

FEBRERO

2014

Determinación de la velocidad de corrosión
en armaduras de acero en presencia de
inhibidores orgánicos, mediante técnicas de
análisis electroquímico.

Máster en Edificación – Proyecto Final de Máster

Tutor: **Juan Soto Camino**

Alumno: **Alejandro A. Fuentes Fernández de Mendiola.**





ÍNDICE

1. Introducción y justificación.
2. El hormigón armado.
 - 2.1 Antecedentes.
 - 2.2 Componentes y estructura.
 - 2.3 Durabilidad.
3. Físicoquímica de la corrosión
 - 3.1 Definición.
 - 3.2 Repercusión económica de la corrosión.
 - 3.3 Clasificación de los procesos de corrosión.
 - 3.4 Corrosión en estructuras de hormigón armado
 - 3.5 Métodos para inhibir la corrosión.
4. Inhibidores de corrosión
5. Técnicas electroquímicas para determinación de la velocidad de corrosión.
 - 5.1 Generalidades.
 - 5.2 Técnicas cuantitativas.
6. Fase experimental.
 - 6.1 Materiales y técnicas empleadas.
 - 6.2 Resultados de ensayos en electrodos.
 - 6.3 Evolución Potencial
7. Conclusiones.
8. Bibliografía.



1 INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

Objetivos

La realización del presente proyecto queda englobada dentro del plan de estudios para la obtención del título de Máster en Edificación impartido en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación.

Los objetivos, por tanto, son:

1. Definir los componentes y procesos que intervienen en el hormigón armado, determinando su importancia en la vida útil de estos.
2. Identificar las diferentes técnicas existentes para la comprobación del proceso de corrosión en armaduras de acero del hormigón armado.
3. Describir los fundamentos y metodologías de las diferentes técnicas.
4. Aplicar los métodos en disoluciones y probetas de acero.
5. Evaluar los resultados obtenidos.
6. Comparar los resultados de las diferentes evoluciones de la corrosión de las distintas disoluciones.



2 EL HORMIGÓN ARMADO

2.1 Antecedentes.

El desarrollo del hormigón propiamente dicho como material de construcción, empezó hacia principios del siglo IX, poco después de la obtención de la patente del "Cemento Portland" (1824) y posteriormente se afianzó con la invención del hormigón armado que se atribuye al jardinero parisiense Jack Monier, quien, hacia 1861, fabricó un jarrón de mortero de cemento, reforzado con un enrejado de alambre. Este material, se vino a conocer como ferro-cemento, un siglo más tarde. La verdad, es que para entonces, ya se habían construido diversos objetos aplicando la misma idea, pero sin que tuvieran trascendencia en la industria de la construcción. Así por ejemplo Lambot construyó en 1850 una barca de cemento reforzada con hierro, que pudo verse en la Exposición Universal de París del año 1855 y que aún se exhibe en el Parque Miraval. En 1861, el Ingeniero francés Coignet estableció normas para fabricar bóvedas, vigas, tubos, etc., con este novedoso material y presentó, asociado con Monier, algunos ejemplares en la exposición del año 1867. En este mismo año, Monier obtuvo sus primeras patentes para hacer estos elementos. (1)

La primera referencia bibliográfica del uso de hormigón armado aparece en 1830 en una publicación titulada "Enciclopedia de la arquitectura de casas de campo, granjas y aldeas", la cual sugiere emplear una malla de varillas de hierro embebidas en hormigón, para conformar un techo. En 1848 despertó gran interés el primer bote del mundo en hormigón reforzado, construido por el abogado francés Jean Louis Lambot, quien empleó una malla de varillas de hierro y hormigón con agregado muy pequeño recubriéndola. Esta obra fue exhibida con éxito en la exposición de París de 1855.

Pero la persona a quien históricamente se le ha dado el mérito de haber desarrollado el hormigón armado es el constructor William Wilkinson, de Newcastle, Inglaterra. Un invento relativamente reciente, sucedido en 1903 en la ciudad de Hamburgo, Alemania, revolucionó el desarrollo de la industria del hormigón y de la construcción, cuando el Ingeniero Juergen Hinrich Magens, hizo transportar el primer metro cúbico de hormigón, producido en una planta mezcladora estacionaria, en un vehículo especial tirado por caballos hacia una obra distante 11 Km. El inventor llamó al producto: hormigón transportado y recibió el registro de la patente, por parte de la oficina alemana de patentes. (1)

La idea de transportar una mezcla de áridos, aglomerante y agua, en estado fresco, hacia una obra fue planteada por el Ingeniero Inglés Deacon, quien vislumbró las ventajas que ello traería; pero los alemanes convirtieron la idea en un hecho. El Ingeniero Magens inició ensayos en Hamburgo y con la tecnología tradicional de los albañiles residentes al norte de Berlín, quienes transportaban en vehículos tirados por caballos, mortero premezclado de arena mojada con cal hidratada hacia las obras dentro de la ciudad, desde hacía más de 20 años; y conociendo que el hormigón no fragua a temperaturas por debajo de cero grados centígrados, inició sus experimentos y llegó a transportar hormigón grandes distancias en ferrocarril o en carros de caballos, preparándolo y enfriándolo antes de transportarlo.



Poco después Magens descubrió que era posible obtener el mismo resultado, almacenando los agregados a bajas temperaturas o mediante la aplicación de agua fría, para hacerlos descender a una temperatura menor de la medio-ambiental y mantenerlos así durante cierto tiempo. Por último en 1906, Magens descubrió que el hormigón fresco, enfriado vibrado, permite un transporte más largo; y ese fue su invento más importante. El inventor consiguió por sus descubrimientos tres patentes, la última de ellas en enero 6 de 1907. Posteriormente instaló 4 plantas mezcladoras de hormigón, las primeras de todo el mundo, y tras de una intensa labor de convencimiento de la bondad de los principios del uso del hormigón transportado, tanto al gobierno como a los industriales, el método fue empleado y los constructores empezaron a aprovechar el nuevo sistema.

En la década de 1940 se desarrolla el hormigón pretensado impulsado por la aguda escasez de acero en Europa, al finalizar la guerra y comenzar la reconstrucción. Es Eugene Freyssinet, nacido en Corneze, Francia en 1879 quien impulsa este avance desde los primeros años del siglo, experiencias que no pudieron fructificar por la falta de aceros de alta resistencia y hormigones de alta calidad.

En 1928 registró su primera patente y estableció su teoría de hormigón pretensado. El título de su publicación fue "Una revolución en el arte de construir". En el año 1951 se levanta un puente pretensado en los Estados Unidos y En 1952 se crea la F.I.P. (Federación Internacional del Pretensado), en Cambridge, para difundir la técnica del pretensado. La idea fundamental del pretensado es someter a compresión al hormigón antes de cargarlo, en todas aquellas partes en que las cargas produzcan tracciones. De esta forma, hasta que estas compresiones no son anuladas, no aparecen de hecho tracciones en el hormigón.

La viga de hormigón pretensado resiste, pues, la flexión hasta un cierto límite, sin que aparezcan tracciones reales, ya que la zona de tracción estaba sometida a unas compresiones previas. (1)

En España, el hormigón armado se introduce en Cataluña de la mano del ingeniero Francesc Maciá con la patente del francés Joseph Monier. La expansión de la nueva técnica se producirá por el empuje comercial de François Hennebique por medio de su concesionario en San Sebastián, Miguel Salaverría, y del ingeniero José Eugenio Ribera, entonces destinado en Asturias, que en 1898 construirá los forjados de la cárcel de Oviedo, el tablero del puente de Ciaño y el depósito de aguas de Llanes. (2)

El primer edificio de entidad construido con hormigón armado es la fábrica de harinas La Ceres en Bilbao, de 1899-1900, y el primer puente importante, con arcos de 35 metros de luz, el levantado sobre el Nervión-Ibaizabal en La Peña, para el paso del tranvía de Arratia entre Bilbao y Arrigorriaga. (3)

En 1910 se introduce la enseñanza del hormigón armado en la Escuela de Ingenieros de Caminos de Madrid. Hennebique difunde por todo el mundo la técnica del hormigón armado, con lo que este sistema alcanza una etapa de gran esplendor. Fue el primero en patentar un sistema para unir monolíticamente losas, vigas y columnas. (4)

2.2 Componentes y estructura.

El hormigón, según establece la EHE-08 en su artículo 31, “es la mezcla de cemento, agua, áridos, aditivos y adiciones. La composición elegida de las mezclas destinadas a la construcción de estructuras o elementos estructurales deberá estudiarse previamente, con el fin de asegurarse de que es capaz de proporcionar hormigones cuyas características mecánicas, reológicas y de durabilidad satisfagan las exigencias del Proyecto. Estos estudios se realizarán teniendo en cuenta las condiciones de la obra real (distribución de armaduras, modo de compactación, dimensiones de piezas, etc...)”. (5)

Los componentes más importantes del hormigón armado son:

El cemento:

El cemento deberá ser capaz de proporcionar al hormigón las características mínimas que rige la EHE 08. En el ámbito de aplicación de la Instrucción EHE 08, podrán utilizarse aquellos cementos que cumplan las siguientes condiciones:

- ser conformes con la reglamentación específica vigente,
- cumplan las limitaciones de uso establecidas en la Tabla 26 de la EHE 08, y
- pertenezcan a la clase resistente 32,5 o superior

| Tipo de hormigón | Tipo de cemento |
|---------------------|--|
| Hormigón en masa | Cementos comunes excepto los tipos CEM II/A-Q, CEM II/B-Q, CEM II/A-W, CEM II/B-W, CEM III/A-T, CEM II/B-T y CEM III/C Cementos para usos especiales ESP VI-1 |
| Hormigón armado | Cementos comunes excepto los tipos CEM II/A-Q, CEM II/B-Q, CEM II/A-W, CEM II/B-W, CEM II/A-T, CEM II/B-T, CEM III/C y CEM V/B |
| Hormigón pretensado | Cementos comunes de los tipos CEM I y CEM II/A-D, CEM II/A-V, CEM II/A-P y CEM II/A-M(V,P) |

Tabla 1: Tabla 26 EHE 08: Tipos de cemento utilizables.

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. (5)

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 SO_4 =(UNE 7131), excepto para el cemento SR en que se eleva este límite a 5 gramos por litro (5.000 p.p.m) ≤ 1 gramo por litro (1.000 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 fisuración ≤ 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)

Áridos:

Las características de los áridos deberán permitir alcanzar la adecuada resistencia y durabilidad del hormigón que con ellos se fabrica, así como cualquier otra exigencia que se requieran a éste en el Pliego de Prescripciones Técnicas Particulares del proyecto. Como áridos para la fabricación de hormigones pueden emplearse áridos gruesos (gravas) y áridos finos (arenas), según UNE-EN 12620, rodados o procedentes de rocas machacadas, así como escorias siderúrgicas enfriadas por aire según UNE-EN 12620 y, en general, cualquier otro tipo de árido cuya evidencia de buen comportamiento haya sido sancionado por la práctica y se justifique debidamente. (5)

En el caso de áridos reciclados, se seguirá lo establecido en el Anejo nº 15. En el caso de áridos ligeros, se deberá cumplir lo indicado en el Anejo nº 16 de esta Instrucción, y en particular, lo establecido en UNE-EN 13055-1. En el caso de utilizar áridos siderúrgicos (como, por ejemplo, escorias siderúrgicas granuladas de alto horno), se comprobará previamente que son estables, es decir, que no contienen silicatos inestables ni compuestos ferrosos inestables. Dada su peligrosidad, sólo se permite el empleo de áridos con una proporción muy baja de sulfuros oxidables.

Aditivos:

A los efectos de esta Instrucción, se entiende por aditivos aquellas sustancias o productos que, incorporados al hormigón antes del amasado (o durante el mismo o en el transcurso de un amasado suplementario) en una proporción no superior al 5% del peso del cemento, producen la modificación deseada, en estado fresco o endurecido, de alguna de sus características, de sus propiedades habituales o de su comportamiento. 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. En los elementos pretensados mediante armaduras ancladas exclusivamente por adherencia, no podrán utilizarse aditivos

que tengan carácter de aireantes. Sin embargo, en la prefabricación de elementos con armaduras pretensas elaborados con máquinas de fabricación continua, podrán usarse aditivos plastificantes que tengan un efecto secundario de inclusión de aire, siempre que se compruebe que no perjudica sensiblemente la adherencia entre el hormigón y la armadura, afectando al anclaje de ésta. En cualquier caso, la cantidad total de aire ocluido no excederá del 6% en volumen, medido según la UNE EN 12350-7. (5)

| TIPO DE ADITIVO | FUNCIÓN PRINCIPAL |
|--|--|
| Reductores de agua / Plastificantes | Disminuir el contenido de agua de un hormigón para una misma trabajabilidad o aumentar la trabajabilidad sin modificar el contenido de agua. |
| Reductores de agua de alta actividad / Superplastificantes | Disminuir significativamente el contenido de agua de un hormigón sin modificar la trabajabilidad o aumentar significativamente la trabajabilidad sin modificar el contenido de agua. |
| Modificadores de fraguado / Aceleradores, retardadores | Modificar el tiempo de fraguado de un hormigón. |
| Incluidores de aire | Producir en el hormigón un volumen controlado de finas burbujas de aire, uniformemente repartidas, para mejorar su comportamiento frente a las heladas. |
| Multifuncionales | Modificar más de una de las funciones principales definidas con anterioridad. |

Tabla 2: Tabla 29.2 EHE. Tipos de aditivos.

Adiciones:

A los efectos de la instrucción, se entiende por adiciones aquellos materiales inorgánicos, puzolánicos o con hidraulicidad latente que, finamente divididos, pueden ser añadidos al hormigón con el fin de mejorar alguna de sus propiedades o conferirle características especiales. La presente Instrucción recoge únicamente la utilización de las cenizas volantes y el humo de sílice como adiciones al hormigón en el momento de su fabricación. (6)

Las cenizas volantes son los residuos sólidos que se recogen por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados.



Foto 1: Cenizas volantes, fuente: CEDEX, Ministerio de Fomento

El humo de sílice es un subproducto que se origina en la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón en hornos eléctricos de arco para la producción de silicio y ferrosilicio. (6)



Foto 2: Humo de sílice, fuente: CEDEX, Ministerio de Fomento

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. Para utilizar cenizas volantes o humo de sílice como adición al hormigón, deberá emplearse un cemento tipo CEM I. Además, en el caso de la adición de cenizas volantes, el hormigón deberá presentar un nivel de garantía conforme a lo indicado en el artículo 81º de esta Instrucción, por ejemplo, mediante la posesión de un distintivo de calidad oficialmente reconocido. En hormigón pretensado podrá emplearse adición de cenizas volantes cuya cantidad no podrá exceder del 20% del peso de cemento, o humo de sílice cuyo porcentaje no podrá exceder del 10% del peso del cemento. En aplicaciones concretas de hormigón de alta resistencia, fabricado con cemento tipo CEM I, se permite la adición simultánea de cenizas volantes y humo de sílice, siempre que el porcentaje de humo de sílice no sea superior al 10% y que el porcentaje total de adiciones (cenizas volantes y humo de sílice) no sea superior al 20%, en ambos casos respecto al peso de cemento.. En este caso la ceniza volante sólo se contempla a efecto de mejorar la compacidad y reología del hormigón, sin que se contabilice como parte del conglomerante mediante su coeficiente de eficacia K. En elementos no pretensados en estructuras de edificación, la cantidad máxima de cenizas volantes adicionadas no excederá del 35% del peso de cemento, mientras que la cantidad máxima de humo de sílice adicionado no excederá del 10% del peso de cemento. (*)

Acero:

A los efectos de la Instrucción, los productos de acero que pueden emplearse para la elaboración de armaduras pasivas pueden ser: (5)

- Barras rectas o rollos de acero corrugado soldable.
- Alambres de acero corrugado o grafilado soldable.
- Alambres lisos de acero soldable.

Los alambres lisos sólo pueden emplearse como elementos de conexión de armaduras básicas electrosoldadas en celosía. Los productos de acero para armaduras pasivas no presentarán defectos superficiales ni grietas. Las secciones nominales y las masas nominales por metro serán las establecidas en la tabla 6 de la UNE EN 10080. La sección equivalente no será inferior al 95,5 por 100 de la sección nominal.

Se entiende por diámetro nominal de un producto de acero el número convencional que define el círculo respecto al cual se establecen las tolerancias. El área del mencionado círculo es la sección nominal.

Se entiende por sección equivalente de un producto de acero, expresada en centímetros cuadrados, el cociente de su peso en Newtons por 0,077 (7,85 si el peso se expresa en gramos) veces su longitud en centímetros. El diámetro del círculo cuya área es igual a la sección equivalente se denomina diámetro equivalente. La determinación de la sección equivalente debe realizarse después de limpiar cuidadosamente el producto de acero para eliminar las posibles escamas de laminación y el óxido no adherido firmemente.

A los efectos de esta Instrucción, se considerará como límite elástico del acero para armaduras pasivas, f_y , el valor de la tensión que produce una deformación remanente del 0,2 por 100. El proceso de fabricación del acero será una elección del fabricante. (5)

| Tipo de acero | | Acero soldable | | Acero soldable con características especiales de ductilidad | |
|---|--|----------------|---------|---|-------------------------------|
| | | B 400 S | B 500 S | B 400 SD | B 500 SD |
| Designación | | B 400 S | B 500 S | B 400 SD | B 500 SD |
| Límite elástico, f_y (N/mm ²) ⁽¹⁾ | | ≥ 400 | ≥ 500 | ≥ 400 | ≥ 500 |
| Carga unitaria de rotura, f_u (N/mm ²) ⁽¹⁾ | | ≥ 440 | ≥ 550 | ≥ 480 | ≥ 575 |
| Alargamiento de rotura, $\epsilon_{u,5}$ (%) | | ≥ 14 | ≥ 12 | ≥ 20 | ≥ 16 |
| Alargamiento total bajo carga máxima, $\epsilon_{máx}$ (%) | acero suministrado en barra | ≥ 5,0 | ≥ 5,0 | ≥ 7,5 | ≥ 7,5 |
| | acero suministrado en rollo ⁽³⁾ | ≥ 7,5 | ≥ 7,5 | ≥ 10,0 | ≥ 10,0 |
| Relación f_u/f_y ⁽²⁾ | | ≥ 1,05 | ≥ 1,05 | $1,20 \leq f_u/f_y \leq 1,35$ | $1,15 \leq f_u/f_y \leq 1,35$ |
| Relación $f_y \text{ real}/f_y \text{ nominal}$ | | -- | -- | ≤ 1,20 | ≤ 1,25 |

(1) Para el cálculo de los valores unitarios se utilizará la sección nominal.
(2) Relación admisible entre la carga unitaria de rotura y el límite elástico obtenidos en cada ensayo.
(3) En el caso de aceros corrugados procedentes de suministros en rollo, los resultados pueden verse afectados por el método de preparación de la muestra para su ensayo, que deberá hacerse conforme a lo indicado en el Anejo 23. Considerando la incertidumbre que puede conllevar dicho procedimiento, pueden

Tabla 3: Tabla 32.2.a EHE 08 Tipos de acero corrugado.

2.3 Durabilidad.

Podríamos hacer referencia prácticamente al artículo 37 entero de la EHE 08: Durabilidad del hormigón y de las armaduras: (5)

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. (6)

La durabilidad del hormigón es la capacidad de comportarse satisfactoriamente frente a las acciones físicas o químicas agresivas y proteger adecuadamente las armaduras y demás elementos metálicos embebidos en el hormigón durante la vida de servicio de la estructura. La selección de las materias primas y la dosificación del hormigón deberá hacerse siempre a la vista de las características particulares de la obra o parte de la misma de que se trate, así como de la naturaleza de las acciones o ataques que sean de prever en cada caso. (5)

Los principales factores físico-químicos que limitan la durabilidad del hormigón son:

- Impermeabilidad del hormigón
- Resistencia del hormigón frente a la helada
- Resistencia del hormigón frente al ataque de sulfatos
- Resistencia del hormigón frente al ataque del agua del mar
- Resistencia del hormigón frente a la erosión
- Resistencia frente a la reactividad álcali-árido
- Corrosión de las armaduras
 - Corrosión de las armaduras pasivas
 - Corrosión de las armaduras activas

3 FÍSICO QUÍMICA DE LA CORROSIÓN

3.1 Definición:

La corrosión puede ser definida como el deterioro que sufre un material a causa del ataque químico provocado por su entorno. (7)

La corrosión de los metales ocurre fundamentalmente por ataque electroquímico y es generalmente un fenómeno espontáneo. Podíamos decir que la corrosión es el proceso contrario a la metalurgia. De hecho sólo unos pocos metales (ejemplo: los nobles Cu, Au, Ag) pueden encontrarse nativos en la naturaleza:



Foto 3,4 y 5: Minerales de cobre, oro y plata. Fuente: Mundo-mineral.blogspot.com.es

3.2 Repercusión económica de la corrosión

La corrosión es un problema importante, pues puede causar accidentes (por ejemplo roturas) y, además, representa un costo importante, se calcula que cada pocos segundos se disuelven 5 toneladas de acero en el mundo. El coste anual estimado en el informe Hoar se refleja en la siguiente tabla. El ahorro estimado se calcula suponiendo que se aplica un tratamiento adecuado anticorrosión para la protección de los metales. (7)

| | Coste (Millones de euros) | Ahorro estimado (Millones de euros) |
|------------------------|------------------------------|--|
| Construcción | 400 | 81 |
| Industria en general | 176 | 56 |
| Marina | 448 | 88 |
| Industria del petróleo | 280 | 85 |
| Transporte | 260 | 160 |
| Conducción agua | 40 | 8 |
| TOTAL | 1604 | 478 |

Tabla 4: Repercusión económica corrosión. Fuente: Juan Soto Camino "Apuntes análisis procesos corrosión"

3.3 Clasificación de los procesos de corrosión:

3.3.1. En base a la naturaleza del proceso: (7)

a) Corrosión seca: Es la causada por el ataque de agentes oxidantes en fase gaseosa (como el oxígeno, ozono, cloro, monóxido de carbono, etc.), o en fase vapor (como el anhídrido sulfuroso, sulfúrico o nitroso, o los vapores de ácidos como el Fluorhídrico, Clorhídrico, etc.) a la superficie del metal, pero en ausencia de humedad acuosa condensada.



