 12,5	pH 12,5	pH 12,5

Tabla 11. Disoluciones de ensayo

Para poder preparar las disoluciones correctamente lo primero que tenemos que hacer es calcular los gramos de soluto que deberemos añadir al agua (disolvente) para ello debemos determinar:

- La concentración (molaridad) en litros.
- El peso atómico del soluto (en nuestro caso del cloruro sódico y del sulfato sódico).
- El volumen de disolución que queremos elaborar

aplicando la **ecuación 71**. Obtenemos los gramos necesarios.

$$m = Mr \cdot V \cdot M \quad (71)$$

donde:

m , es la masa en gramos.

Mr , masa molar del elemento .

V , volumen en litros.

M , molaridad de la disolución en gramos por litro.



Figura 43. Soluta dentro del vaso de precipitados en la balanza

una vez sabemos la cantidad exacta debemos colocar el vaso de precipitados en la balanza como muestra la **figura 43**. tarar y verter los gramos de NaCl o Na_2SO_4 , ahora añadimos parte del agua destilada (neutra pH 7) y agitamos hasta conseguir que todo el soluto se disuelva.

El siguiente paso es controlar el pH de la disolución **figura 44**. para ello nos valemos del pH-metro, que debe estar ajustado con un tampón químico, para elevar la basicidad de la disolución utilizaremos en pequeñas cantidades si la concentración es elevada, Sosa cáustica (NaOH) y Potasa (KOH) si por el contrario queremos bajar el pH empleamos para el caso del cloruro, ácido clorhídrico (HCl) y nítrico (HNO_3)

para el sulfato. Hay que homogeneizar con los agitadores para asegurarse de que la medida del pH es correcta.

Con la disolución con la concentración requerida y el pH deseado, vertemos en un matraz aforado y rellenamos de agua destilada hasta que la menisco quede justo sobre la marca del volumen.



Figura 44. pH-metro y agitador

Para el caso con los inhibidores, como el volumen relativo es muy pequeño, calcular la cantidad que se indica en las especificaciones técnicas, que dependen de cada inhibidor.

Normalmente están expresadas en litros por metro cúbico, así que tenemos que determinar cuántos litros de agua hay en un metro cúbico de hormigón para ello solo necesitamos saber la relación agua cemento. Si viniera expresado en tanto por cien una simple regla de tres bastará.

5.3.2 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO

Para poder trabajar bien con las armaduras de ensayo, sin que dé lugar a falsas mediciones, el parámetro más importante es la superficie de contacto entre el electrodo de trabajo y el electrolito, ya que la intensidad está relacionada con la superficie y es el objeto de medición. Para poder hallar la velocidad de corrosión, que también está relacionada con la superficie corroída.

Por este motivo es esencial el correcto pulido del electrodo de trabajo, para ello tendremos dos etapas de pulido, una primera etapa con discos de grano más grueso con aplicación mecánica, y otra etapa de pulido con hoja de lija muy fina a mano la **figura 45**. muestra el equipo empleado.



Figura 45. Pulidora eléctrica y discos de lija.

Al final de las dos etapas la superficie del electrodo debe quedar bruñida, será necesaria también el agua destilada para eliminar polvo y controlar la temperatura que se alcance por la fricción de los discos.

Para el electrodo auxiliar, basta con que esté limpio antes de cada medición, y se manipule con cuidado sin romper ni el filamento ni el vidrio.

Por último el electrodo de referencia debe estar en perfectas condiciones, debido a que es un elemento más sensible, se debe de tener las siguientes consideraciones:

- El electrodo de calomelanos debe estar siempre saturado cloruro potásico.
- Debe almacenarse protegiéndose la porcelana con la solución del puente salino
- A la misma distancia del resto de electrodos.



Figura 46. Electrodo de trabajo. Acero 500sd.