Foto 6: Plancha de cobre metálico recalentada hasta 300°C al aire. El oscurecimiento de la superficie se debe a la formación de los óxidos cuproso y cúprico

b) Corrosión húmeda: Es la causada por el ataque químico de agentes oxidantes a la superficie metálica, pero en presencia de agua líquida o vapor de agua condensable.



Foto 7: Superficie metálica atacada por agua marina.

c) Corrosión microbiológica: Es la causada por microorganismos o por los metabolitos que generan.



Foto 8: Tubo de aluminio picado por unas bacterias sulfatorreductoras debajo de una capa de babazas

A) Corrosión seca

Es la causada por el ataque de agentes oxidantes en fase gaseosa (como por ejemplo el oxígeno, ozono, cloro, monóxido de carbono, etc.), o en fase vapor (como el anhídrido sulfuroso, sulfúrico o nitroso, o los vapores de ácidos como el Fluorhídrico, Clorhídrico, etc.) a la superficie del metal, pero en ausencia de humedad acuosa condensada.

El ataque a los metales por parte del oxígeno suele ser muy lento a temperatura ambiente. Pero si el metal se someta a un aumento de temperatura importante (introduciéndolo en un horno o dentro del dardo una llama), la velocidad de corrosión crece de forma muy importante, de manera que la corrosión superficial se produce en un corto intervalo de tiempo. La oxidación a la llama puede convertirse en un proceso de combustión como ocurre con el magnesio o el aluminio.



Foto 9: Magnésio antes de ser encendido.



Foto 10: Magnésio al momento de ser encendido.



Foto 11: Magnésio mientras es quemado.



Foto 12: Residuo combustión, Óxido de Magnésio.

B) Corrosión húmeda

Es la causada por el ataque químico de agentes oxidantes a la superficie metálica, pero en presencia de agua líquida o vapor de agua condensable.

En este caso, los procesos de corrosión causados por el oxígeno atmosférico, que en Procesos Secos conducen a la formación de óxidos metálicos, en fase húmeda conducen a la formación de hidróxidos, parcialmente solubles, especies poco solubles formadas por reacción con iones disueltos en el agua: carbonatos, sulfatos, etc. o especies complejas neutras o iónicas solubles en agua.

La comprensión de los procesos asociados a la corrosión húmeda, exige una serie de conocimientos interdisciplinares, que nos obligan a profundizar en la termodinámica, las leyes de la química, el estudio de la reactividad química (reacciones redox, ácido base, formación de complejos, precipitación, etc.), la cinética de los procesos homogéneos y heterogéneos, la fisicoquímica de los cambios de fase, la de la absorción de gases y la fisicoquímica de la adsorción superficial. (7)



Foto 13: Barco comido por la corrosión.

C) Corrosión microbiológica

La corrosión microbiológica es el deterioro de material causado, directa o indirectamente por bacterias, algas, moho, hongos; solos o en combinación.

Bajo condiciones anaeróbicas, como suele suceder en suelos arcillosos compactados, la corrosión puede estar estimulada por la actividad de microorganismos como las bacteria reductora de sulfato. También es posible que exista la corrosión bajo condiciones aeróbicas. En este caso el proceso está relacionado con la producción de metabolitos corrosivos (por ejemplo ácidos sulfúrico, carbónico, orgánicos, sulfuro de hidrógeno, etc.) o puede ser causado directamente por microorganismos. Tal es el caso de la bacteria ferrobacillus ferrooxidans que puede oxidar directamente el hierro. (7)



Foto 14: Corrosión microbiológica

3.3.2. En base al aspecto del metal corroído:

- Corrosión con deterioro uniforme general.
- Corrosión localizada:
 - b-1: Observable Macroscópicamente:
 - Corrosión Galvánica,
 - Por grietas,
 - Por picaduras,
 - Etc.
 - b-2: Observable Microscópicamente:
 - Corrosión Intergranular,
 - Por esfuerzo
 - Por ataque
 - Por hidrógeno,
 - Por fatiga mecánica.

Corrosión con deterioro uniforme general.

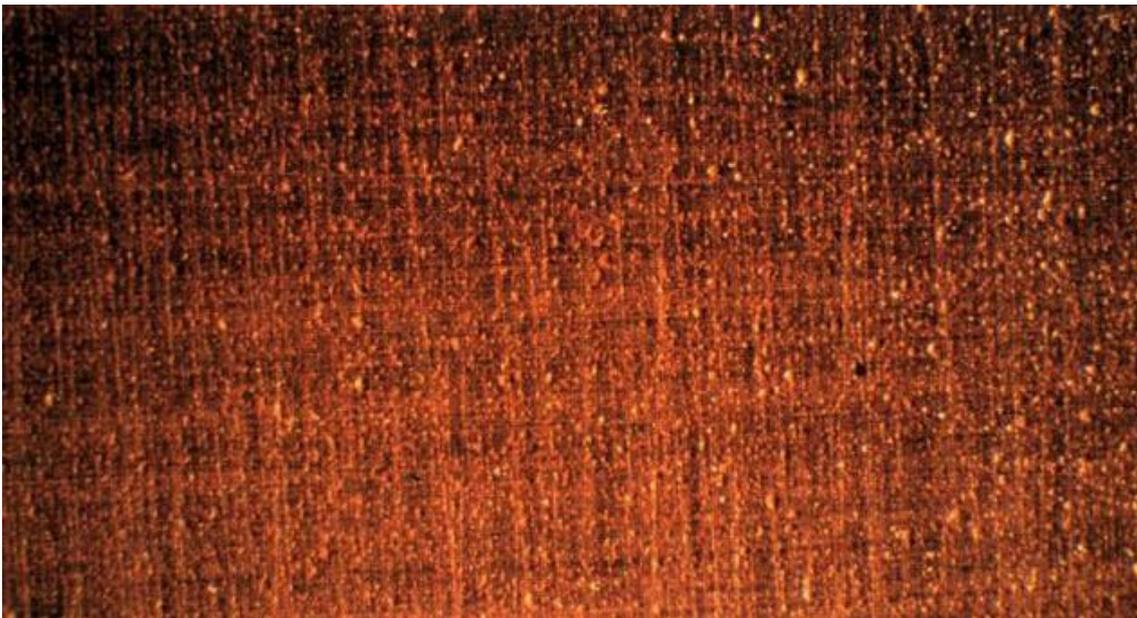


Foto 15: Panel metálico con corrosión uniforme.

Se caracteriza por mostrar un ataque homogéneo sobre la superficie metálica, es el tipo más generalizado de corrosión.

El control de este tipo de proceso se realiza mediante procesos de protección por recubrimiento superficial con pinturas, grasas o con protección catódica.

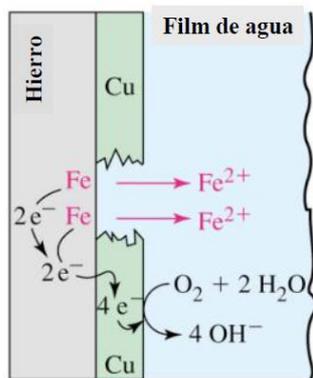
La protección catódica consiste en conectar al metal al polo negativo de la corriente de una pila o batería como se hace en el caso de los automóviles, donde el polo negativo de la corriente se conecta siempre al chasis del automóvil.

Corrosión localizada:

Se caracteriza por mostrar un ataque en un punto concreto sobre una superficie metálica, podemos distinguir distintas formas de corrosión localizada: (7)

b-1) Macroscópica:

Corrosión galvánica por contacto bimetalico.



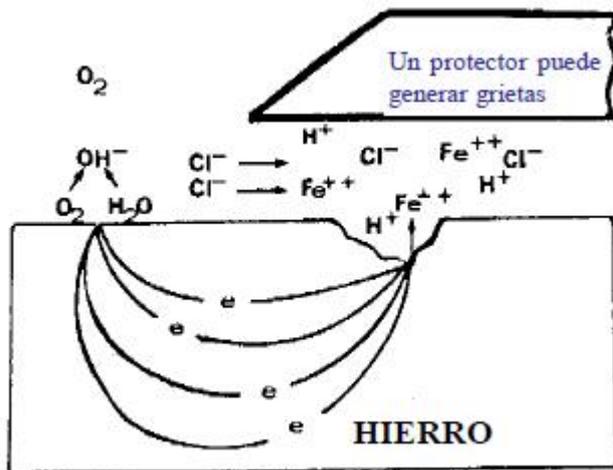
Hierro chapado con cobre.

En estos casos se produce una pila galvánica que funciona reduciendo al oxígeno disuelto en el agua sobre la superficie externa de metal noble, mientras progresa la corrosión en el metal menos noble rodeado por el metal “protector” externo.

Este tipo de corrosión se produjo en el paseo marítimo del Saler construido en los años 60. La corrosión bimetalica(hierro –aluminio) se produjo totalmente en unos pocos años, arruinando toda la construcción. La película de agua se forma por condensación o salpicadura del agua marina

Gráfico 1: Corrosión galvánica.

Corrosión por grietas.



Gráfica 2: Reacción oxidación

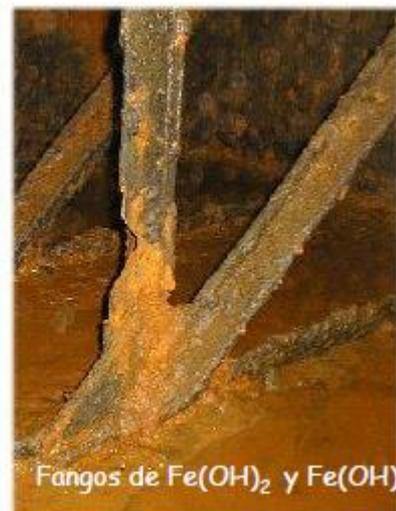


Foto 16: Corrosión por grieta.

La oxidación con formación de grietas es especialmente peligroso, porque se favorece su progresión. La oxidación conduce a Fe(II) y posteriormente, por acción del oxígeno el Fe(II) se transforma en Fe(III), si el pH es el adecuado, se produce formación de fangos (mezcla de hidróxidos)



Foto 17: El estriado puede comportarse a efectos prácticos como una grieta y favorecer este tipo de corrosión.

Corrosión por picaduras.

Es una variante de la corrosión por grietas. Se presenta en metales y aleaciones con líquidos aireados o con oxidantes como el cloro (ejemplo de la red de agua potable), y con cierto nivel de salinidad. Se origina en puntos que presentan pequeñas heterogeneidades locales y posteriormente sufre un ataque rápido de progresión en profundidad.

En el caso de elementos que se introducen dentro de una estructura porosa, la humedad que posee el propio cuerpo y el oxígeno que ataca en la parte exterior del elemento (Cabeza del clavo o tornillo), inducen generalmente un ataque por picaduras en la parte metálica más alejada de la superficie o menos aireada tal y como se ve en los tornillos o en clavos). (7)



Foto 18: Corrosión por picaduras

b-1) Microscópica:

Corrosión Intergranular

También conocida como ataque Intergranular (IGC y IGA por sus siglas en inglés), es un fenómeno corrosivo que sucede en los aceros inoxidable, el mismo consiste en una decarburización del acero debido a un fenómeno difusivo del carbono hacia los bordes de grano, en el proceso el carbono arrastra átomos de cromo, lo cual hace que el acero pierda sus propiedades anticorrosivas. Este fenómeno es característico de los aceros inoxidable, sin embargo se puede presentar en otras aleaciones resistentes a la corrosión.

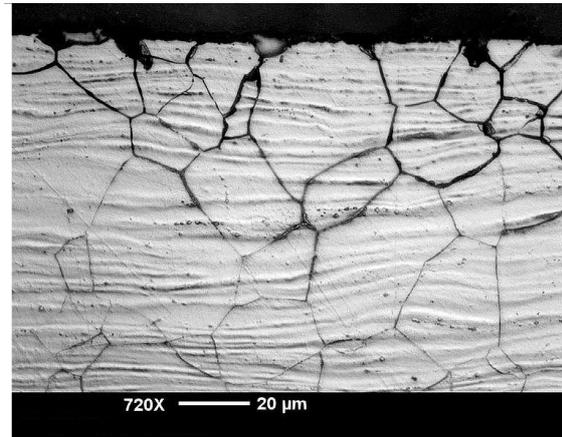


Foto 19: Corrosión Intergranular.

Por hidrógeno

Son fenómenos destructivos que se relacionan de manera directa con la presencia de hidrógeno atómico o molecular, exceptuando la formación de hidruros, no producen oxidación metálica y no constituyen fenómenos típicos de corrosión aunque por su procedencia o efecto similar son tratados por los encargados de estudiar estos fenómenos de la corrosión.

Suelen suceder en gases a elevadas temperaturas o en electrólitos a bajas temperaturas, los que suceden en electrólitos se caracterizan por su predominio de los efectos físicos y físico-químicos sobre las acciones químicas y electroquímicas, por lo que se incluyen dentro de los tipos de corrosión con efectos mecánicos.

Los daños por hidrógeno más importantes son:

1. Descarburización.
2. Ataque por hidrógeno.
3. Ampollamiento por hidrógeno.
4. Fragilidad y ruptura por hidrógeno.

Los primeros dos corresponden al campo de la corrosión gaseosa de los metales y aleaciones a temperaturas elevadas.

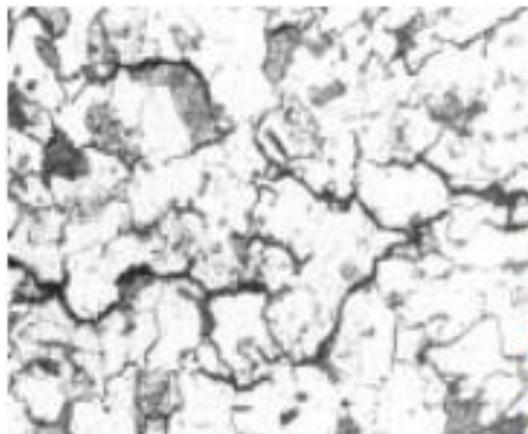


Foto 20: Corrosión por hidrógeno.

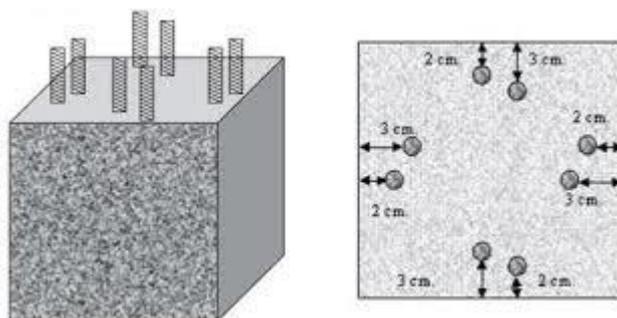
3.4 Corrosión en estructuras de hormigón armado

3.4.1 Acción protectora del hormigón sobre la armadura

El acero presenta el problema de su fácil corrosión cuando se encuentra expuesto a un ambiente agresivo, el hormigón sitúa la armadura de acero en un entorno que la protege contra la corrosión de forma natural. (9)

El hormigón forma una doble barrera protectora contra la corrosión del acero corrugado:

Barrera física: Las armaduras están inmersas en el hormigón a una profundidad de varios centímetros protegiéndolo de las sustancias procedentes del exterior.



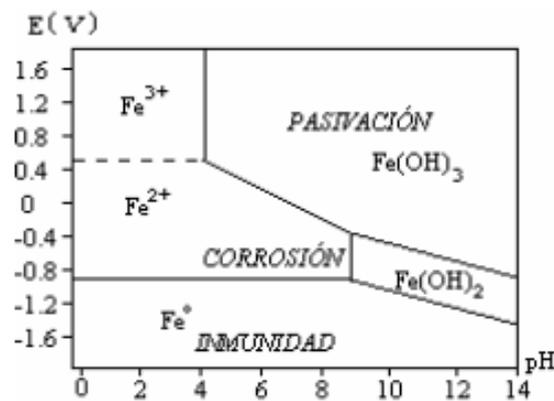
El hormigón actúa como una barrera inhibitoria de la difusión de los gases de la atmósfera y del vapor de agua a través del sistema poroso macroscópico o microscópico hacia la armadura metálica.

La difusión de los agentes químicos agresivos como el O_2 , CO_2 , H_2O , etc., hasta la armadura metálica puede producir reacciones que desprotejan al metal y que propicien su corrosión.

Barrera química: Es fuertemente alcalina (pH entre 12 y 14). Sitúa al acero en una zona de pasividad en el diagrama Potencial-pH o de Pourbaix.



Foto 21: Armaduras pasivadas



Gráfica 3: Diagrama Potencial-pH o de Pourbaix.

3.4.2 Efecto de la corrosión sobre la armadura:

La corrosión del acero corrugado produce una disminución de la sección de la armadura y por tanto, una disminución de la capacidad portante del elemento.

La corrosión produce también la disminución de la ductilidad del material, con lo que existe un mayor riesgo de que se produzca una fractura frágil de la armadura, si esta está sometida a esfuerzos de tracción (Hormigón pretensado o postensado)

3.4.3 Efectos de la corrosión sobre el hormigón

Los productos de corrosión del hierro son más voluminosos que este fenómeno se conoce como Splitting.

La pérdida de parte del hormigón produce una reducción en la capacidad portante de la estructura fisuras que facilitan el acceso de las sustancias agresivas del medio hasta la armadura

Efectos sobre la unión acero-hormigón afecta a la adherencia. Deslizamiento de la armadura de transmisión de las cargas entre el acero y el hormigón no será la adecuada.

3.4.4 Corrosión de las armaduras

Si la corrosión metálica tiene lugar en un medio acuoso, se trata de un fenómeno de carácter electroquímico. En este contexto, se produce una reacción de oxidación y otra de reducción. Dependiendo del nivel de Fermi del metal, este se oxidará o reducirá, produciendo un intercambio de electrones en una dirección o en otra. El nivel de Fermi nos indica la medida de la energía de los electrones más ligados en un sólido. Cuanto menor es la energía del nivel de Fermi, más ligados están los electrones, y más fácil será la recepción de electrones.

Dependiendo de la diferencia de este nivel en comparación con otros metales o disoluciones, un metal se puede comportar como oxidante o como reductor. De producirse la oxidación del metal, los electrones presentes en su superficie se separarán del metal (proceso farádico) y se producirá la oxidación de su superficie. Este proceso también es conocido como proceso anódico, produciéndose la disolución del acero.

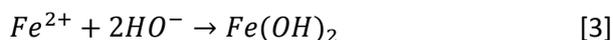
En el ánodo se produce la oxidación del hierro, al estado de óxido ferroso, desprendiendo electrones, respondiendo a la siguiente reacción: (9)



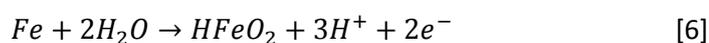
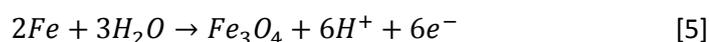
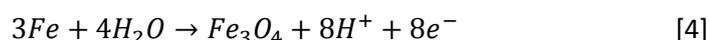
Después de producirse la reacción [1], en el cátodo, el oxígeno disuelto en el agua se combina con los electrones suministrados por el ánodo dando lugar a la formación de iones hidróxilo:



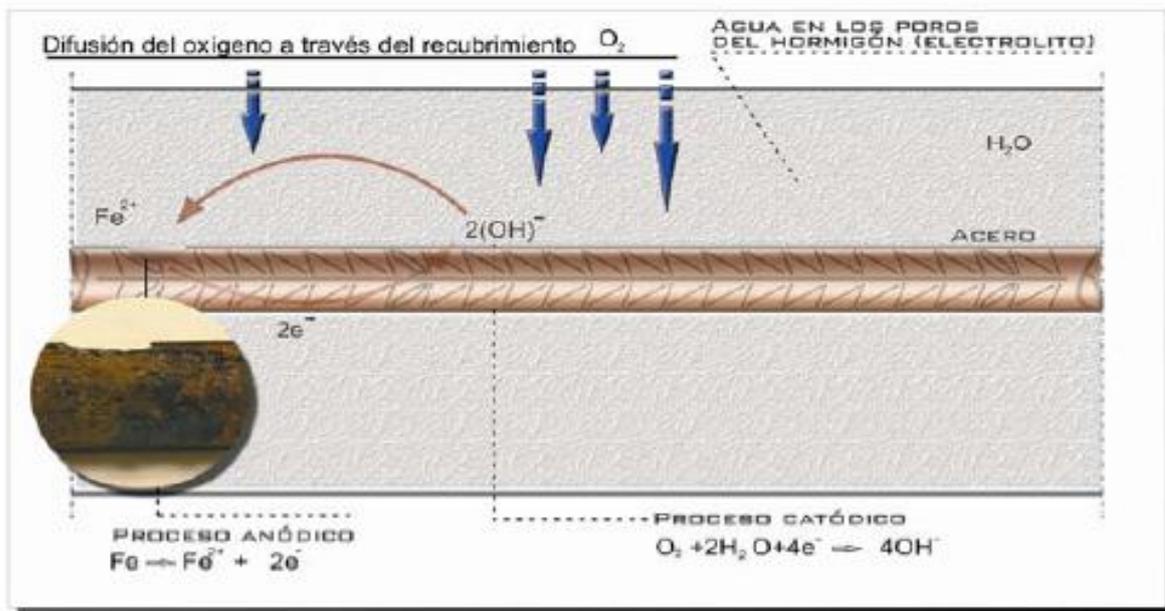
Los iones hidróxilo son transportados al ánodo combinándose con los cationes Fe^{2+} , formándose hidróxido de hierro:



Dependiendo del pH y de los potenciales electroquímicos, son posibles también las siguientes reacciones: (10)

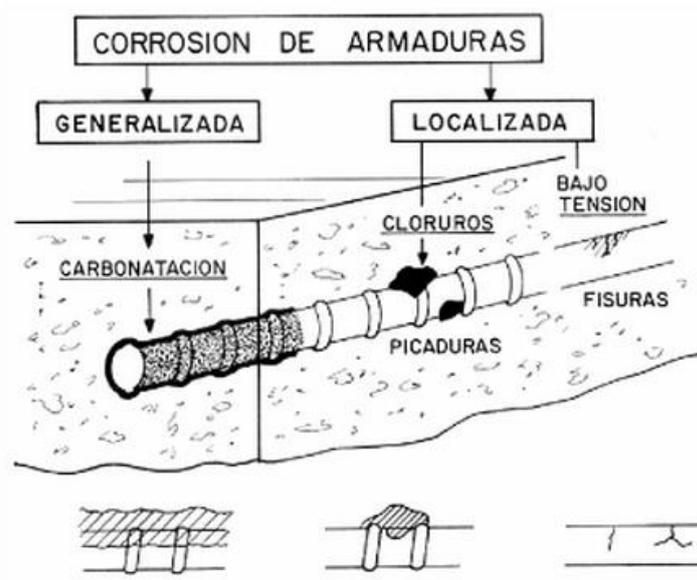


En el gráfico nº 4 podemos observar el doble proceso que se produce en la corrosión de una armadura de acero embebida en hormigón armado:



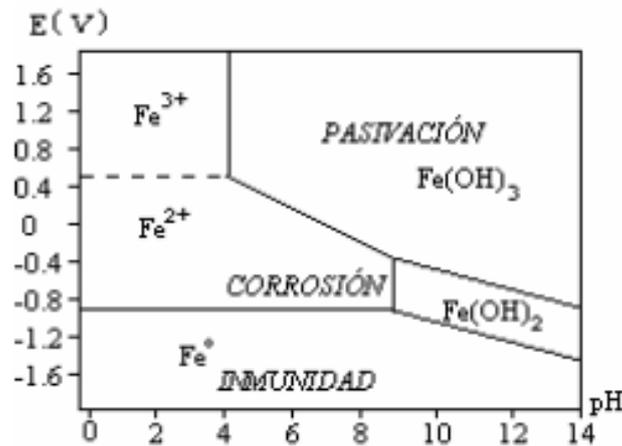
Gráfica 4: Proceso de la corrosión de una armadura en HA.