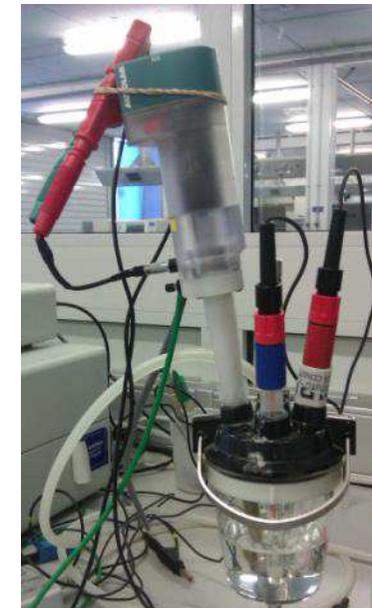


Figura 47. de izquierda a derecha, trabajo, referencia y auxiliar.

5.3.4 REALIZACIÓN DE BARRIDOS

Para terminar el apartado del procedimiento operativo, solo nos falta por hablar de la realización de los barridos anódicos y catódicos a los que sometemos la probeta, armadura, para determinar la velocidad de corrosión en un escenario determinado a voluntad.

Primero se instala todo el hardware y software, **figuras 48. y 49.** luego se preparan los electrodos dentro de la celda galvánica, en la que previamente habíamos vertido la disolución y finalmente se ajustan los parámetros del ensayo antes de inicializar.

Los parámetros a determinar son los siguientes:

- el electrodo de trabajo estará en revolución a 1500rpm, así conseguiremos crear un flujo dentro del fluido que homogeneizará la disolución.
- se pondrá en funcionamiento una válvula que permita el borboteo de aire para que se sature de oxígeno la disolución.
- la celda termostataada estará a 25°C.

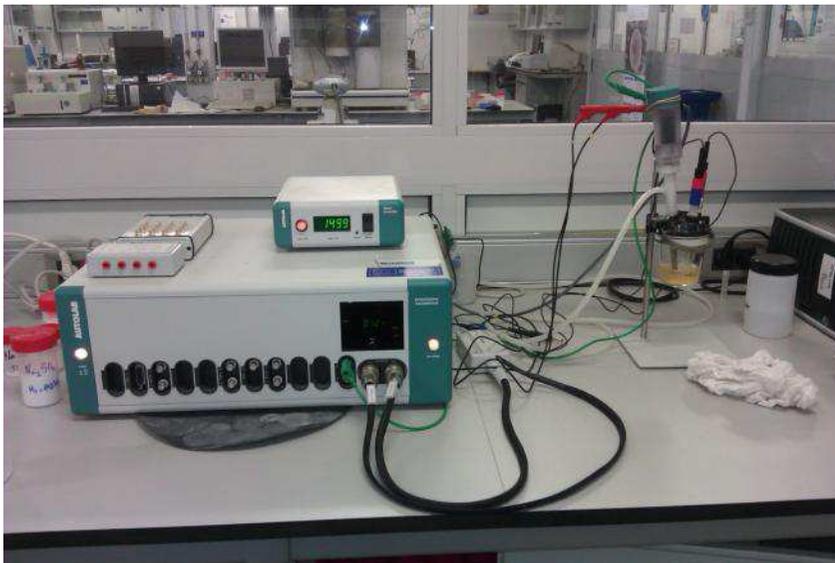


Figura 48. Potenciostato ejecutando un escaneo

Dentro del software se introducirán los valores para que:

- quede definido el rango de potenciales a barrer, de -0.7 a 0.6 v.
- quede definido la velocidad de barrido 0.01 voltios por scan.
- quede definido el potencial inicial.
- quede definido el número de barridos.

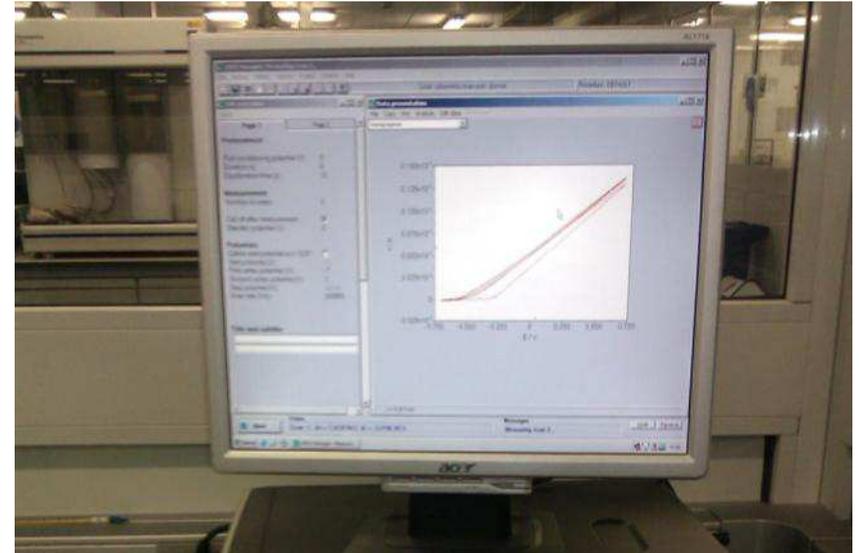


Figura 49. Main screen, autolab's software.

Una vez realizado el barrido el software permite almacenar los datos, para poder realizar su posterior análisis. Hay que tener en cuenta que la disolución puede contaminarse después de x números de barridos y el electrodo puede oxidarse en exceso, además de los posibles defectos en la conformación del acero, todo esto genera una dispersión en los resultados.

Por tanto tenemos que realizar 2 ensayos (cada ensayo realiza dos barridos) por cada uno de los 4 electrodos, y esto para cada una de las 6 especies de estudio, y a su vez para cada uno de los 4 pH.

En total se realizan unos **384 barridos** durante los ensayos.

5.4 TRATAMIENTO DE DATOS

Una vez se han realizado todos los barridos, comienza la tarea del procesado de datos, de cada dos barridos el programa promedia y muestra una única grafica de intensidad (A) - potencial (V) como la que se muestra en la **figura 50**.

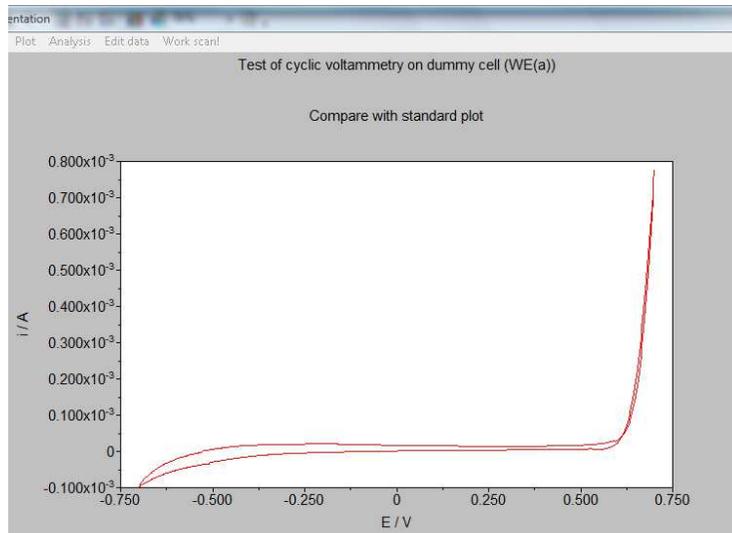


Figura 50. Average Cyclic voltammetry.

Con este gráfico, y con el software del autolab, elegimos la curva de oxidación, para proceder a realizar el análisis de las pendientes Tafel **figura 51**. Tal y como hemos visto en el capítulo 2, tomamos el tramo recto del logaritmo de las dos pendientes (anódica y catódica) y lo prolongamos, donde se interceptan obtenemos la i_{corr} el potencial E_{corr} viene determinado por la perpendicular del punto con el eje de abscisas.