En el caso de corrosión por cloruros, la película pasiva se rompe sólo en áreas pequeñas (corrosión por picaduras). Esto sucede en las zonas de mayor concentración de electrones, como son las soldaduras, fisuras o uniones de barras.



Gráfica 5: Corrosión de armaduras

Los diagramas de Pourbaix nos dan idea del estado en el que se encuentran los metales y disoluciones, en función de los cambios en el pH y el potencial. En los gráficos nº 6 y nº 7, podemos observar los diagramas de transformación del H₂O y el Fe:



Gráfica 6: Diagrama de pourbaix.

En el gráfico nº 6 se definen las 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 líneas horizontales separan semireacciones donde el potencial no varía en función del pH del medio. Si en el sistema existe una especie con un potencial de reducción mayor que el que determina la línea, la especie oxidada permanecerá estable.

Las líneas horizontales separan semireacciones donde el potencial no varía en función del pH del medio. Si en el sistema existe una especie con un potencial de reducción mayor que el que determina la línea, la especie oxidada permanecerá estable.

Las líneas verticales separan reacciones que no son de tipo redox y son independientes de cualquier par redox (oxidación-reducción) que esté presente. Estas reacciones son dependientes del pH del medio, por lo que la línea de separación será vertical.

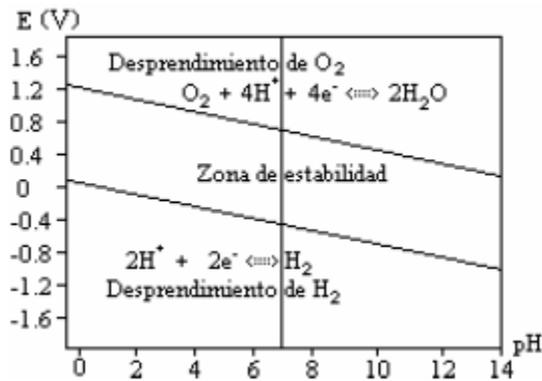
Las líneas inclinadas dividen zonas de reacciones redox donde intervienen protones. Por lo tanto, el potencial depende del pH de la disolución. (11)

La distribución de zonas es la siguiente: (12)

- 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, por ello se le denomina zona de pasividad.

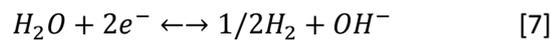
- Zona de inmunidad: En esta región del diagrama la especie termodinámicamente estable es el Fe⁰ (metálico), por lo tanto el metal es inmune y no sufre corrosión.

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

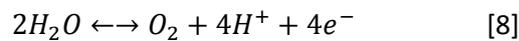


Gráfica 7: Diagrama composición H₂O en función del potencial.

En el gráfico podemos comprobar los cambios en la composición del H₂O en función del potencial aplicado y del pH. Las diagonales paralelas limitan la región de pH y potencial entre los cuales el agua se mantiene como un compuesto estable. Por debajo de la línea inferior, se produce la reducción del H₂O, según la siguiente reacción:



Por encima de la línea superior, se produce la oxidación del H₂O, según la siguiente reacción:



Los diagramas de Pourbaix sólo nos ofrecen una descripción termodinámica del sistema metal/solución, sin permitir la predicción de las velocidades de reacción. Son útiles para: (11)

- 1.- Conocer la dirección espontánea de las reacciones.
- 2.- Estimar los estados de equilibrio a los que atienden.
- 3.- Predecir los cambios ambientales que pueden evitar o reducir la corrosión.

3.5 Métodos para inhibir la corrosión.

Protección catódica.

Si se fuerza el potencial de toda la superficie metálica para que se desplace hasta un valor inferior donde el metal es estable, toda la estructura actuará como cátodo y no se corroerá. Este es el fundamento de la protección catódica. Es el método más utilizado para la inhibición de procesos de corrosión, y sus aplicaciones incluyen cascos de barcos, oleoductos, redes enterradas de agua y gas, etc... El efecto de esta protección es equivalente a la inyección de un flujo de electrones en la estructura a proteger, en número suficiente para el desarrollo del proceso parcial catódico sin el proceso parcial anódico. (13)

La estructura también puede protegerse contra la corrosión uniéndola a otro metal más electronegativo. En 1824, el inglés Elmer Humphry Davy, fundador de la electroquímica, junto con Alessandro Volta y Michael Faraday, descubrió la protección catódica mediante un sistema para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos, utilizando bloques de zinc. La realización de la protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos se lleva a cabo normalmente con tres tipos de metales: zinc, magnesio y aluminio. El zinc es el material anódico más utilizado.

Podemos ver la representación del proceso en el gráfico nº 8.

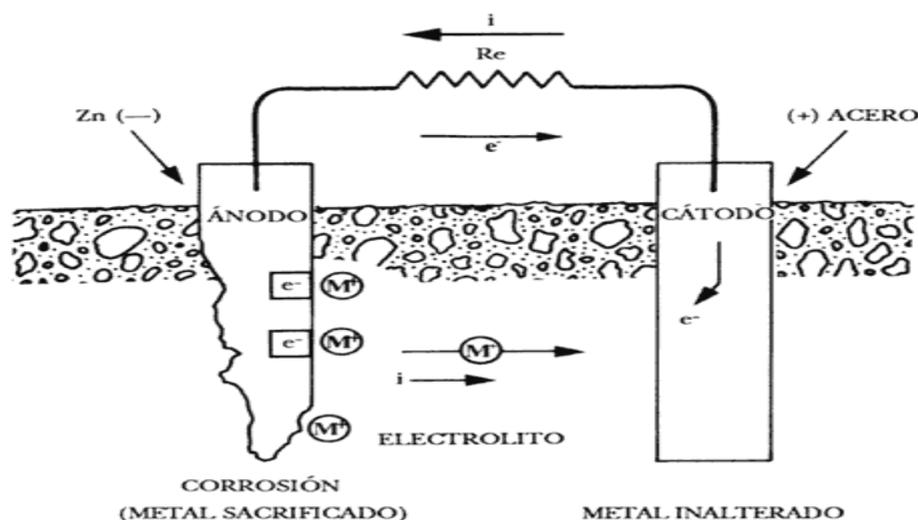


Gráfico 8: Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio. Fuente: www.bibliotecadeciencia.com

Un metal tiene carácter anódico respecto de otro si su nivel de Fermi se encuentra en un nivel superior al nivel del metal a proteger de la corrosión. Como hemos visto en temas anteriores, los electrones se desplazarán desde el metal de protección catódica, posibilitando que el metal a proteger no sufra un proceso de oxidación. 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.

Las propiedades que debe reunir un material anódico son las siguientes: (9)

- 1) Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para ser polarizable con respecto al de acero, que es el metal que normalmente se protege. Un potencial excesivamente negativo implicaría un gasto innecesario de corriente.
- 2) No debe desarrollar películas pasivantes protectoras.
- 3) El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico.

- 4) La corrosión deberá ser uniforme.
- 5) Su capacidad de suministro de corriente debe ser alta.
- 6) Deberá tener un coste razonable.

Como hemos indicado anteriormente, los electrodos de zinc, magnesio y el aluminio, son los que mejor se ajustan a los parámetros antes mencionados.

Las ventajas de utilizar la protección mediante ánodos de sacrificio son las siguientes: (13)

- Los costes de la instalación no son elevados.
- No causa interferencia con las estructuras metálicas vecinas.
- Requiere menor especialización de los técnicos.
- Existe menor riesgo de sobreprotección.

Otro sistema de protección catódica es la de corriente impresa. La protección se confiere por medio de una fuente externa de corriente, usualmente un rectificador que suministra corriente continua a bajos voltajes. El terminal positivo de la fuente se conecta a un ánodo auxiliar situado a cierta distancia de la estructura a proteger, para facilitar el reparto uniforme de la corriente de protección. El terminal negativo se conecta a la estructura. (13)

En el gráfico nº 16 podemos observar el esquema de protección por corriente impresa:

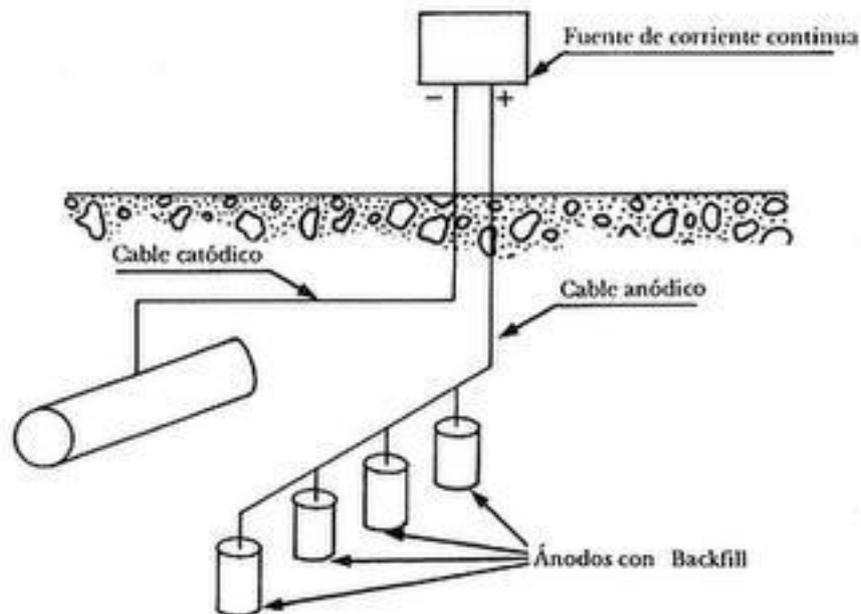


Gráfico 8: Mecanismo de protección catódica con corriente impresa. Fuente: www.proteccioncatodica.com

Las ventajas de utilizar la protección mediante corriente impresa son las siguientes:

- Utilización de menor número de ánodos y de mayor duración.
- Posibilidad de alcanzar, sin grandes dificultades, el potencial e intensidad de corriente de protección en medios poco conductores.
- Fácil ajuste de potencial de protección frente a condiciones cambiantes del medio, particularmente en el caso de utilización de los sistemas automáticos.

Protección anódica.

Este tipo de protección es un método de lucha contra la corrosión relativamente nuevo, sugerido por primera vez por Edeleanu en 1954. La intensidad que circula por un electrodo metálico aumenta con el potencial de una manera exponencial, lo que significa que cuanto mayor sea el potencial al que se coloca la interfase metal/solución, mayor será su velocidad de corrosión. Existe un excepción a este comportamiento en los materiales que exhiben la transición activo-pasivo, sufriendo una drástica reducción en la velocidad de corrosión al elevar su potencial por encima del potencial crítico de pasivación. (13)

La protección anódica es un procedimiento para controlar y limitar la corrosión metálica, en la que se fuerza el desarrollo de películas pasivables sobre el material a proteger. Se forma una capa superficial de óxidos metálicos que aísla al metal frente al medio agresivo en el que se encuentra. Evidentemente, esta capa de óxidos debe poseer ciertas características físicas y químicas para proteger al metal de forma efectiva.

La curva de polarización del material que debe ser protegido puede usarse para decidir si es más conveniente una polarización anódica o catódica. Si el sistema presenta una región pasiva claramente distinguible se puede proteger anódicamente. (14)

Para que un metal esté protegido su potencial debe desplazarse a valores positivos. Es imprescindible no exceder el potencial de transición entre las zonas pasivas y transpasiva o de descarga de oxígeno, por lo que normalmente se usa un potencióstato que hace a la vez de fuente de corriente.

Uno de los mayores atractivos de esta técnica de protección es que puede aplicarse en el control de la corrosión de tuberías, depósitos o reacciones de forma compleja, debido al gran poder de penetración de la corriente. Un ejemplo del uso de esta técnica es con aceros austeníticos de Cr-Ni en las plantas de enfriamiento de ácido sulfúrico, con protección anódica añadida para eliminar el ataque corrosivo. (15)

Comparando la técnica de protección catódica y anódica, podemos definir su idoneidad de utilización: (13)

- a) La protección catódica es un método más universal, pues es el indicado para agresividades débiles o moderadas, dentro de los cuales están incluidos los medios naturales, a los que están expuestos un elevado porcentaje de las estructuras. En medios más agresivos, las corrientes aumentan al hacerlo la agresividad.
- b) La protección anódica constituye la única técnica de protección capaz de aportar soluciones en medios de elevada corrosión, frecuentes en instalaciones industriales.

Tratamientos superficiales del hormigón.

Los tratamientos superficiales crean una barrera que impide la entrada de agentes agresivos. Mediante esta técnica se puede evitar la carbonatación o el ingreso de iones cloruro, agua u oxígeno en la red de poros del hormigón, disminuyendo la velocidad del proceso de corrosión. Los revestimientos utilizados suelen ser a base de resinas acrílicas, silanos o siloxanos. También es común la utilización de técnicas compuestas formadas por un agente hidrófugo y pinturas acrílicas, formando, el conjunto, un elemento superficial estanco a los agentes agresivos.

Deben de poseer las siguientes propiedades: (14)

- Profundidad de penetración. Una mayor penetración por los capilares del hormigón, supondrá una mayor colmatación de los poros.
- Absorción de agua. Debe impedir la entrada de agua, por lo que debe comportarse como una barrera ante ésta.
- Permeabilidad al vapor de agua. Cuando el hormigón posea humedad en su interior, el revestimiento debe permitir la expulsión del vapor de agua.
- Penetración de agentes agresivos. El revestimiento debe impedir su entrada y no reaccionar químicamente con éstos.

Los compuestos más utilizados son:

- Pinturas y sellantes. Son productos impermeabilizantes de protección que forman una película sobre la superficie del hormigón.
- Hidrófugos e impregnantes. Son productos que se aplican en la superficie del hormigón formando una película muy fina que se adhiere a ella sin cerrar los poros. Reducen la absorción de agua y de sales solubles, permitiendo la salida del vapor de agua del hormigón.
- Obturadores de poros. Penetran en los poros reaccionando con los componentes del hormigón, rellenando poros y fisuras.
- Revestimientos gruesos. Se emplean cuando además de necesitarse una protección química se precisa una protección mecánica. Se pueden aplicar manualmente o mediante gunitado. Son muy apropiados cuando existen desprendimientos de los recubrimientos de hormigón.

En este tipo de técnicas es muy importante la limpieza correcta de la superficie a tratar y la calidad de la mano de obra que aplica la solución, para que la formación de la barrera contra los agentes externos perjudiciales sea efectiva.



Foto 22: Corrosión de armaduras en un edificio cerca de la costa. Fuente: Eduardo medina, CEDINOX.

Armaduras de acero galvanizado.

Son armaduras que han sido sometidas a un tratamiento de inmersión en un baño de zinc fundido a 450º C. El zinc proporciona protección, creando una barrera que aísla al acero del medio agresivo. También protege catódicamente al actuar como ánodo de sacrificio de las

pilas de corrosión que puedan formarse. Este tipo de armaduras presenta algunos inconvenientes: (9)

- Menor adherencia que las armaduras de acero sin galvanizar, debido a la naturaleza de los productos de zinc generados.
- Durante los procesos de mecanizado y puesta en obra de las armaduras, existe posibilidad de pérdida de la protección.
- Con altas concentraciones de cloruros, el riesgo de corrosión por picaduras aumenta como consecuencia de la no existencia de una capa pasiva.



Foto 23: Armaduras de acero galvanizado. Fuente: www.grupocobos.com

Armaduras de acero inoxidable.

Son aleaciones de hierro, cromo, carbono y otros elementos. El componente que confiere al acero su carácter anticorrosivo es su contenido en cromo, que es superior al 10,5%. Debido a este componente, se forma una película protectora de óxido de cromo. De sufrir algún daño puntual, esta capa pasivante se autorregenera.

Un importante inconveniente es el alto coste de este tipo de armaduras con respecto a las armaduras de acero tradicional, por lo que son una buena alternativa para su colocación en zonas puntuales de la estructura que puedan estar más expuestas al ataque de agentes agresivos que inicien el proceso de oxidación. Una de las primeras obras singulares en la que se utiliza acero inoxidable corrugado el Museo de Arte Moderno de Vitoria, construido en 2002:



Foto 24: Museo de Arte Moderno de Vitoria

Armaduras compuestas o de materiales no férreos.

Este grupo lo constituyen las barras realizadas con acero ordinario revestido de acero inoxidable, barras revestidas con resinas epoxídicas, acero microcomposite, aleaciones especiales y materiales no férreos, como son las fibras de carbono o de poliéster.

4 INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

Son sustancias que, añadidas a un medio corrosivo, reducen la velocidad de corrosión de los metales o aleaciones. Pueden aplicarse a todos los campos de la corrosión y son muchas las sustancias que pueden actuar como inhibidor aunque, en la práctica, el número de sustancias que se usan es muy limitado.

El modo de actuar de estas sustancias puede ser alguno de los siguientes: (13)

- Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal.
- Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que parece inapreciable.
- Formación, por convección, de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista.
- Modificación de las características corrosivas del medio, por formación de precipitados que lo separan del metal, o bien eliminando o desactivando el constituyente corrosivo del mismo.

La clasificación de los inhibidores se da por diferentes criterios: la composición, el mecanismo de actuación, medio agresivo al que se aplica, de acuerdo al proceso parcial de corrosión al que interfieren etc. En la tabla 5, se presentan la clasificación de inhibidores para diferentes criterios.

| POR SU COMPOSICIÓN | POR SU MECANISMO | POR SU APLICACIÓN |
|-----------------------|-----------------------------------|---|
| Aniones inorgánicos | Inhibidores de interface | Inhibidores de la corrosión atmosférica |
| Cationes inorgánicos | Inhibidores de membrana | Inhibidores para soluciones acuosas |
| Moléculas inorgánicas | Inhibidores de capa difusa | Inhibidores de decapado |
| Moléculas orgánicas | Inhibidores neutralizadores | Inhibidores para soluciones alcalinas |
| | Inhibidores captadores de oxígeno | Inhibidores para medios no alcalinos |

Tabla 5. Clasificación de inhibidores de corrosión. Fuente: J. A. González-Fernández. Control de la corrosión – Estudio y medida por técnicas electroquímicas.

De acuerdo a la tabla 5, en nuestro proyecto se realizan los diferentes ensayos con inhibidores que por su composición son de moléculas orgánicas (contienen en su estructura química cadenas de carbonos), por su mecanismo son de interface-membrana y por su aplicación son inhibidores para soluciones acuosas. Tales inhibidores son específicamente: Acido 4-aminobenzoico ($C_7H_7NO_2$), Acido 11-Aminoundecanoico ($C_{11}H_{23}NO_2$) y Acido Sebácico ($C_{10}H_{18}O_4$). Los cuales se caracterizan por ser compuestos lipofílicos o hidrófobos, es decir, que tienen afinidad con los lípidos y antipatía al agua. Esta característica los ubica como compuestos indicados para tratar el proceso de corrosión, ya que se comportaran como una barrera protectora entre el metal y el medio acuoso.

La química orgánica constituye actualmente la fuente de la mayoría de los inhibidores empleados en la práctica. Casi todo ellos son compuestos con al menos, una función polar, con átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno y fósforo²³. En general, la función polar se considera como el centro de reacción para los procesos de quimisorción, que es la retención de átomos, iones o moléculas por medio de enlaces químicos. (13)

Los compuestos orgánicos, como las aminas, forman una capa monomolecular o polimolecular por adsorción (retención de átomos, iones o moléculas) sobre la superficie metálica. Es el caso

también de los compuestos disociados en solución, que se adsorben en forma iónica. En estos casos se denominan inhibidores de interface. Si el enlace de la molécula o ion se realiza en las zonas anódicas, bloqueando los sitios activos, se trata de un inhibidor anódico, o catódico si se fija sobre los cátodos activos. En otros casos, puede tratarse de recubrimientos no reactivos y la inhibición proviene únicamente de la disminución del área anódica o catódica en contacto con la solución, es decir, de la disminución de la intensidad de una o de las dos reacciones parciales del proceso de corrosión.

La película formada por adsorción de los inhibidores orgánicos solubles, está compuesta por unas pocas capas moleculares e invisibles. La eficacia del inhibidor depende principalmente de la longitud de su cadena química y del tipo de enlace que efectuó con el metal. Dicho proceso es denominado monocapas autoensambladas.