Una vez estimado todos los potenciales e intensidades de corrosión, debemos determinar la resistencia, siguiendo la ecuación **(28)** ley de Ohm. Con todos los parámetros conocidos solo queda poner la intensidad en microamperios en función de la superficie del electrodo, en nuestro barras de 6mm de diámetro.

Ahora sabiendo la intensidad y mediante las leyes de Faraday **(25)** podemos calcular la velocidad de corrosión, en milímetros por año.

Todos estos datos se almacenan en tablas como la que se muestra a continuación **tabla 12**. indicando todos los parámetros vistos hasta el momento para su posterior análisis estadístico por componentes principales y cualitativamente, para ver si los resultados poseen o no coherencia con todo lo estudiado anteriormente.

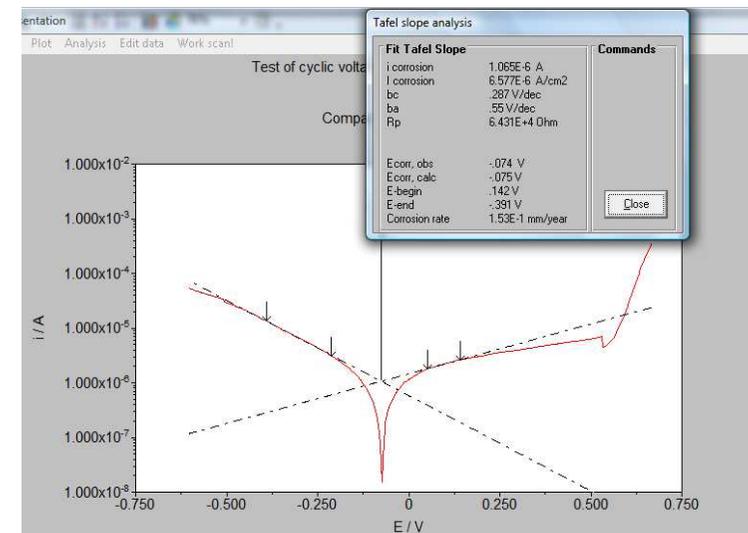


Figura 51. Ajuste de las pendientes Tafel

A modo de síntesis, obtendremos una grafica con los valores medios de los cuatro electrodos de trabajo, luego tendremos 4 graficas promedio, una por pH, y esto se repetirá por cada especie, a saber: cloruro sin inhibidor, cloruro con inhibidor orgánico y cloruro con inhibidor inorgánico, y lo mismo para los sulfatos,

Todos los gráficos y tablas de datos experimentales se adjuntan en el Anexo 2 de este documento.

MEDIO: Aire		SULFATOS Na ₂ SO ₄							
T _h : 25°C		(pH 7)		(pH 9)		(pH 11)		(pH 12.5)	
E CORR (V)									
5sd	-0.686	2	-0.685	2	-0.671	2	-0.334	2	
2sd	-0.677	2	-0.676	2	-0.679	2	-0.203	2	
1sd	-0.676	2	-0.675	2	-0.664	2	-0.209	2	
4sd	-0.685	2	-0.681	2	-0.697	2	-0.376	2	
ECORR_medio_Sd	-0.68		-0.68		-0.68		-0.28		
I CORR (A/cm2)									
5sd	1.62E-05	2	4.995E-05	2	5.11E-05	2	3.20E-06	2	
2sd	2.88E-05	2	4.765E-05	2	4.83E-05	2	2.34E-06	2	
1sd	2.85E-05	2	4.957E-05	2	5.40E-05	2	2.32E-06	2	
4sd	4.23E-05	2	4.600E-05	2	1.11E-05	2	1.90E-06	2	
ICORR_medio_Sd	2.90E-05		4.83E-05		4.00E-05		2.44E-06		
Rp (Ohm)									
5sd	2.97E+01	2	8.63E+01	2	7.17E+01	2	1.07E+04	2	
2sd	3.36E+01	2	5.75E+01	2	7.49E+01	2	2.66E+04	2	
1sd	3.24E+01	2	5.93E+01	2	9.82E+01	2	1.01E+04	2	
4sd	6.97E+01	2	7.10E+01	2	3.03E+01	2	7.11E+03	2	
Rp_medio_Sd	4.13E+01		6.85E+01		5.38E+01		1.36E+04		
Corrosion rate (mm/y)									
5sd	3.78E-01	2	1.17E+00	2	1.20E+00	2	7.49E-02	2	
2sd	6.74E-01	2	1.12E+00	2	1.01E+00	2	5.49E-02	2	
1sd	6.66E-01	2	1.16E+00	2	1.27E+00	2	5.42E-02	2	
4sd	9.95E-01	2	1.08E+00	2	2.60E-01	2	4.44E-02	2	
CrRate_medio_Sd	6.78E-01		1.13E+00		9.35E-01		5.71E-02		