En la foto 25, se puede observar la disposición de cadenas químicas con anclaje sencillo, que corresponden a los inhibidores de tipo 4-aminobenzoico y 11-Aminoundecanoico. Las cadenas del ácido 4-aminobenzoico son mucho más cortas que las del 11-Aminoundecanoico (ver foto 26) lo que a priori, como se menciono anteriormente, la eficacia de los inhibidores orgánicos dependen de la longitud de su cadena química y del tipo de anclaje, es decir que se espera un mejor comportamiento del ácido 11-Aminoundecanoico debido a que sus cadena química es más larga. En la figura 27, se presenta la adsorción de las cadenas químicas del ácido Sebácico, las cuales son cadenas cerradas con doble anclaje. Esto permite deducir que la penetración del electrolito al metal se hace muchos más difícil, lo que garantiza un muy buen desempeño de este tipo de inhibidores. (13)

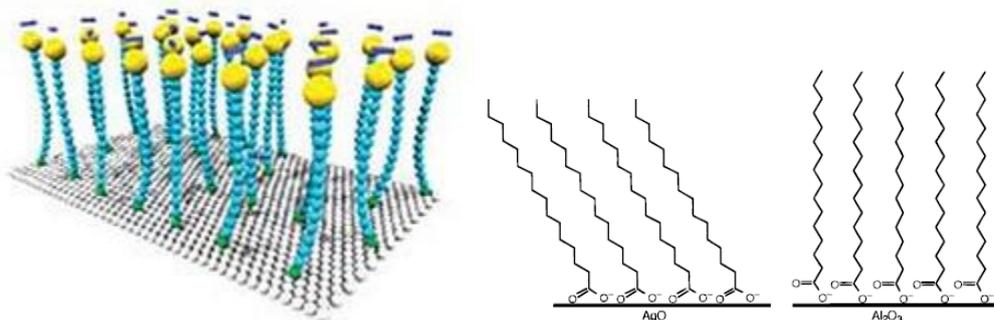


Foto 25. Adsorción de cadenas químicas con anclaje sencillo. Fuente: The news magazine of the chemical world- Chemical & Engineering News- Volumen 81.

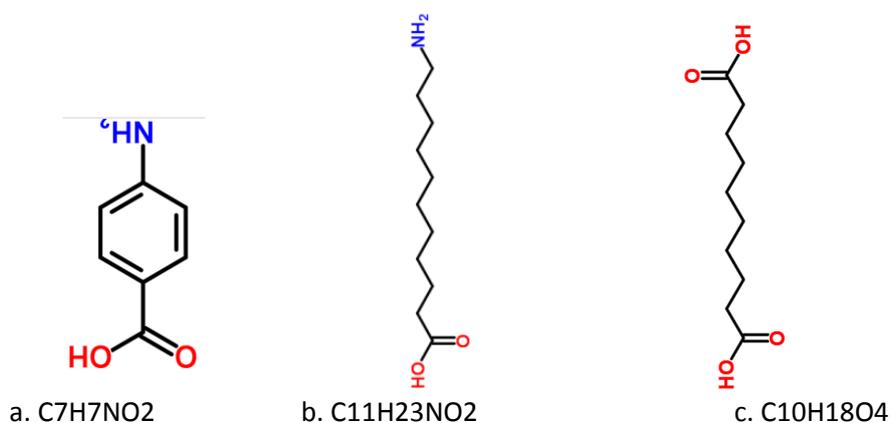


Foto 26: Estructuras químicas de inhibidores: a. Ácido 4-aminobenzoico, b. Ácido 11-Aminoundecanoico, c. Ácido Sebácico. Fuente: ChemSpider, RSC Advancing the chemical science. <http://www.chemspider.com/>.

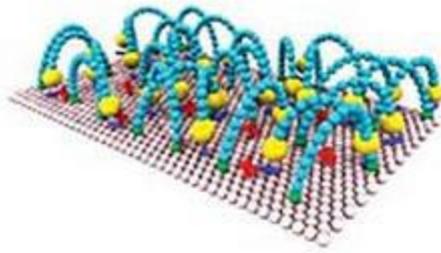


Foto 27: Adsorción de cadenas químicas con anclaje doble. Fuente: The news magazine of the chemical world- Chemical & Engineering News- Volumen 81.

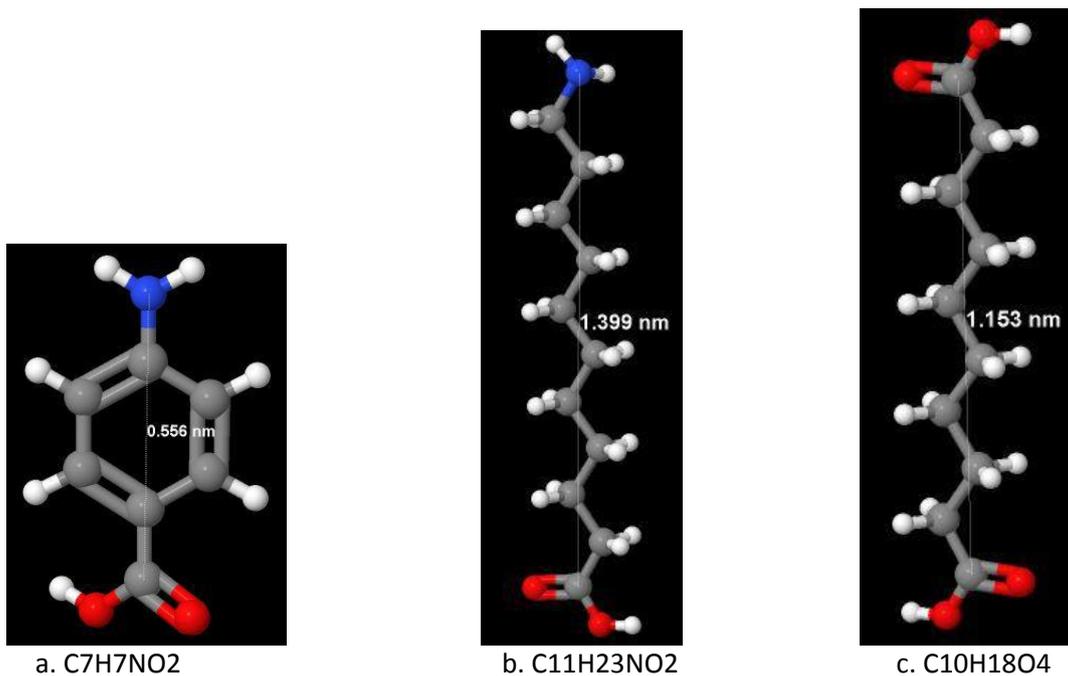


Foto 28: Estructuras químicas y longitudes de cadenas (nm) de inhibidores: a. Acido 4-aminobenzoico, b. Acido 11-Aminoundecanoico, c. Acido Sebacoico. Fuente: ChemSpider, RSC Advancing the chemical science. <http://www.chemspider.com/>.

Para entender el trabajo que desempeñan los inhibidores químicos en la disolución será necesario tener claros los conceptos de pKa y constante de disociación ácida:

pKa es la fuerza que tienen las moléculas de disociarse (es el logaritmo negativo de la constante de disociación ácida de un ácido débil). (16)

$$pKa = -\log Ka \quad [9]$$

Una forma conveniente de expresar la relativa fortaleza de un ácido es mediante el valor de su pKa, que permite ver de una manera sencilla en cambios pequeños de pKa los cambios asociados a variaciones grandes de Ka. Valores pequeños de pKa equivalen a valores grandes de Ka (constante de disociación) y, a medida que el pKa decrece, la fortaleza del ácido aumenta.

Un ácido será más fuerte cuanto menor es su pKa y en una base ocurre al revés, que es más fuerte cuanto mayor es su pKa.

Esas constantes de disociación no son fijas, dependen de otras variables. Por ejemplo, la constante de disociación cambia a temperaturas diferentes. Sin embargo, mantiene su valor a la misma temperatura, ante cambios de la concentración de alguna de las especies o incluso ante la acción de un catalizador.

Una constante de disociación ácida, Ka, (también conocida como constante de acidez, o constante de ionización ácida) es una medida cuantitativa de la fuerza de un ácido en solución. Es la constante de equilibrio de una reacción conocida como disociación en el contexto de las reacciones ácido-base. El equilibrio puede escribirse simbólicamente como: (17)



donde HA es un ácido genérico que se disocia dividiéndose en A⁻, conocida como base conjugada del ácido, y el ion hidrógeno o protón, H⁺, que, en el caso de soluciones acuosas, existe como un ion hidronio solvatado. En el ejemplo que se muestra en la figura, HA representa el ácido acético, y A⁻ el ion acetato. Las especies químicas HA, A⁻ y H⁺ se dice que están en equilibrio cuando sus concentraciones no cambian con el paso del tiempo. La constante de disociación se escribe normalmente como un cociente de las concentraciones de equilibrio (en mol/L), representado por [HA], [A⁻] y [H⁺]:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad [11]$$

Debido a los muchos órdenes de magnitud que pueden abarcar los valores de K_a, en la práctica se suele expresar la constante de acidez mediante una medida logarítmica de la constante de acidez, el pKa, que es igual al -log₁₀, y que también suele ser denominada constante de disociación ácida:

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad [12]$$

A mayor valor de pKa, la extensión de la disociación es menor. Un ácido débil tiene un valor de pKa en un rango aproximado de -2 a 12 en agua. Los ácidos con valores de pKa menores que aproximadamente -2 se dice que son ácidos fuertes; un ácido fuerte está casi completamente disociado en solución acuosa, en la medida en que la concentración del ácido no disociado es indetectable.

Los valores de pKa para los ácidos fuertes, pueden ser estimados por medios teóricos o por extrapolación de medidas en medios no acuosos, en los que la constante de disociación es menor, tales como acetonitrilo y dimetilsulfóxido.

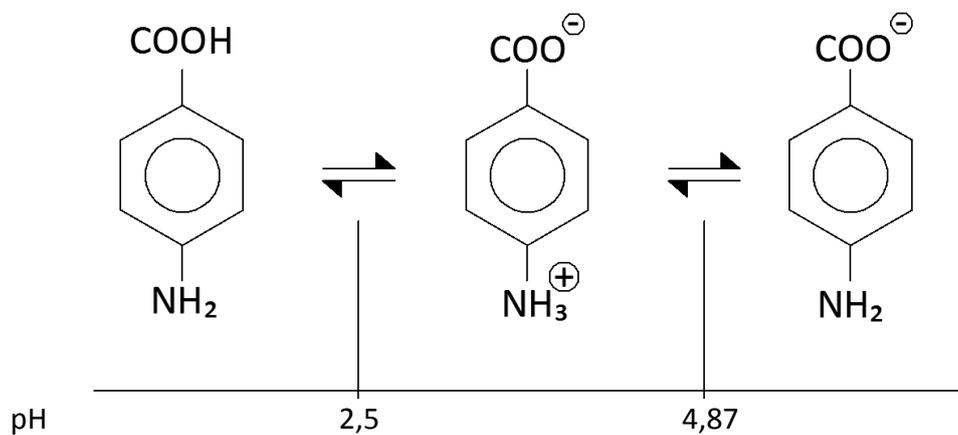
Se ha trabajado con 3 ácidos: 4-aminobenzoico, Sebácico y 11-Aminoundecanoico. De los cuales tenemos sus valores pK_{a1} y pK_{a2} :

| ELEMENTO | pK_{a1} | pK_{a2} |
|---------------------|-----------|-----------|
| 4-aminobenzoico | 2,501 | 4,874 |
| Sebácico | 4,72 | 5,45 |
| 11-Aminoundecanoico | 4,55 | 11,15 |

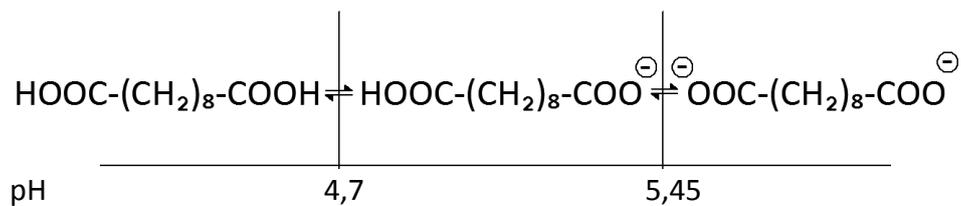
Tabla 6: pK_a inhibidores organicos.

Las especies de los inhibidores a disintos pH's queda de la siguiente forma:

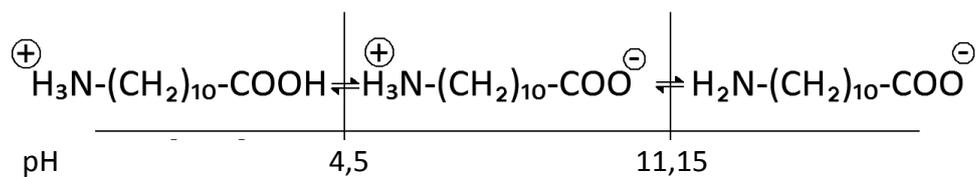
ÁCIDO 4-AMINOBEZOICO ($C_7H_7NO_2$)



ÁCIDO SEBÁCICO ($C_{10}H_{18}O_4$)



ÁCIDO 11-AMINOUNDECANOICO ($C_{11}H_{23}NO_2$)



Representamos gráficamente los datos de la tabla para cada inhibidor:

Ácido 4-aminobenzoico. $pK_{a1}=2,501$ y $pK_{a2}=4,874$

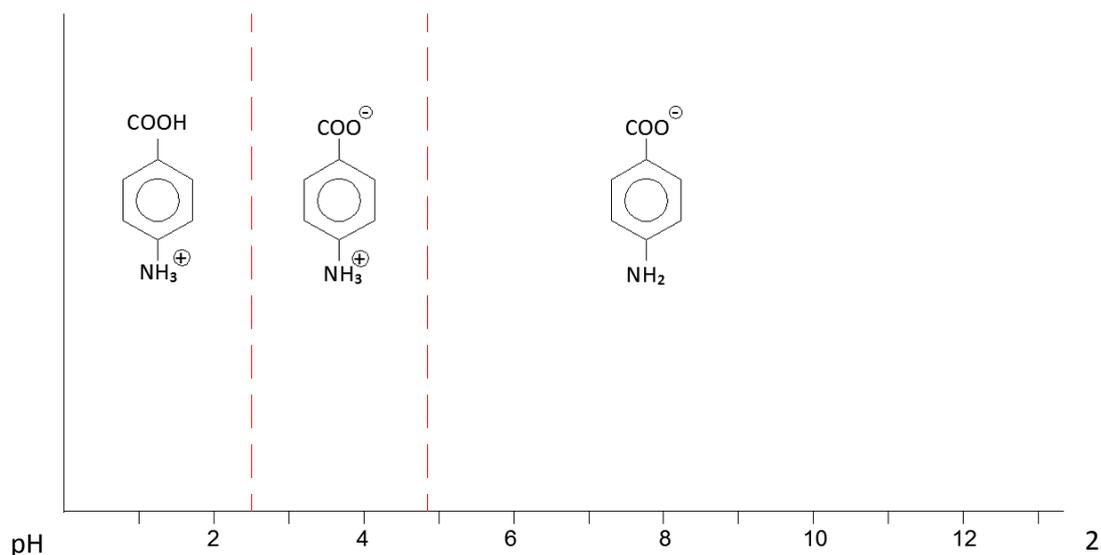
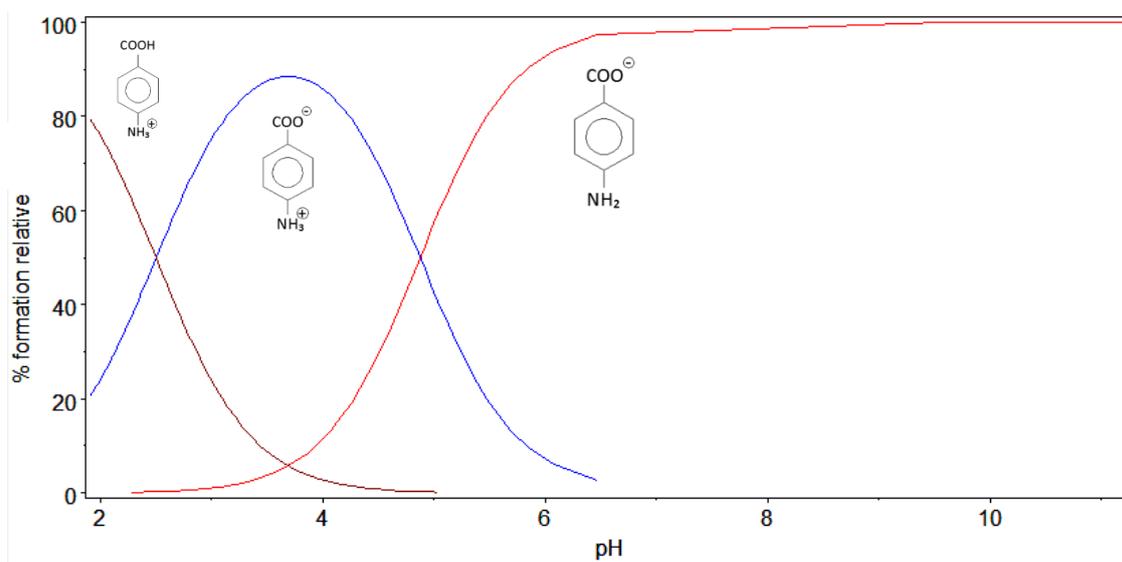


Diagrama de distribución de especies:



Podemos observar que la especie predominante a partir de $pH=4,874$ es la que tiene una sola carga negativa.

Esta especie es idónea ya que es la única especie de las 3 que tiene solo carga negativa, por tanto se anclara mejor al Fe^+ en presencia de H_2O y cloruros o sulfatos. También destacar que tengamos esta especie a $pH 4,87$ ya que los valores de nuestros experimentos serán desde $pH 7$ hasta $pH 12,5$ y por tanto se observará una buena inhibición desde los pH más bajos en los que podremos encontrar el hormigón armado.

Ácido Sebácico. $pK_{a1}=4,72$ y $pK_{a2}=5,45$

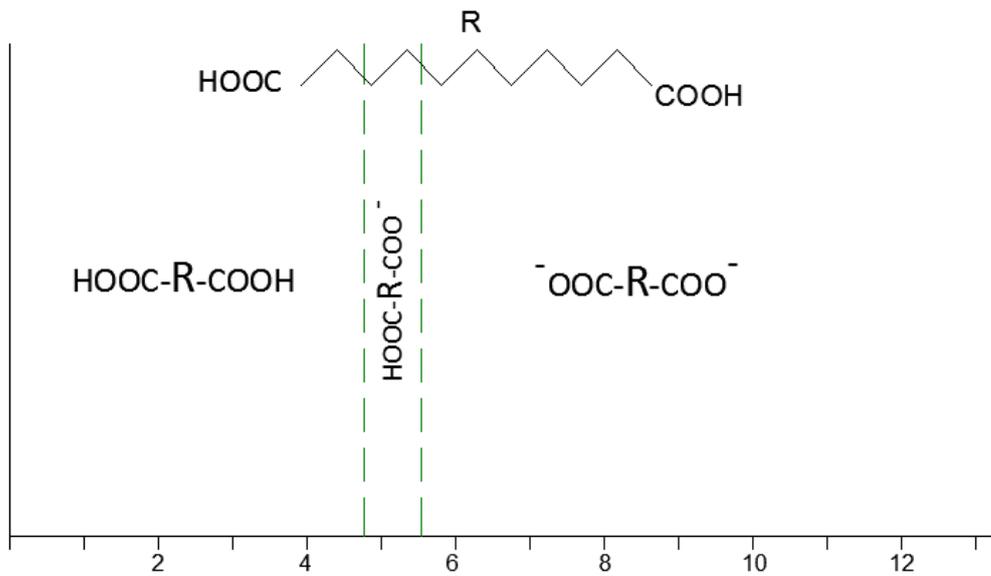
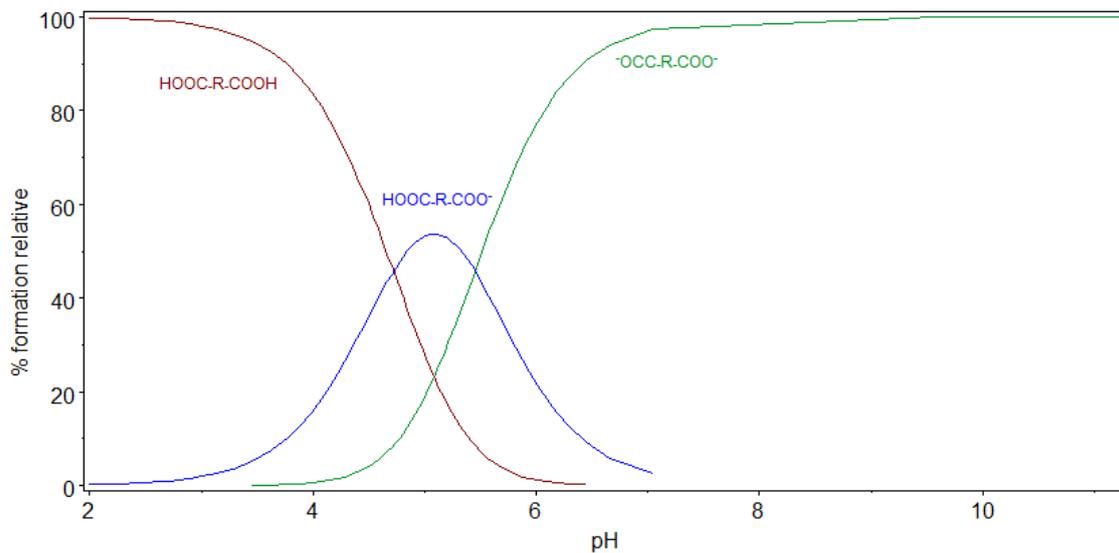


Diagrama de distribución de especies



Podemos observar que la especie predominante a partir de $\text{pH}=5,45$ es **⁻OOC-R-COO⁻**

La especie **⁻OOC-R-COO⁻** es la más idónea ya que es la especie que más cargas negativas tiene de las 3, por tanto se anclara mejor al Fe^+ en presencia de H_2O y cloruros o sulfatos. También destacar que tengamos esta especie a pH 5,45 ya que los valores de nuestros experimentos serán desde pH 7 hasta pH 12,5 y por tanto se observará una buena inhibición desde los pH más bajos en los que podremos encontrar el hormigón armado.