Tabla 12. Tabla tipo

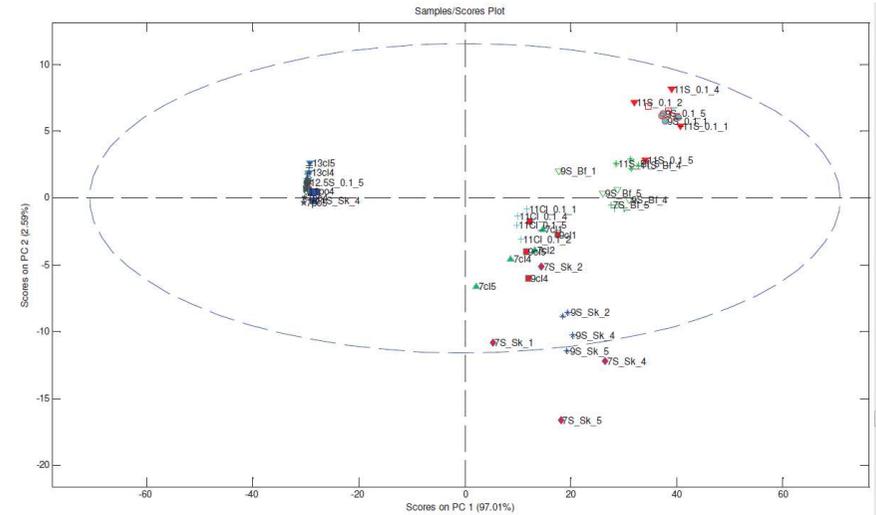


Figura 52. PCA de las especies estudiadas.

A parte del análisis semicualitativo solo queda comentar el análisis estadístico, como hemos citado anteriormente, el **análisis de componentes principales** (en español **ACP**, en inglés, **PCA**) es una técnica utilizada para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. Intuitivamente la técnica sirve para hallar las causas de la variabilidad de un conjunto de datos y ordenarlas por importancia.

Los datos para el análisis de componentes principales has sido extraídos de la tesis doctoral del profesor José Manuel Gandía en colaboración con le IDM (Centro de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico).

Con este método conseguimos encuadrar todas las especies agrupándolas para una mejor interpretación de los resultados, la **figura 52**. es un ejemplo de cómo las especies que se quedan en la mitad izquierda están en una zona inmune a la corrosión, mientras que las que se encuentran en el primer y cuarto cuadrante están en zona activa y las actividad es mayor cuanto más abajo se encuentren.