Ácido 11-Aminoundecanoico. $pK_{a1}=4,55$ y $pK_{a2}=11,15$

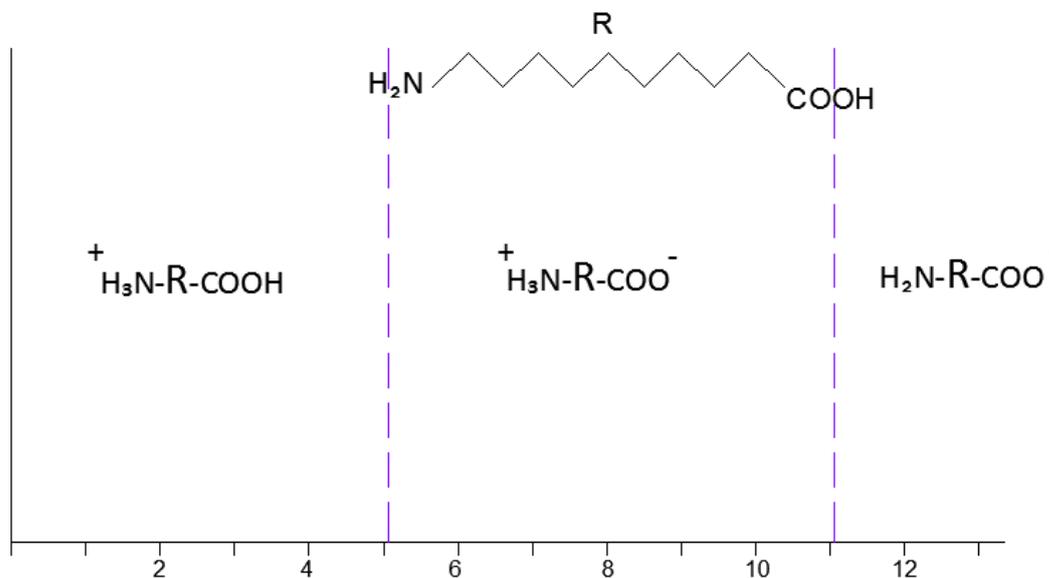
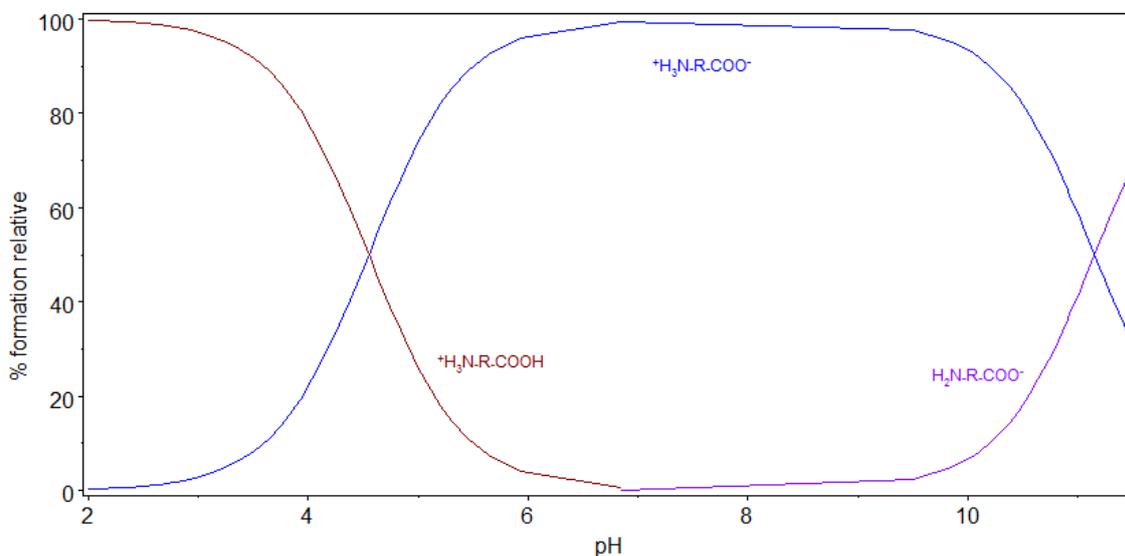


Diagrama de distribución de especies



Podemos observar que la especie predominante a partir de $pH=11,15$ es **$H_2N-R-COO^-$**

La especie **$H_2N-R-COO^-$** es la más idónea ya que es la única especie solo tiene cargas negativas, por tanto se anclara mejor al Fe^+ en presencia de H_2O y cloruros o sulfatos. La diferencia que vemos en este inhibidor respecto a los otros dos es que obtenemos la mejor especie para la inhibición a partir de $pH 11,15$ y como los valores de nuestros experimentos serán desde $pH 7$ hasta $pH 12,5$ observará una buena inhibición a partir de $pH 11$.

Si superponemos las gráficas de zonificación de pKa's y los diagramas de distribución llegaremos a una clara conclusión:

- Ácido 4-aminobenzoico —
- Ácido Sebácico —
- Ácido 11-Aminoundecanoico —

Gráfica zonificación pKa:

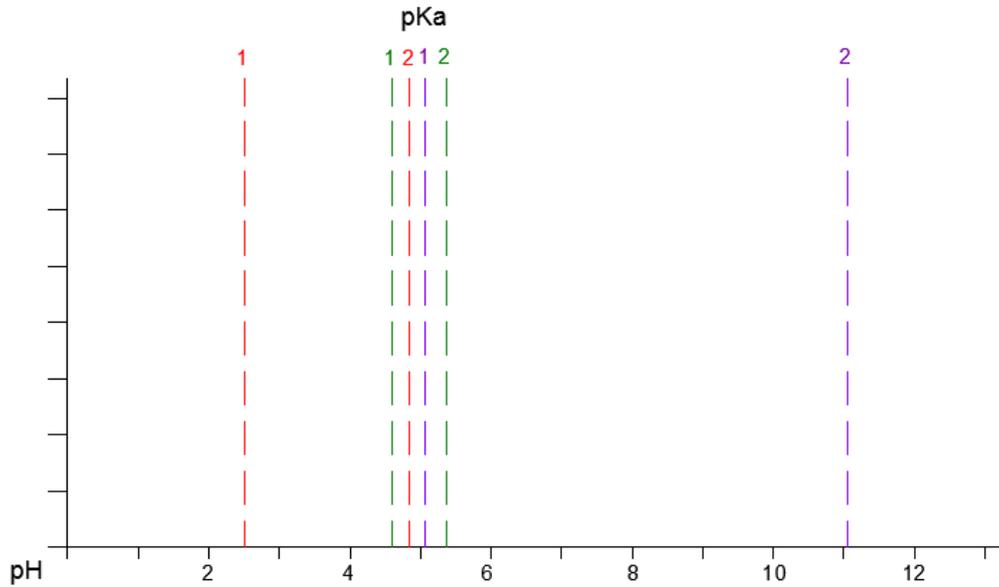
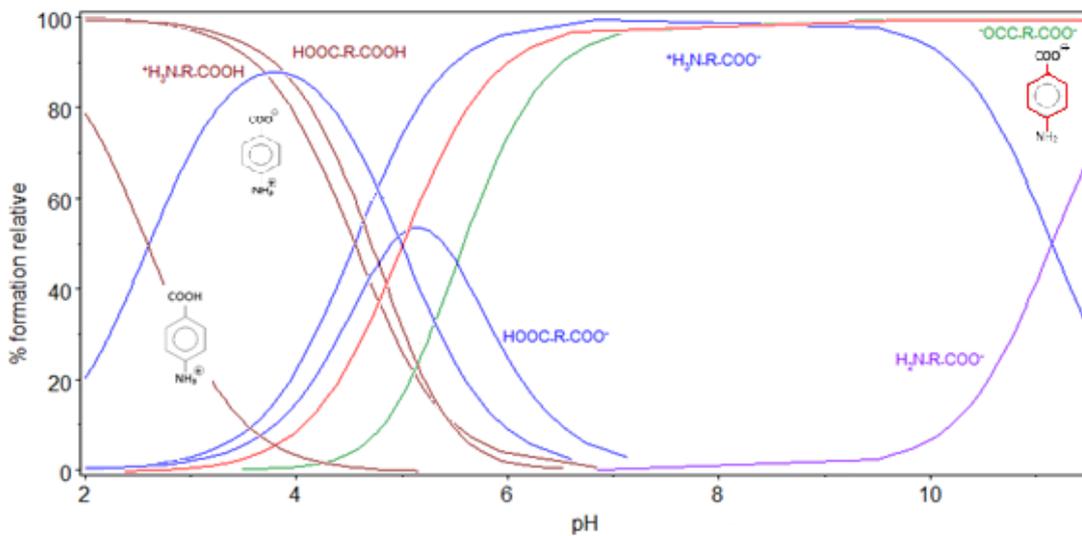


Diagrama distribución de especies:



Los inhibidores Ácido 4-aminobenzoico y Sebácico tienen la especie que mejor podría inhibir la corrosión entorno al pH 5 mientras que el 11-Aminoundecanoico lo haría entorno al pH 11, podremos intuir por tanto que el inhibidor que menos nos rendirá será el 11-Aminoundecanoico ya que trabajaremos a pH's 7, 9, 11 y 12,5. En la fase experimental podremos aclarar con exactitud cuál de los inhibidores trabajará mejor en nuestras condiciones.

Para verificar la eficacia que teóricamente presentarán los inhibidores encontramos algunos artículos que reforzaran nuestra hipótesis.

Nabel y Mohamed en su artículo nos hablan de la eficacia de inhibición de la corrosión del ácido p-4-aminobenzoico (4-aminobenzoico) para el aluminio en 4N HCl.(18)

Sintetizaron una nueva serie de anfífilos no iónicos y sus estructuras químicas se confirmaron mediante análisis elemental, espectroscopía de FTIR y espectros. Su motivación vino determinada por los elementos ferrosos, metales no ferrosos y sus aleaciones utilizadas en las industrias, y como estos se ven sometidos continuamente a ataques ácidos quieren añadir inhibidores químicos para mejorar la capacidad de estos a la corrosión. Finalmente verificaron la eficiencia del inhibidor.

También encontramos artículos relacionados con los dicarboxilatos (Como el ácido Sebácico).

U. Rammelt, S. Koehler y G. Reinhard en su artículo demuestran que todos los carboxilatos investigados son eficaces en la presencia de aire. La mayoría de los carboxilatos actúan predominantemente a defectos locales en la primaria capa de óxido mediante la formación de compuestos débilmente solubles de Fe (III). Encontraron, también, que la capacidad de adsorción de dicarboxilatos es débil, pero el efecto de protección a la corrosión se puede mejorar considerablemente, si mezclas de dicarboxilatos con monocarboxilatos. El efecto de inhibición adicional se atribuyó a la capacidad de los monocarboxilatos para adsorber más fuerte en la superficie de acero dulce cubierto de óxido de dicarboxilatos. (19)

Encontramos, aunque quizá saliéndonos de nuestros inhibidores, un artículo donde la histidina (un tipo de aminoácido) también sirve como inhibidor de corrosión.

Marian Bobina, Andrea Kellenberger, Jean-Pièrre Millet, Cornelia Muntean a y Nicolae Vaszilcsin nos muestran como las eficiencias de inhibición obtenidas por mediciones de pérdida de peso están en buen acuerdo con los valores dados por el método de Tafel e impedancia electroquímica espectroscopía. La adsorción de L-histidina obedece a la isoterma de Langmuir y los valores negativos de Gibbs energía indican la naturaleza de las interacciones entre moléculas inhibitoras y superficie metálica. Además, el efecto de inhibición lo estudiaron usando microscopía electrónica de barrido y análisis de rayos X de dispersión de energía.

Concluyen su artículo avalando las buenas eficiencias de inhibición de la L- histidina en solución acética de etilo / ácido de sodio hace que sea una alternativa adecuada como inhibidor de la corrosión con el medio ambiente en soluciones de deshielo en el que el acetato de sodio es un componente principal. Las ventajas de este inhibidor consisten en biodegradabilidad y cero impactos sobre el medio ambiente. (20)

Por tanto, podemos predecir que nuestra investigación puede darnos resultados positivos utilizando los inhibidores (4-aminobenzoico, Sebácico y 11-Aminoundecanoico), ya que como hemos visto existen precedentes que avalan nuestras predicciones.

5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

La mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, es decir, su desarrollo implica transferencia de carga. El desarrollo de métodos electroquímicos permitió la detección precoz de la rotura de la pasividad de las armaduras y la adopción de medidas preventivas. Midiendo las variables eléctricas, es posible determinar las velocidades de corrosión y otros parámetros importantes.

Dentro de las técnicas electroquímicas, podemos obtener dos tipos de resultados:

Datos cualitativos: Nos aportan información sobre las cualidades del sistema que estamos ensayando. Busca la explicación de los diferentes aspectos de un comportamiento. Responde a las preguntas de por qué y el cómo.

El método más utilizado es la medida del potencial del sistema a circuito abierto. En combinación con el pH del medio, el potencial de corrosión nos puede orientar sobre los estados activos o pasivos de la estructura. No obstante, la variación de los potenciales de corrosión es muy amplia en función del grado de humectación de la red de poros del mortero u hormigón, pudiendo inducir a graves errores en la interpretación de los datos obtenidos. Este tipo de ensayos nos dan información del estado del proceso de corrosión pero es necesario la realización de ensayos cuantitativos que nos ayuden a obtener mayor información. (21)

Datos cuantitativos: Permite examinar los datos de manera numérica, apoyándose frecuentemente en la estadística, buscando modelos numéricos. Responde a las preguntas de cuál, dónde o cuándo.

Cualquier material metálico sumergido en un medio corrosivo tiene un potencial característico en ausencia de influencias externas, que se conoce como potencial de reposo que denominaremos E_{corr} . Externamente se puede actuar sobre el elemento imponiéndole un potencial y registrando la intensidad de corriente que circula por el sistema. Si restamos al potencial aplicado al E_{corr} : $E - E_{corr}$ obtenemos la medida de la modificación impuesta, lo que se conoce como polarización, y a la relación que se establece entre el potencial e intensidad, como curva de polarización. (22)

En el potencial de corrosión, a causa de la electroneutralidad de la materia, los procesos de oxidación y reducción se compensan.

$$i_a = i_c = i_{corr} \quad [13]$$

Existen dos métodos para la determinación de las velocidades de corrosión, método de intersección y el de resistencia a la polarización. En ambos métodos se emplea la técnica de la voltametría cíclica, que consiste en aplicar al electrodo un proceso de carga y descarga, normalmente con un mínimo de dos ciclos, comprobándose la respuesta del potencial en función de la intensidad de carga transmitida.

Para la realización del ensayo de voltametría cíclica es necesario trabajar con tres electrodos:

- Electrodo de trabajo: Es el elemento que queremos ensayar, por lo que propiciaremos su proceso de oxidación. Su nivel de Fermi estará por encima del nivel del contraelectrodo para que la retirada de electrones tenga lugar. Es necesario que el electrodo sea rotatorio para

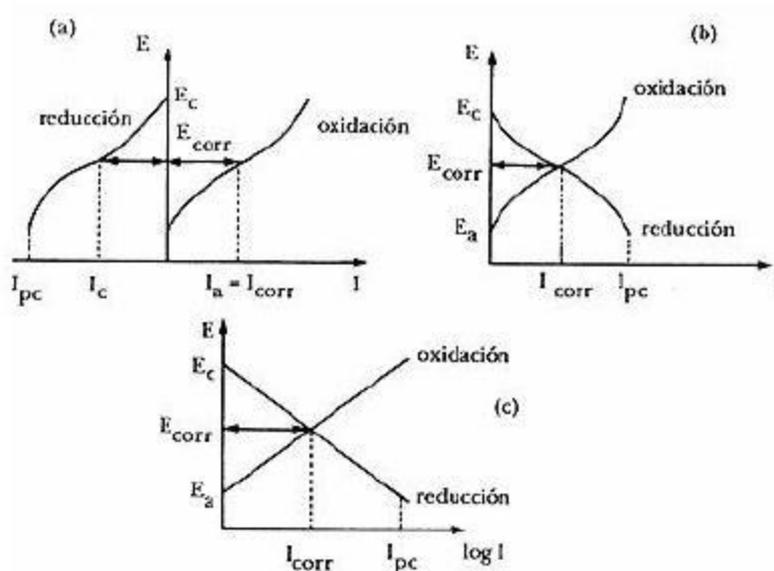
eliminar las burbujas de aire que puedan existir en la superficie, eliminar los productos de corrosión generados que pueden interferir en los resultados y provocar el movimiento de la disolución para que, por convección, el oxígeno pueda penetrar hasta la zona que se está polarizando.

- Contraelectrodo: Su función es propiciar la reacción redox. Debe tener un nivel de Fermi por debajo del nivel del electrodo de trabajo. Suelen utilizarse materiales nobles, como el platino, o no polarizables, como el acero inoxidable.

- Electrodo de referencia: Son elementos no polarizables que mantienen un potencial eléctrico constante independientemente de la naturaleza de la disolución. Se suelen utilizar electrodo de hidrógeno o calomelanos (conductor metálico de Ag embebido en una disolución de haluro soluble de Ag y KCl).

Desde el punto de vista cinético, en un sistema donde tiene lugar la oxidación, existe un balance equilibrado entre las reacciones anódicas y las catódicas, dando lugar al potencial de equilibrio de la reacción. El fenómeno de la polarización es el desplazamiento del potencial de equilibrio. Una forma de representar esta reacción de polarización de un metal, es el diagrama de Evans, en el que se relaciona la intensidad de corriente con el potencial aplicado, o el de Tafel, cuando se representa el logaritmo de la intensidad con el potencial.

En las gráficas 9, 10 y 11 se puede observar el proceso de realización de un diagrama de Evans:



Gráficas 9, 10 y 11: Procesos de realización de un diagrama de Evans.

La base electroquímica del método establece que la barrera de energía que debe vencerse en la transferencia de carga es afectada por el campo eléctrico y, aplicando la teoría de la cinética electroquímica, que las densidades de corriente de los procesos parciales responden a las siguientes expresiones: (*)

$$i_a = i_{corr} \exp \left(\alpha n F / RT \times \eta \right) \quad [14]$$

$$i_c = -i_{corr} \exp(-\beta nF/RT \times \eta) \quad [15]$$

Donde i_a es la intensidad del proceso anódico, i_c es la intensidad del proceso catódico, T es la temperatura absoluta, R es la constante de los gases perfectos, F es el Faraday (96.500 culombios), η es la polarización aplicada, n es el cambio de valencia en el proceso redox, α y β son los coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa eléctrica y i_{corr} es la intensidad de corriente buscada.

La electroneutralidad de la materia impone a todos los sistemas que, en ausencia de perturbaciones externas, se corroan a su potencial de corrosión libre (E_{corr}). La exigencia de una estricta equivalencia entre las intensidades de los procesos anódicos y catódicos parciales, implica que se deba cumplir la siguiente expresión:

$$i_{total} = i_a + i_c \quad [16]$$

Cuando se rompe el equilibrio, imponiendo una polarización al electrodo, se aprecia una corriente externa, que responde a la siguiente expresión:

$$i_{total} = i_a + i_c = i_{corr} [\exp(\alpha nF/RT \times \eta) - \exp(-\beta nF/RT \times \eta)] \quad [17]$$

Partiendo de esta ecuación se consigue, a través de dos casos límite, que corresponde con el método de las rectas de Tafel, o método de intersección, y el método de resistencia a la polarización, una estimación de i_{corr} y, por consiguiente, de la velocidad de corrosión. (13)

Método de intersección o de rectas Tafel

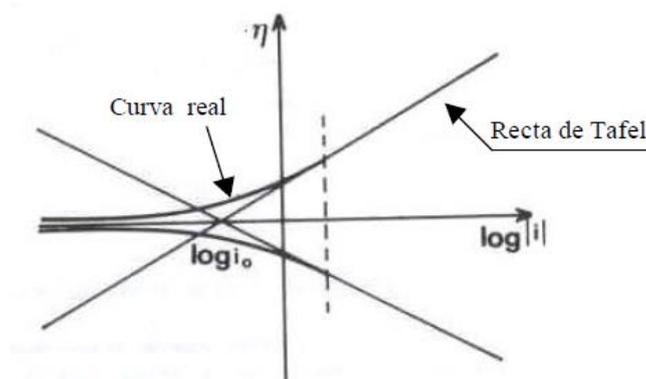
La observación y el establecimiento de la relación existente entre la corriente y el potencial del electrodo datan de ya casi un siglo, desde que Tafel, en 1905, dedujo de manera teórica, para la reacción de reducción del protón, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible. (23)

Esta ley se representa por las reacciones siguientes:

- Para una reacción anódica ($i > 0$):
 $\eta_a = a + b \cdot \log i \quad (b > 0) \quad [18]$

- Para una reacción catódica ($i < 0$):
 $\eta_c = a' + b' \cdot \log |i| \quad (b' > 0) \quad [19]$

En coordenadas semi-logarítmicas, estas relaciones se representan por las rectas de la gráfica 12:



Gráfica 12: representación rectas Tafel.

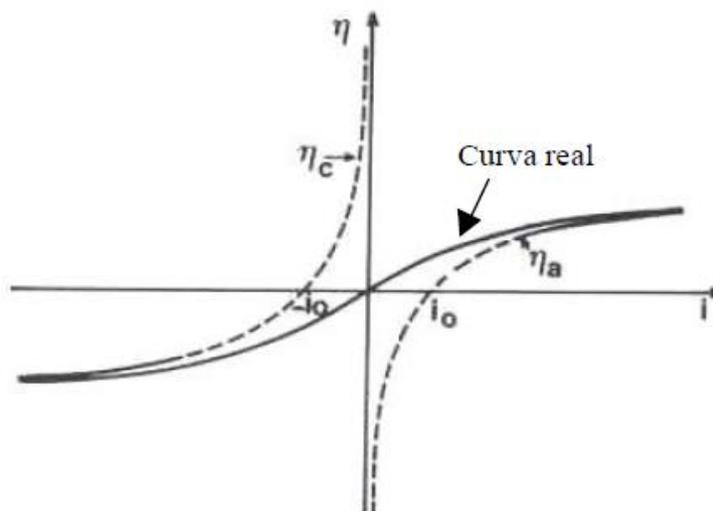
Estas fórmulas son válidas solamente para una corriente i suficientemente grande, es decir para un sistema bastante alejado del equilibrio. Lo que es evidente, puesto que se debe obtener a $i=0$ un sobrepotencial $h = 0$ y no $h = \pm \infty$ como lo indicaría la ley de Tafel.

Si las reacciones anódicas y catódicas consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema casi reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente i_0 . Se tiene entonces:

$$-a/b = -a\zeta/b\zeta = \log i_0 \quad [20]$$

Con las mismas coordenadas semi-logarítmicas, la curva de polarización real está constituida de dos ramas, una anódica y otra catódica, siendo cada una asintótica de la recta de Tafel correspondiente.

En coordenadas ordinarias, las curvas de Tafel anódicas y catódicas para un mismo sistema tiene la forma representada en la gráfica 13:



Gráfica 13: Curva Tafel.