Por último con todas las tablas resumen, analizaremos el potencial, la intensidad y la velocidad de corrosión. Para finalmente poder determinar la eficacia de los inhibidores de la corrosión estudiados, en la **tabla 13**. se muestra la eficacia del inhibidor, aplicando (70).

vcorr	cloruro	inorgánico	orgánico	eficacia	
7	1,680	7,160	5,090	-326%	-203%
9	1,280	7,610	4,700	-495%	-267%
11	0,958	3,260	1,390	-240%	-45%
13	0,786	0,030	0,038	96%	95%

vcorr	sulfato	inorgánico	orgánico	eficacia	
7	0,6780	0,9370	0,8470	-38%	-25%
9	1,1300	0,7990	1,0000	29%	12%
11	0,9350	0,6870	0,1750	27%	81%
13	0,0571	0,0460	0,0078	19%	86%

Tabla 13. Eficacia de los inhibidores

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

En relación a los ensayos cabe decir que durante la realización de los mismos tuvimos que enfrentarnos a una serie de problemas y solucionar algunos errores.

El rango de barrido era muy amplio y llegábamos a convertir el ensayo en destructivo, corroyendo la probeta de ensayo, e incluso llegamos a protonar la disolución variando el pH a valores más ácidos. Después de detectar este error corregimos los rangos.

Además en el cálculo de las pendientes Tafel, el error humano es bastante frecuente ya que está sujeto a la determinación por parte de este de que tramos de las curvas hay que analizar. Para solucionar este problema se optó por recurrir al PCA.

Otro problema que tuvimos fue en el electrodo número 5 la rosca de contacto con el equipo, está descentrada y en los análisis esta desviación provocaba ruidos. Ruidos que luego al promediar arrastrábamos. Otro tipo de ruidos eran los provocados por un mal pulido.

Como determinar el potencial de corrosión por sí solo no es suficiente (falta saturación o resistividad), en el análisis de la eficacia de los inhibidores donde solo miramos los potenciales de corrosión faltaría ver si hay una correlación con las velocidades de corrosión, también nos apoyamos en el PCA para una mayor certeza.

Otra opción habría sido el uso de otras técnicas de análisis de velocidades de corrosión, como pueden ser la espectroscopía de impedancia o los análisis de pulsos.

Como la interpretación de los valores y gráficos es complicada sin tener en cuenta el resto de datos, es muy difícil calcular la vida útil de una estructura máxime cuando

para este trabajo solo se ha visto especies muy concretas, sin tener en cuenta la complejidad de la vida real.

Durante el análisis de los sulfatos se observa que producen un óxido menos adherente que los cloruros, a pesar de ello y de que pueden formar etringita las tasas de corrosión son mayores en los cloruros.

En cuanto a los inhibidores se ha visto como si en pH elevados funcionan muy bien, si por algún motivo (carbonatación o una concentración elevada de sustancias o algún tipo de agresión externa) el pH desciende llega un punto crítico donde invierte su función y pasan a actuar como catalizadores.

En cuanto a la eficacia en función de la naturaleza del inhibidor y salvando lo dicho en el párrafo anterior, todo apunta a que el inhibidor formulado con compuestos inorgánicos tiene una mayor eficacia.

Dicho esto queda comentar las anomalías en los resultados:

En los cloruros sin inhibidor, los potenciales de corrosión son más electronegativos conforme aumenta el pH, esto es lo contrario a lo que ocurre en el resto de ensayos, si bien es cierto que al calcular la velocidad de corrosión a pH más bajos hay mayor corrosión.

En los mismos cloruros, tenemos que al hacer el promedio de los cuatro electrodos el pH 7 queda en la gráfica representado por debajo del pH 9 y 11, esto sugiere un error de tipo humano que ha generado una desviación.

Este mismo error se repite con la inclusión de los inhibidores pero queda más paliado ahora el pH 7 queda entre el pH 9 y pH 11.

Al igual que con sulfatos con el inhibidor inorgánico.

En los cálculos del potencial de corrosión los compuestos con inhibidores tienen mayores potenciales electronegativos, este tipo de errores quedan subsanados al aplicar el método estadístico, que ubica en las zonas de menor actividad a los compuestos con inhibidor.

Hasta aquí es información obtenida directamente de los ensayos ahora realizaremos una valoración/reflexión personal.

Elegí este tema en parte porque durante la carrera no se me dio la opción de estudiar el fenómeno de una manera concienzuda y he aprendido y disfrutado mucho realizando la tesina, además de trabajar y conocer gente muy buena.

Otro punto es que la temática es compleja tras un año dedicándole tiempo todavía no tengo la sensación de que aún queda mucho recorrido. Lo he visto en la gran cantidad de información y volumen de trabajo, al ser un tema tan amplio, al principio no sabía desde qué punto partir y centrarme en lo que era relevante. Pero supongo que nada más práctico que una buena teoría. Aunque esta teoría proceda de textos que tienen una cierta antigüedad. (informes, libros, artículos).

Después de todo el trabajo realizado me surgieron una serie de preguntas, como por ejemplo:

Si sería útil hacer una base de datos común para generar un patrón de comparación, ya que hacer ensayos es bastante costoso en tiempo, o si los inhibidores podrán dar respuesta al problema de la durabilidad. Pero sin duda la mejor fue si no estaría "perdiendo" el tiempo en el acero cuando ya han surgido tecnologías como la fibra de carbono que podrían llegar a ser un sustitutivo del acero.

Por último agradecer a José Manuel, José Enrique, Juan, Manolo, María, M^{ra} José, Pilar y Román por su ayuda y buena voluntad.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- 1- CHAVARRÍA MEZA, LUIS EDUARDO: "Corrosion Engineering and Cathodic Protection" (2007)
- 2- COBO ESCOBILLA, ALFONSO. "Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado" (2001)
- 3- GARCÉS TERRADILLOS, PEDRO ET AL. "Corrosión de armaduras de estructuras de hormigón armado" (2008)
- 4- JIMENEZ MORENO, M^a CONSUELO ET AL. "Introducción a la química" (2010)
- 5- MAERÍNEZ MADRID, MIGUEL ET AL. "El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado" (2001)
- 6- SACENÓN GALARZA, FELIX. "Química para ingeniería" (2011)
- 7- SOTO CAMINO, JUAN. "métodos experimentales" (2010)

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- 1- INFORME HOAR. "Report of the Committee on Corrosion and Protection." (1971)
- 2- J.KRUGER. "National Building Specifications." (1975)
- 3- M.POURBAIX. "Lecciones de Corrosión Electroquímica." (1976)
- 4- J.M.FERNÁNDEZ. "La Corrosión y sus mitos." (1990)
- 5- E.F.GUNDAKER. "Corrosion monitoring and protection for infrastructure projects."(1996)
- 6- J.A.GONZÁLEZ. "Control de la corrosión: Estudio y medida técnicas electroquímicas." (1989)
- 7- C.ANDRADE. "Materiales de construcción." (1978)
- 8- P.SHIESSL. "Corrosion of reinforcement." (1984)
- 9- A.COBO. "Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón." (2001)
- 10- I.SIRVENT. "Tecnología y terapéutica del hormigón armado." (1997)
- 11- M.F.CANOVAS. "Durabilidad de estructuras de hormigón." (1997)
- 12- D.A. HAUSSMANN. "Steel corrosion in concrete." (1967)
- 13- C.ANDRADE. "Cement and concrete research." (2000)
- 14- K.TUUTTI. "Corrosion of steel in concrete." (1982)
- 15- J.A.GONZÁLEZ. "Efectos de la corrosión en las estructuras de hormigón armado." (1995)
- 16- Y. LIU. "Modeling the time to corrosion cracking." (1998)
- 17- M.D.GARCÍA, M.C.ALONSO, C.ANDRADE, J.RODRÍGUEZ. "Influencia de la corrosión en las propiedades mecánicas del acero". (1998)
- 18- J.CALAVERA et al. "Influencia de la oxidación sobre la adherencia de las armaduras de hormigón." (1980)