Esta ley de Tafel tiene un papel importante en electroquímica y es en la búsqueda de su justificación teórica que se han podido encontrar las hipótesis correctas para el mecanismo de una reacción electroquímica.

(Nota: Es interesante saber, desde punto de vista histórico, que la ley de Tafel fue deducida teóricamente a partir de una hipótesis errónea)

6 FASE EXPERIMENTAL

6.1 Materiales y técnicas realizadas

En nuestra fase experimental hemos embebido los electrodos en disoluciones con inhibidor realizando dos métodos de ensayos diferentes:

1. Polarización de los electrodos y recogiendo los datos mediante un potencióstato (Autolab)

La finalidad del primer método empleado es provocar la polarización del electrodo para poder determinar la velocidad de corrosión y establecer los parámetros de actuación de los inhibidores. Se trata, por lo tanto, de un ensayo destructivo.

2. Seguimiento de la evolución de los potenciales mediante un multisensor

Con este método pretendemos hacer el seguimiento de los potenciales desde la puesta de los electrodos en las disoluciones con inhibidor hasta la estabilización del potencial (OCP), dicho seguimiento es entorno a las 15 horas y determinaremos el tiempo necesario para que los potenciales se estabilicen.

Emplearemos dos técnicas diferentes para determinar la velocidad de corrosión: voltametría cíclica y rp.

Los electrodos estarán embebidos en una disolución de NaCl (0,1M) Y Na₂SO₄. Se realizan disoluciones de 0,5 l de volumen añadiendo 2,922 gr. de NaCl y agua destilada. Se utiliza una balanza electrónica marca Mettler modelo PG1003-S con tres decimales y un mezclador que funciona con agitadores imantados.

Una vez diluido, se añade uno de los siguientes inhibidores:

- Ácido 4-aminobenzoico (C₇H₇NO₂)
- Ácido Sebácico (C₁₀H₁₈O₄)
- Ácido 11-Aminoundecanoico (C₁₁H₂₃NO₂)

La proporción de inhibidor es del 7‰, cantidad que nos recomienda los fabricantes de inhibidores comerciales.

Como se ha comentado, el volumen de las disoluciones creadas para los ensayos es de 0,5 l, por lo que la cantidad de inhibidor en cada disolución será de 3,5 gr. (7% de 0,5l es 3,5g)

Las disoluciones se ajustan a cuatro pH's: 7, 9, 11 y 12,5. (Rangos en los que podemos encontrar el hormigón)

Cuando realizamos las disoluciones de los cloruros o sulfatos con los distintos inhibidores nos encontramos que el pH resultante es menor a 7, por tanto nos dispondremos a ajustar los valores de este pH para que aumenten a los valores necesarios con Hidróxido de sodio (NaOH). Esta sustancia no modifica las características de la disolución, modificando solamente el pH.

A continuación vemos ilustraciones con algunas fases de la fabricación de disoluciones.



29



30



31



32



33

Fotos 29,30, 31, 32, 33: Proceso de la disolución.

29 Pesamos el inhibidor 3,5 gramos como nos indica el fabricante (7‰) de 0,5L= 3,5g.

30 Pesamos la Sal para tener una disolución de 0,5L a 0,1M, sabiendo el m_r , NaCl \rightarrow 2,92g.

31 y **32** Disolvemos la sal y el ácido en agua y ajustamos el pH con un pH-metro.

33 Podemos apreciar como al aumentar de pH la constante de solubilidad aumenta y la disolución se vuelve transparente, validando por tanto la muestra.

Electrodos

Se emplean barras de acero B500 SD de diámetro 10 mm. La metodología de fabricación es la siguiente:

- 1) Mecanizado lateral de la barra para la eliminación de la corruga.
Comprobación de los diámetros para la obtención de una sección constante.
- 2) Colocación de un casquillo roscado en la base de la barra para permitir su colocación en el medidor del electrodo de trabajo.
- 3) Colocación de los electrodos en el interior de los recipientes donde se revestirán de resina.

- 4) Vertido de la resina epoxi de protección. Material de la marca RS, con número de referencia 199-1468. Este material es inerte a los procesos de corrosión y no altera las características de la barra.
- 5) Secado en estufa hasta solidificación de la envoltante de resina.
- 6) Retirada del encofrado de plástico y pulido de los extremos superiores del electrodo, eliminando cualquier tipo de irregularidad. Marcaje lateral de los electrodos para su identificación.



Fotos 34, 35, 36 y 37: Diversas fases de la fabricación de los electrodos. Fuente: Jose Manuel Gandía Romero.

Se utilizan cuatro electrodos de trabajo numerados 1, 2, 3 y 4. Las dimensiones son las siguientes:

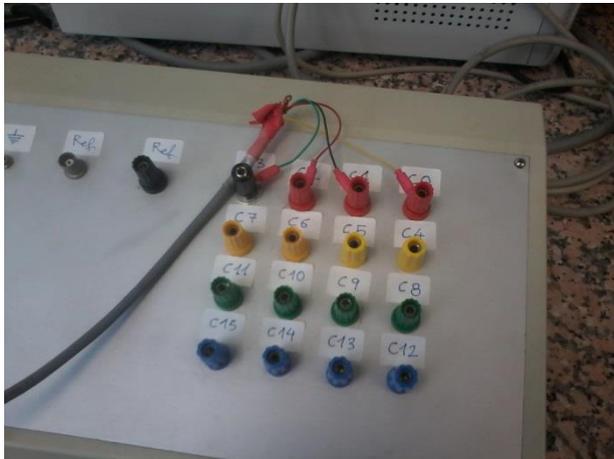
| ELECTRODO | DIÁMETRO (Cm) | SUPERFICIE (Cm ²) |
|-----------|---------------|-------------------------------|
| 1 | 0,47 | 0,173 |
| 2 | 0,47 | 0,173 |
| 3 | 0,46 | 0,166 |
| 4 | 0,455 | 0,163 |

Tabla 7: Dimensiones de los electrodos.



Foto 38: Electrodos preparados para los ensayos. Fuente: Pablo Monzón Bello.

La colocación del cableado para la motorización de la evolución de los potenciales mediante un multisensor es la siguiente:



Asignamos los colores de los cables por orden alfabético para controlar posibles errores de lectura:

C0 (Electrodo 1) AMARILLO

C1 (Electrodo 2) NEGRO

C2 (Electrodo 3) ROJO

C3 (Electrodo 4) VERDE

Foto 39: Colocación cableado en multisensor.

Dejaremos las disoluciones al menos 12 horas a una temperatura media de 25:



Foto 40 .Termostato a 25°. Fuente: Propia

El proceso de termostatación es importante porque mantiene las muestras a temperatura controlada durante todo el proceso.

Para la realización de las técnicas de ensayos se utiliza el equipo Autolab PGSTAT 302, con el que se puede variar el potencial de circulación y emitir ondas sinusoidales a diferentes frecuencias.

Para la realización de los ensayos y el análisis posterior de los resultados, se utiliza el siguiente programa Nova 1.8 Programa para la interpretación de resultados y ajuste de gráficas.



Foto 41: Autolab y Nova instalado en portátil. Fuente: propia.

El ensayo de voltametría cíclica se realizará en los cuatro electrodos y para disoluciones a pH 7, 9, 11 y 12,5.



Foto 42: Vista general del autolab conectado a la disolución. Fuente: Propia.

La colocación de la jaula de Faraday es imprescindible para el ensayo de nuestros electrodos.

Una jaula de Faraday es una caja metálica que protege de los campos eléctricos estáticos. Debe su nombre al físico Michael Faraday, que construyó una en 1836. Se emplean para proteger de descargas eléctricas, ya que en su interior el campo eléctrico es nulo. (*)

El funcionamiento de la jaula de Faraday se basa en las propiedades de un conductor en equilibrio electrostático. Cuando la caja metálica se coloca en presencia de un campo eléctrico externo, las cargas positivas se quedan en las posiciones de la red; los electrones, sin embargo, que en un metal son libres, empiezan a moverse puesto que sobre ellos actúa una fuerza dada por: (24)

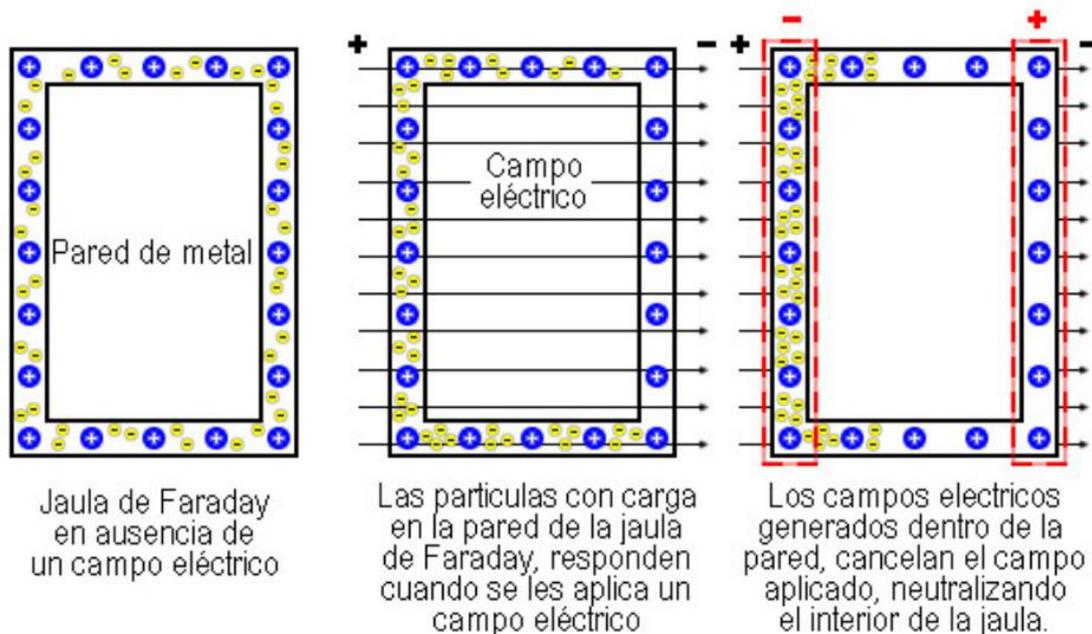
$$\vec{F} = e \vec{E}_{ext} \quad [21]$$

Donde e es la carga del electrón. Como la carga del electrón es negativa, los electrones se mueven en sentido contrario al campo eléctrico y, aunque la carga total del conductor es cero, uno de los lados de la caja (en el que se acumulan los electrones) se queda con un exceso de carga negativa, mientras que el otro lado queda con un defecto de electrones (carga positiva). Este desplazamiento de las cargas hace que en el interior de la caja se cree un campo eléctrico (representado en rojo en la siguiente animación) de sentido contrario al campo externo, representado en azul.

El campo eléctrico resultante en el interior del conductor es por tanto nulo

Como en el interior de la caja no hay campo, ninguna carga puede atravesarla; por ello se emplea para proteger dispositivos de cargas eléctricas. El fenómeno se denomina apantallamiento eléctrico.

Muchos dispositivos que empleamos en nuestra vida cotidiana están provistos de una jaula de Faraday: los microondas, escáneres, cables, etc. Otros dispositivos, sin estar provistos de una jaula de Faraday actúan como tal: los ascensores, los coches, los aviones, etc. Por esta razón se recomienda permanecer en el interior del coche durante una tormenta eléctrica: su carrocería metálica actúa como una jaula de Faraday.



Gráfica 13: Jaula de Faraday

La colocación del instrumental para la realización de la voltametría cíclica y el rp es la siguiente:

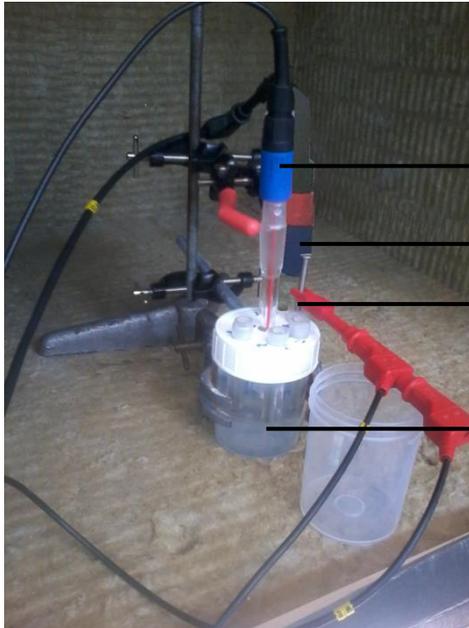
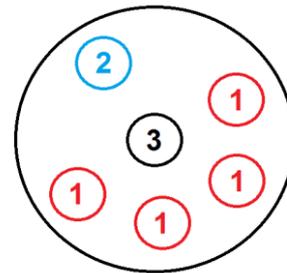


Foto 43: Colocación instrumental. Fuente: propia.

- | |
|-----------------------------|
| 1 ELECTRODOS DE TRABAJO |
| 2 ELECTRODO DE REFERENCIA |
| 3 CONTRAELECTRODO (CONTROL) |
| 4 DISOLUCIÓN |



Vista aérea colocación.

Se establecen los siguientes parámetros:

- Se utiliza un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomelanos.
- En el ensayo de voltametría, la variación de potencial se realizará a 0,01 V/s. En función del potencial de la disolución sin inhibidor, el barrido de potencial se establece en el rango de -0,80 V a +0,40 V.
- Antes del inicio de cada ensayo se mide el pH de la disolución, ajustándolo de ser necesario.
- Se dejan las disoluciones al menos 12 horas antes de su ensayo a temperatura de 25°C.
- Después de cada ensayo, al hacerse polarizado el extremo del electrodo, se eliminan los productos de corrosión con lija de gramaje pequeño.

Una vez obtenidos los resultados se determinará, por el método de las rectas de Tafel, los valores de intensidad de corrosión, resistencia a la polarización y velocidad de corrosión.

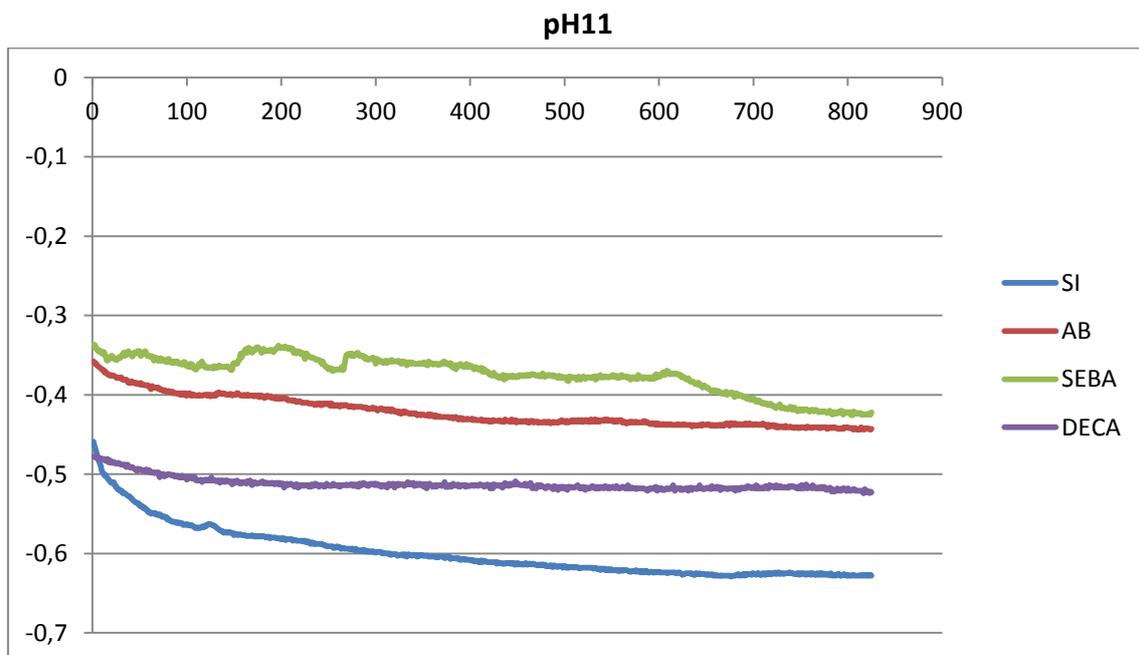
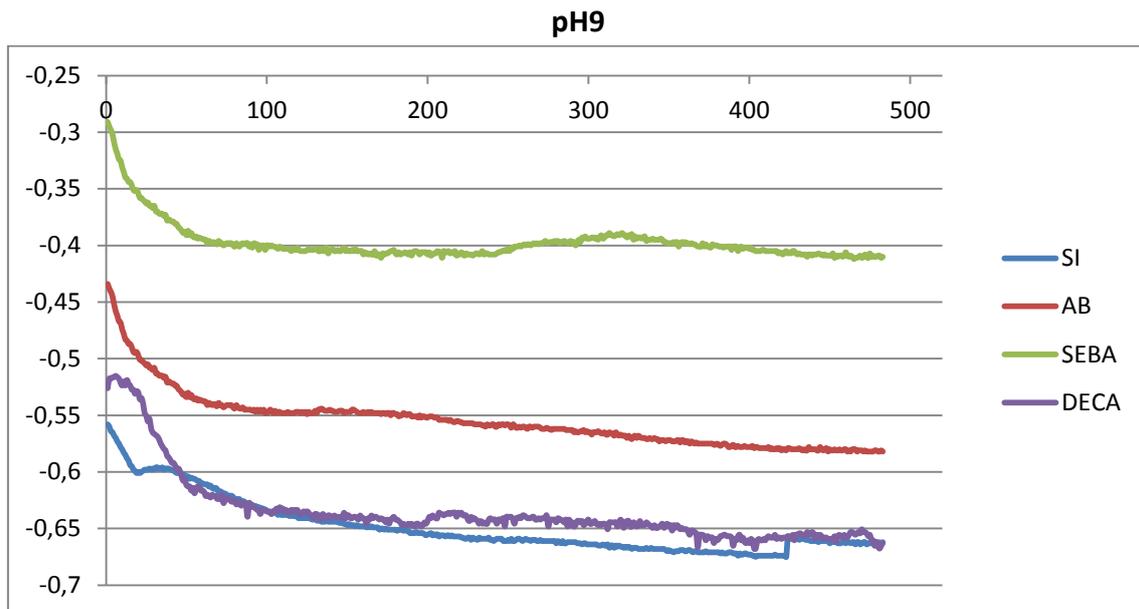
6.2 Evolución potencial

Como hemos explicado, después de dejar los electrodos con las disoluciones con cloruros y sulfatos más los distintos inhibidores y a distintos pH's (9 y 11) obtenemos las siguientes gráficas comparando el potencial en función del tiempo en minutos.

Estableceremos este código de letras y de colores para diferenciar las sustancias:

SI (Sin inhibidor) AB (4-aminobenzoico) SEBA (Sebácico) DECA (11-Aminoundecanoico)

6.2.1 Con cloruro (NaCl)



Se puede poner de relieve que los potenciales se estabilizan pasados unos 200-300 minutos (4 horas) después de la colocación de los electrodos dentro de las distintas disoluciones.

Después del seguimiento de la evolución del POTENCIAL a través del tiempo hemos hallado la diferencia que existe entre el potencial inicial y el potencial final pasadas 15 horas (Aunque como hemos comentado las reacciones se estabilizan a las 4 horas)

| SIN Inhibidor | | | |
|---------------|---------------|--------------|---------------|
| pH 9 | | pH 11 | |
| TIEMPO (Min) | POTENCIAL (V) | TIEMPO (Min) | POTENCIAL (V) |
| 0-10 | -0,55 | 0-10 | -0,46 |
| ≥200 | -0,66 | ≥200 | -0,61 |
| Diferencia | -0,11 | Diferencia | -0,15 |

| Ácido 4-aminobenzoico | | | |
|-----------------------|---------------|--------------|---------------|
| pH 9 | | pH 11 | |
| TIEMPO (Min) | POTENCIAL (V) | TIEMPO (Min) | POTENCIAL (V) |
| 0-10 | -0,425 | 0-10 | -0,345 |
| ≥200 | -0,58 | ≥200 | -0,447 |
| Diferencia | -0,155 | Diferencia | -0,102 |

| Ácido Sebácico | | | |
|----------------|---------------|--------------|---------------|
| pH 9 | | pH 11 | |
| TIEMPO (Min) | POTENCIAL (V) | TIEMPO (Min) | POTENCIAL (V) |
| 0-10 | -0,29 | 0-10 | -0,32 |
| ≥200 | -0,56 | ≥200 | -0,44 |
| Diferencia | -0,27 | Diferencia | -0,12 |

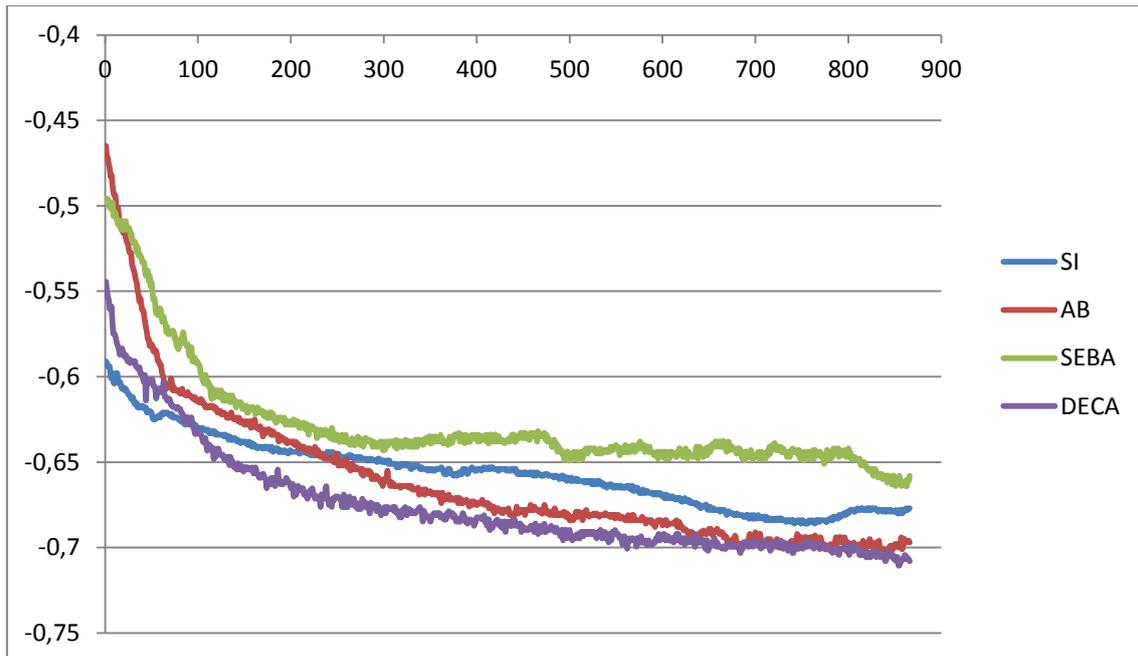
| Ácido 11-Aminoundecanoico | | | |
|---------------------------|---------------|--------------|---------------|
| pH 9 | | pH 11 | |
| TIEMPO (Min) | POTENCIAL (V) | TIEMPO (Min) | POTENCIAL (V) |
| 0-10 | -0,527 | 0-10 | -0,491 |
| ≥200 | -0,628 | ≥200 | -0,534 |
| Diferencia | -0,101 | Diferencia | -0,043 |

| | |
|------------|---------------|
| Media dif. | -0,131 |
|------------|---------------|

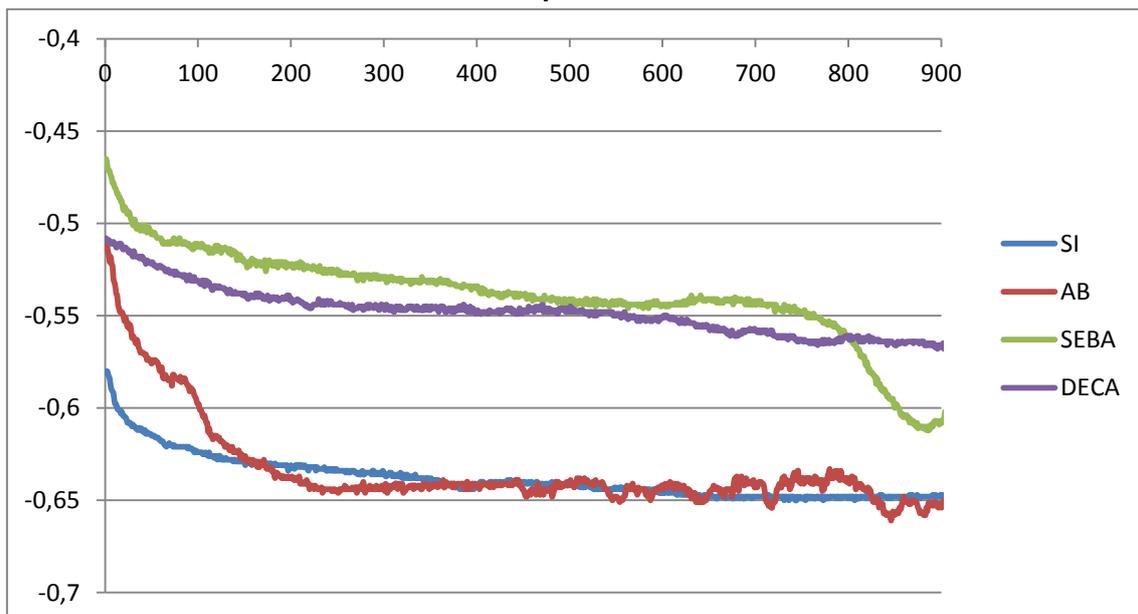
Observamos, por tanto, que de media los potenciales bajan 0,131 Voltios a las 15 horas de colocar los electrodos dentro de las disoluciones con los distintos ambientes.

6.3.2 Con sulfato (Na₂SO₄)

pH9



pH11



Volvemos a poner de relieve que los potenciales se estabilizan pasados unos 200-300 minutos (4 horas) después de la colocación de los electrodos dentro de las distintas disoluciones.

Después del seguimiento de la evolución del potencial a través del tiempo hemos hallado la diferencia que existe entre el potencial inicial y el potencial pasadas 12 horas (Aunque como hemos comentado las reacciones se estabilizan a las 2 horas)

| SIN Inhibidor | | | |
|---------------|---------------|--------------|---------------|
| pH 9 | | pH 11 | |
| TIEMPO (Min) | POTENCIAL (A) | TIEMPO (Min) | POTENCIAL (A) |
| 0-10 | -0,59 | 0-10 | -0,58 |
| ≥200 | -0,67 | ≥200 | -0,65 |
| Diferencia | -0,08 | Diferencia | -0,07 |

| Ácido 4-aminobenzoico | | | |
|-----------------------|---------------|--------------|---------------|
| pH 9 | | pH 11 | |
| TIEMPO (Min) | POTENCIAL (A) | TIEMPO (Min) | POTENCIAL (A) |
| 0-10 | -0,47 | 0-10 | -0,52 |
| ≥200 | -0,695 | ≥200 | -0,65 |
| Diferencia | -0,225 | Diferencia | -0,13 |

| Ácido Sebácico | | | |
|----------------|---------------|--------------|---------------|
| pH 9 | | pH 11 | |
| TIEMPO (Min) | POTENCIAL (A) | TIEMPO (Min) | POTENCIAL (A) |
| 0-10 | -0,5 | 0-10 | -0,465 |
| ≥200 | -0,652 | ≥200 | -0,6 |
| Diferencia | -0,152 | Diferencia | -0,135 |

| Ácido 11-Aminoundecanoico | | | |
|---------------------------|---------------|--------------|---------------|
| pH 9 | | pH 11 | |
| TIEMPO (Min) | POTENCIAL (A) | TIEMPO (Min) | POTENCIAL (A) |
| 0-10 | -0,54 | 0-10 | -0,51 |
| ≥200 | -0,72 | ≥200 | -0,55 |
| Diferencia | -0,18 | Diferencia | -0,04 |

| | |
|------------|---------------|
| Media dif. | -0,127 |
|------------|---------------|

Observamos que ocurre algo similar que con los cloruros, de media los POTENCIAL bajan 0,127 Voltios a las 15 horas de colocar los electrodos dentro de las disoluciones con los distintos ambientes.

6.3 Resultados ensayos electrodos

Voltametría cíclica.

Disolución NaCl y Na₂SO₄ (0,1M) sin inhibidores de corrosión:

| Compuesto | OCP (v) | media OCP (v) | icorr (nA) | media icorr (nA) | jcorr (nA) | media jcorr (nA) | Ω (kΩ) | media Ω (kΩ) | corrosion rate (mm/year) | media corrosion rate (mm/year) |
|-----------------------|----------|----------------|------------|------------------|------------|------------------|--------|---------------|--------------------------|--------------------------------|
| NaCl 0,1M pH7 E1 | -0,643 | -0,6451 | 326,24 | 419,12 | | 12000,00 | 6,429 | 6,280 | 0,022299 | 1,39E-01 |
| NaCl 0,1M pH7 E2 | -0,639 | | 454,29 | | | | 5,557 | | 0,031052 | |
| NaCl 0,1M pH7 E3 | -0,6534 | | 476,83 | | | | 6,8533 | | 0,032593 | |
| NaCl 0,1M pH7 E4 | | | | | | | | | | |
| NaCl 0,1M pH9 E1 | -0,66229 | -0,6757 | 592,44 | 521,72 | | 9000,00 | 4,389 | 6,527 | 0,040495 | 1,05E-01 |
| NaCl 0,1M pH9 E2 | -0,6712 | | 550,48 | | | | 5,0941 | | 0,037627 | |
| NaCl 0,1M pH9 E3 | -0,68646 | | 507,69 | | | | 5,2506 | | 0,0347 | |
| NaCl 0,1M pH9 E4 | -0,68268 | | 436,26 | | | | 4,8473 | | 0,02982 | |
| NaCl 0,1M pH11 E1 | -0,62062 | -0,6315 | 478,97 | 434,61 | | 7500,00 | 5,4756 | 7,351 | 0,0327 | 8,71E-02 |
| NaCl 0,1M pH11 E2 | -0,6356 | | 410,46 | | | | 5,1404 | | 0,028056 | |
| NaCl 0,1M pH11 E3 | -0,64017 | | 535,39 | | | | 4,6415 | | 0,036595 | |
| NaCl 0,1M pH11 E4 | -0,62978 | | 313,61 | | | | 6,7948 | | 0,021436 | |
| NaCl 0,1M pH12,5 E1 | -0,3583 | -0,3030 | 13,792 | 24,53 | 81,129 | 144,31 | 55,583 | 74,086 | 0,0009427 | 1,68E-03 |
| NaCl 0,1M pH12,5 E2 | -0,20186 | | 13,63 | | 80,182 | | 129,38 | | 0,0009317 | |
| NaCl 0,1M pH12,5 E3 | -0,34579 | | 28,68 | | 168,73 | | 23,99 | | 0,0019606 | |
| NaCl 0,1M pH12,5 E4 | -0,30608 | | 42,02 | | 247,21 | | 13,306 | | 0,0028726 | |
| Na2SO4 AB pH7 E1 | -0,69782 | -0,7019 | 585,35 | 524,69 | | 18000,00 | 3,2716 | 5,764 | 0,04 | 2,55E-01 |
| Na2SO4 AB pH7 E2 | -0,70114 | | 424,05 | | | | 4,845 | | 0,028985 | |
| Na2SO4 AB pH7 E3 | -0,70243 | | 491,8 | | | | 4,2141 | | 0,033616 | |
| Na2SO4 AB pH7 E4 | -0,70624 | | 597,57 | | | | 4,9619 | | 0,040845 | |
| Na2SO4 0,1M pH9 E1 | -0,68596 | -0,6861 | 331,96 | 348,41 | | 6500,00 | 6,8653 | 8,751 | 0,02269 | 7,55E-02 |
| Na2SO4 0,1M pH9 E2 | -0,6877 | | 358,7 | | | | 5,758 | | 0,024518 | |
| Na2SO4 0,1M pH9 E3 | -0,68954 | | 375,43 | | | | 6,425 | | 0,025662 | |
| Na2SO4 0,1M pH9 E4 | -0,681 | | 327,53 | | | | 7,2039 | | 0,022388 | |
| Na2SO4 0,1M pH11 E1 | -0,65932 | -0,6653 | 380,94 | 374,42 | | 6500,00 | 6,0254 | 7,421 | 0,026038 | 2,91E-02 |
| Na2SO4 0,1M pH11 E2 | -0,6629 | | 333,14 | | | | 6,01 | | 0,02277 | |
| Na2SO4 0,1M pH11 E3 | -0,67702 | | 306,37 | | | | 7,3511 | | 0,020941 | |
| Na2SO4 0,1M pH11 E4 | -0,66198 | | 477,22 | | | | 2,8765 | | 0,032619 | |
| Na2SO4 0,1M pH12,5 E1 | -0,32609 | -0,4218 | 128,5 | 144,54 | 755,88 | 850,24 | 12,718 | 21,368 | 0,00878 | 9,75E-03 |
| Na2SO4 0,1M pH12,5 E2 | -0,44246 | | 91,22 | | 536,64 | | 20,229 | | 0,00623 | |
| Na2SO4 0,1M pH12,5 E3 | -0,5339 | | 284,92 | | 1676 | | 3,58 | | 0,019 | |
| Na2SO4 0,1M pH12,5 E4 | -0,38478 | | 73,51 | | 432,45 | | 27,577 | | 0,005 | |

Los datos aportados para la cumplimentación de esta tabla han sido realizados por Jose Manuel Gandía Romero mediante los correspondientes ensayos en disoluciones sin inhibidor.

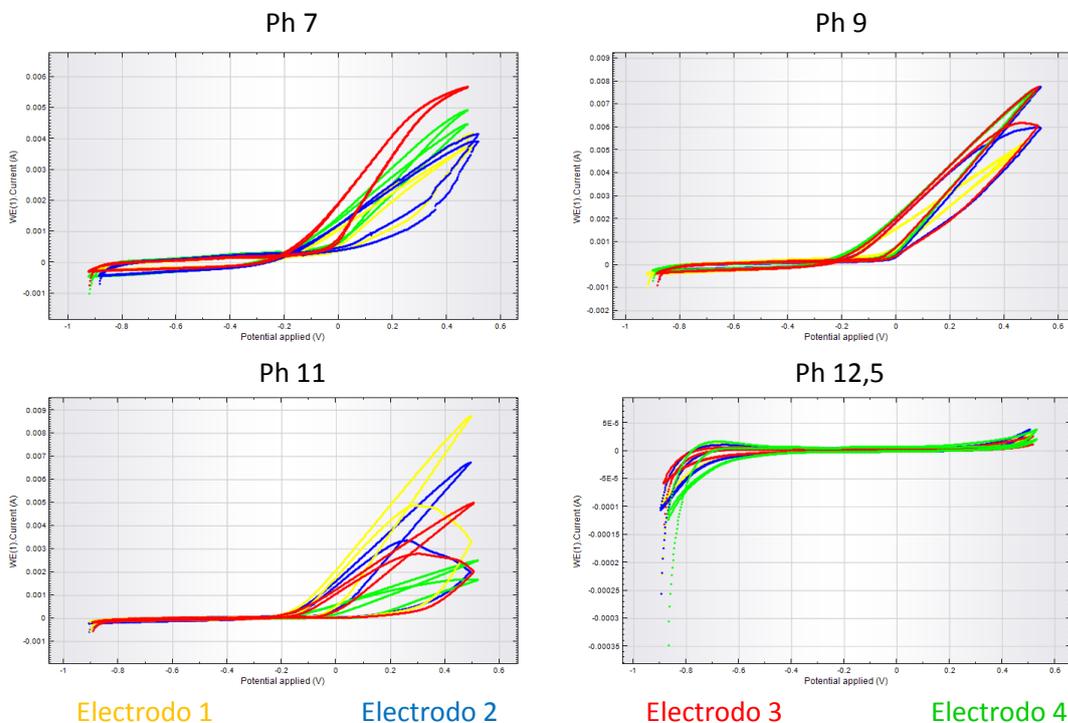
Se puede observar la tendencia de la intensidad de corrosión que es mayor conforme disminuye el pH, pH bajos significa que es más ácida la disolución y por tanto el proceso de corrosión es mayor. Así mismo, vemos que los potenciales (OCP) son más electropositivos a valores de pH más alcalinos.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor AB: 4- Ácido 4-aminobenzoico (C₇H₇NO₂):

| NaCl (0,1M) + AB | OCP (v) | media OCP (v) | icorr (nA) | media icorr (nA) | jcorr (nA) | media jcorr (nA) | Ω (kΩ) | media Ω (kΩ) | corrosion rate (mm/year) | corrosion rate (mm/year) |
|---------------------|----------|------------------|---------------|---------------------|---------------|------------------------|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| pH 7 E1 | -0,65158 | -0,6339 | 269,69 | 339,03 | 1586,40 | 1994,275 | 9,370 | 7,499 | 1,84E-02 | 2,32E-02 |
| pH 7 E2 | -0,63895 | | 359,10 | | 2112,40 | | 6,407 | | 2,45E-02 | |
| pH 7 E3 | -0,6219 | | 395,16 | | 2324,50 | | 6,873 | | 2,70E-02 | |
| pH 7 E4 | -0,623 | | 332,15 | | 1953,80 | | 7,345 | | 2,27E-02 | |
| pH 9 E1 | -0,62173 | -0,5995 | 284,97 | 308,29 | 1676,30 | 1813,450 | 5,6364 | 7,060 | 1,95E-02 | 2,11E-02 |
| pH 9 E2 | -0,57993 | | 308,13 | | 1812,50 | | 8,3902 | | 2,11E-02 | |
| pH 9 E3 | -0,59087 | | 360,35 | | 2119,70 | | 5,8659 | | 2,46E-02 | |
| pH 9 E4 | -0,606 | | 279,70 | | 1645,30 | | 8,3458 | | 1,91E-02 | |
| pH 11 E1 | -0,47985 | -0,4518 | 126,41 | 111,96 | 743,59 | 658,588 | 21,254 | 26,459 | 8,64E-03 | 7,65E-03 |
| pH 11 E2 | -0,45869 | | 139,56 | | 820,94 | | 17,150 | | 9,54E-03 | |
| pH 11 E3 | -0,44549 | | 132,44 | | 779,06 | | 19,703 | | 9,05E-03 | |
| pH 11 E4 | -0,42311 | | 49,42 | | 290,76 | | 47,730 | | 3,38E-03 | |
| pH 12,5 E1 | -0,345 | -0,3883 | 9,12 | 81,16 | 53,65 | 478,160 | 93,980 | 46,580 | 6,23E-04 | 5,54E-03 |
| pH 12,5 E2 | -0,45 | | 227,00 | | 1337,60 | | 9,680 | | 1,55E-02 | |
| pH 12,5 E3 | -0,37 | | 7,35 | | 43,23 | | 36,080 | | 5,02E-04 | |
| pH 12,5 E4 | | | | | | | | | | |

Podemos comentar, de nuevo, la tendencia de la intensidad de corrosión es mayor conforme disminuye el Ph.

Superponemos las gráficas de las voltametrías obtenidas para cada Ph:

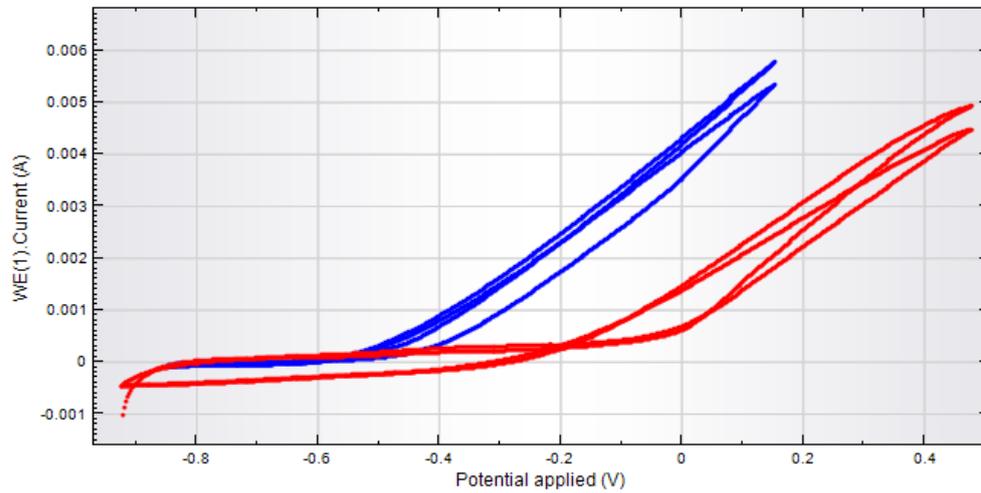


Podemos observar que las gráficas de cada electrodo para cada Ph son parecidas, por lo que aceptamos los resultados.

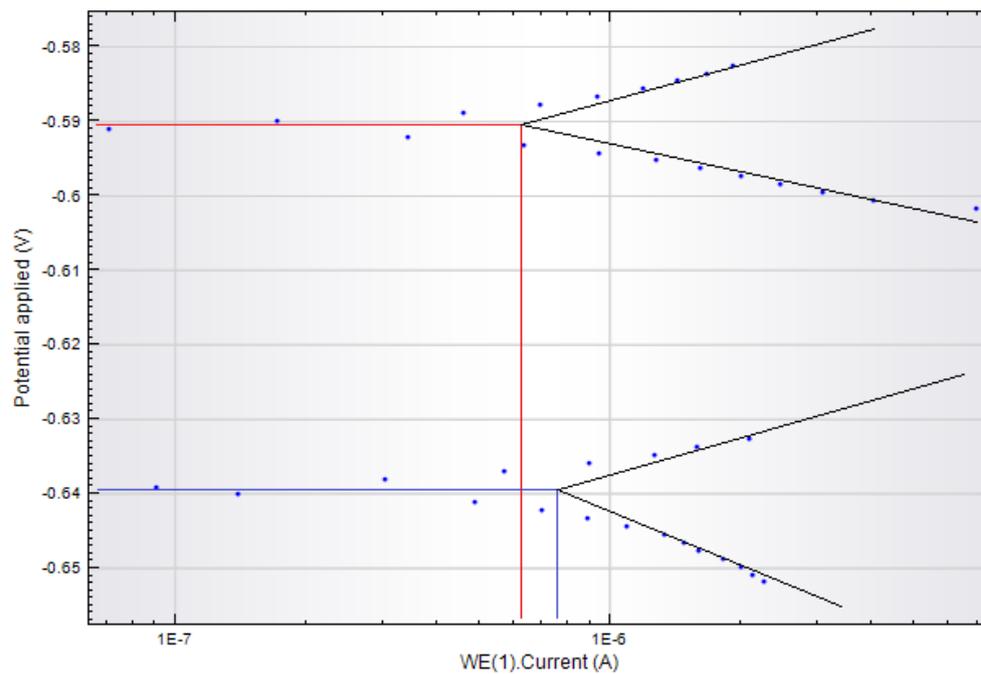
A continuación se representan las voltametrías medias de cada Ph para una disolución con Ácido 4-aminobenzoico y sin él. (Ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por José Manuel Gandía Romero):

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor AB: 4- Ácido 4-aminobenzoico **Ph 7**

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



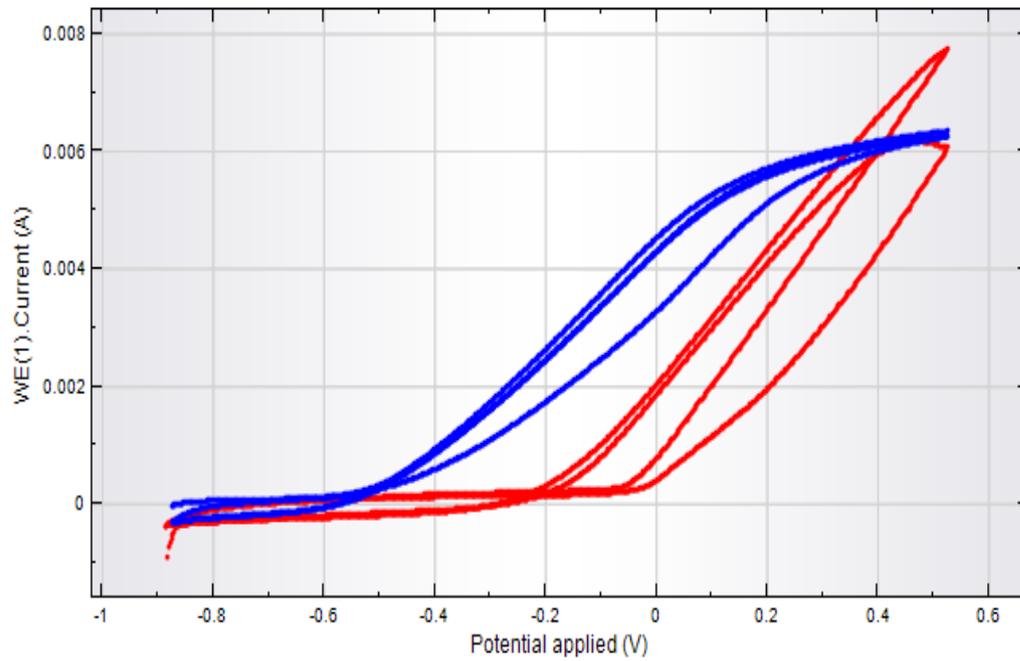
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido 4-aminobenzoico)

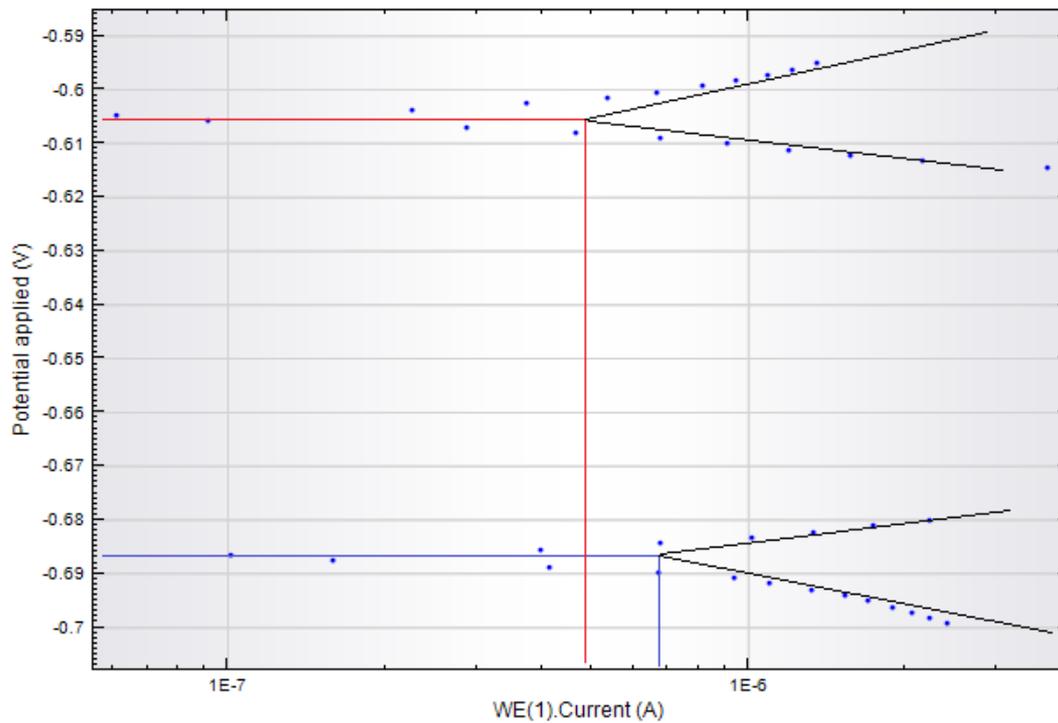
En la segunda gráfica podemos ver con mayor claridad el descenso de potencial cuando hay presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor AB: 4- Ácido 4-aminobenzoico Ph 9

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



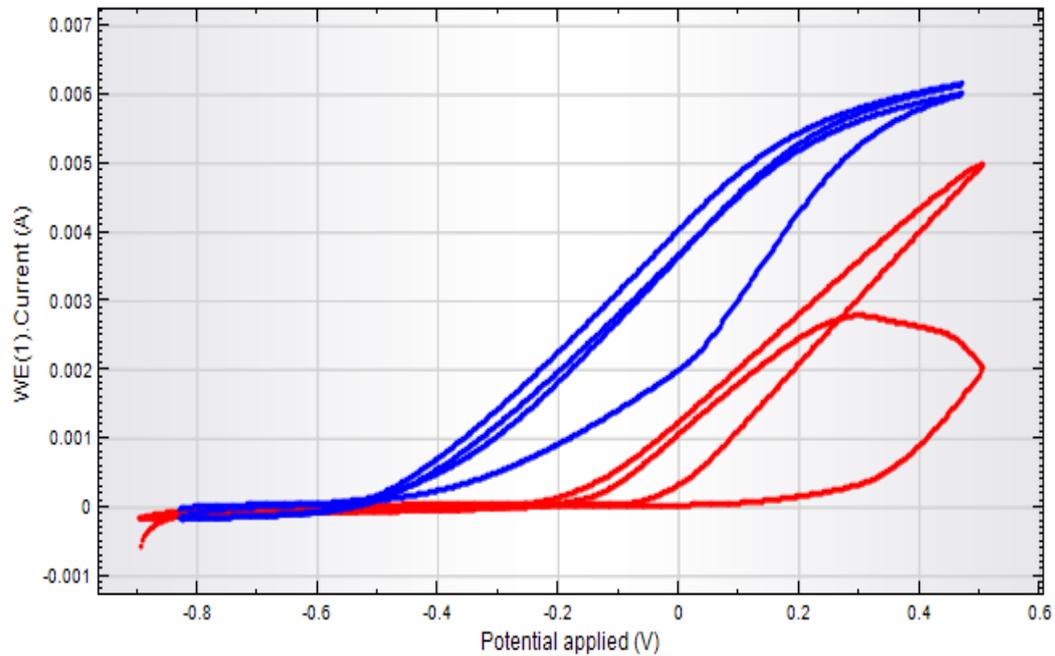
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido 4-aminobenzoico)

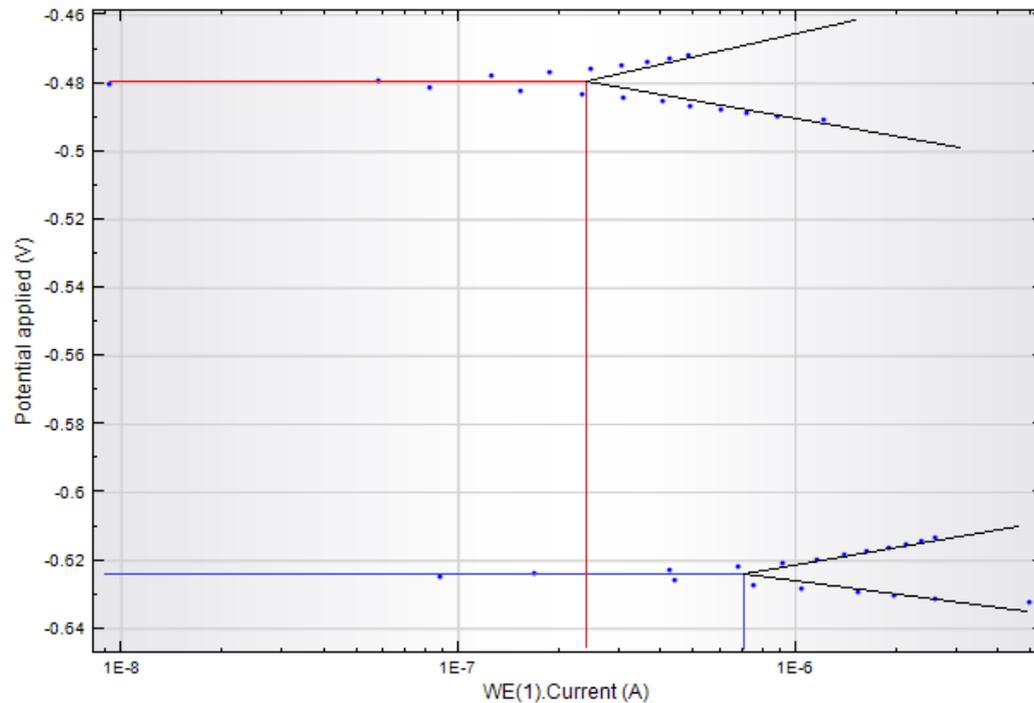
Volvemos a ver una clara mejora cuando existe presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor AB: 4- Ácido 4-aminobenzoico Ph 11

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



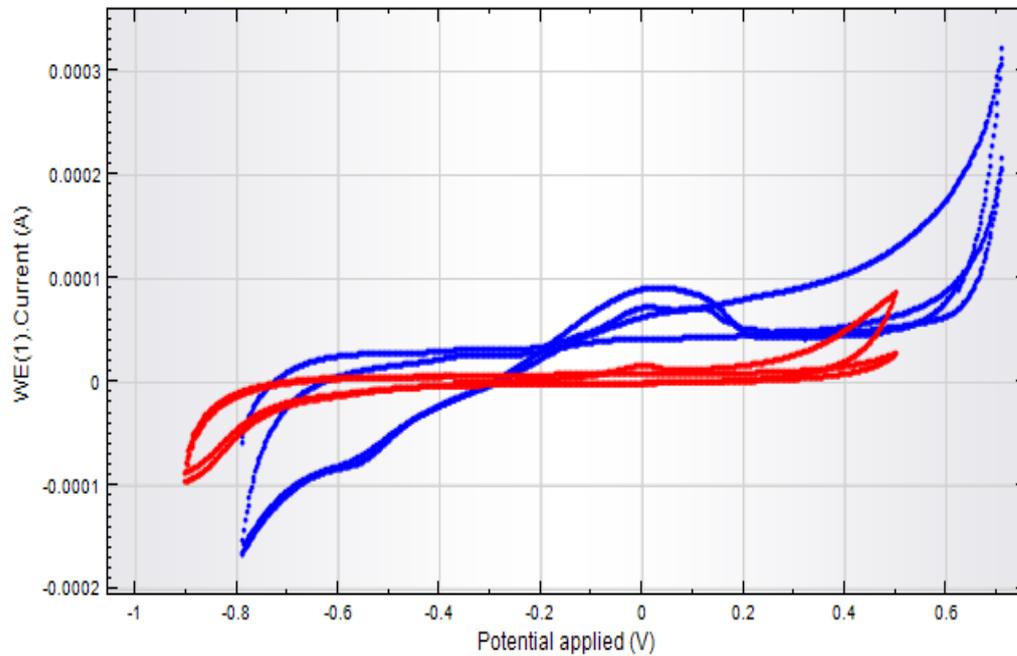
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido 4-aminobenzoico)

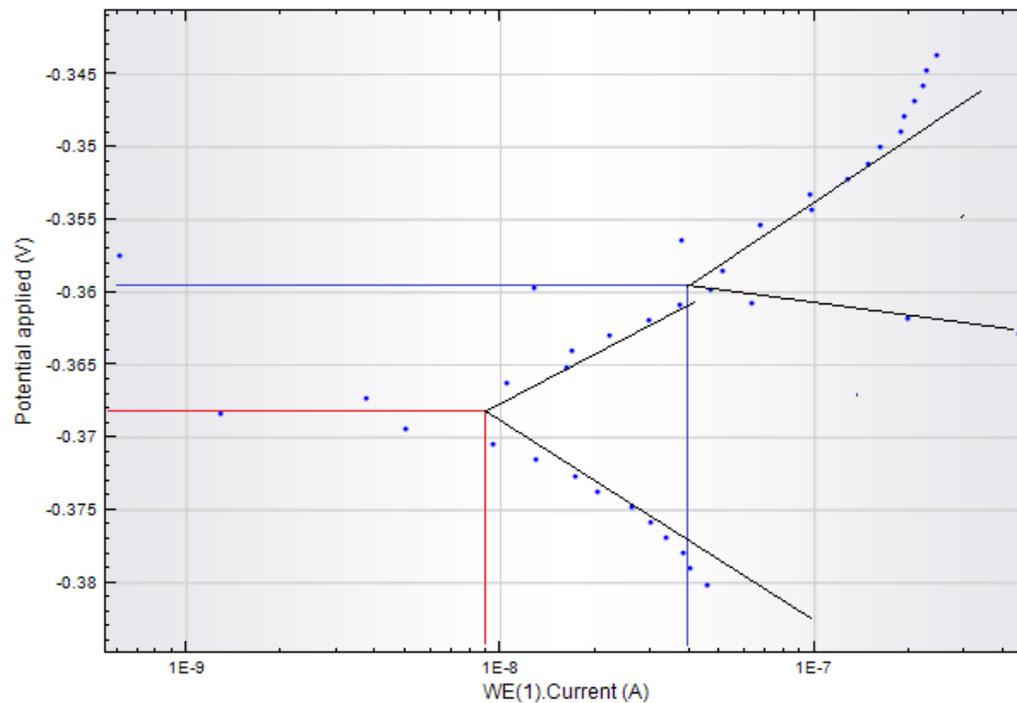
No solo mejora el potencial en presencia de inhibidor sino que además vamos viendo que el potencial va disminuyendo conforme aumenta el Ph.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor AB: 4- Ácido 4-aminobenzoico Ph 12,5

Gráfica voltametría cíclica:



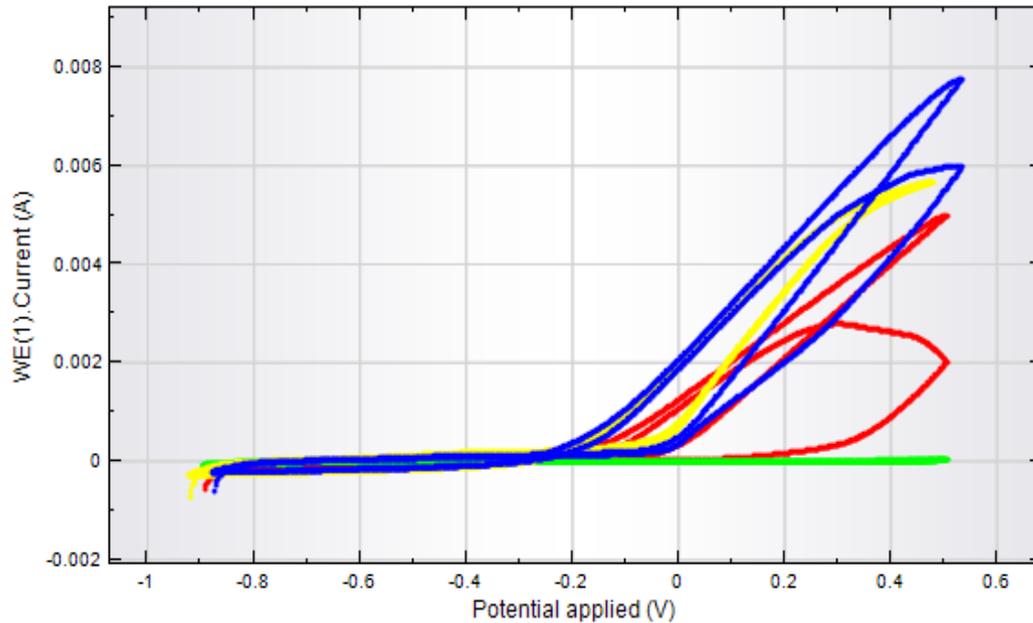
Gráfica rectas Tafel:



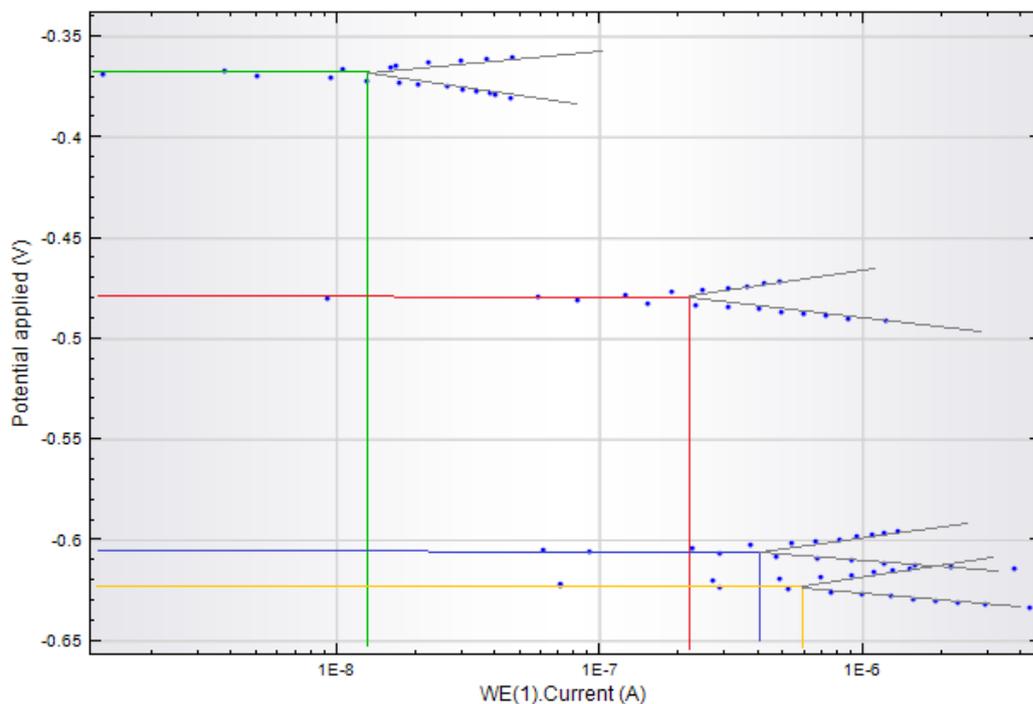
- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido 4-aminobenzoico)

En la siguiente gráfica comparamos el comportamiento del inhibidor en distintos Ph.

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



Ph7

Ph9

Ph11

Ph12,5

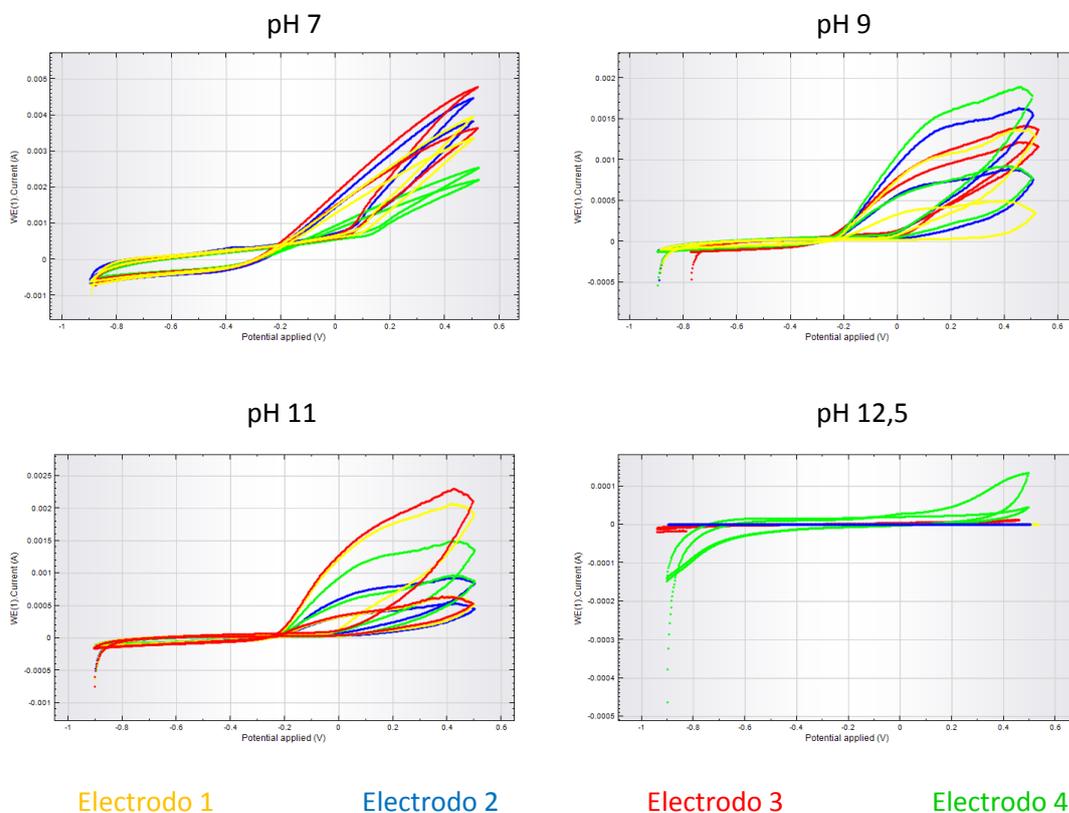
Se puede destacar que conforme es mayor el Ph las velocidades de corrosión van disminuyendo. La disolución a Ph 12,5 es bastante más baja que los otros 3 Ph, esto se debe a que existe una mayor transferencia de carga en los valores de Ph más ácidos. A valores más alcalinos de Ph, la velocidad de corrosión decrece.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico (C₁₀H₁₈O₄):

| Inhibidor | OCP (v) | media OCP (v) | icorr (nA) | media icorr (nA) | jcorr (nA) | media jcorr (nA) | Ω (kΩ) | media Ω (kΩ) | corrosion rate (mm/year) | corrosion rate (mm/year) |
|------------|---------|----------------|------------|------------------|------------|------------------|--------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| pH 7 E1 | -0,58 | -0,5768 | 446,85 | 330,34 | 2628,50 | 1943,15 | 5,50 | 6,68 | 3,05E-02 | 2,26E-02 |
| pH 7 E2 | -0,572 | | 263,10 | | 1547,60 | | 7,35 | | 1,80E-02 | |
| pH 7 E3 | -0,59 | | 276,90 | | 1628,90 | | 7,35 | | 1,89E-02 | |
| pH 7 E4 | -0,565 | | 334,50 | | 1967,60 | | 6,51 | | 2,29E-02 | |
| pH 9 E1 | -0,583 | -0,5677 | 446,85 | 390,90 | 2628,50 | 2299,40 | 5,50 | 6,65 | 3,05E-02 | 2,67E-02 |
| pH 9 E2 | -0,57 | | 446,85 | | 2628,50 | | 5,50 | | 3,05E-02 | |
| pH 9 E3 | | | | | | | | | | |
| pH 9 E4 | -0,55 | | 279,00 | | 1641,20 | | 8,95 | | 1,91E-02 | |
| pH 11 E1 | -0,447 | -0,4475 | 462,82 | 204,10 | 272,27 | 588,06 | 4,01 | 15,91 | 5,38E-03 | 7,38E-03 |
| pH 11 E2 | -0,437 | | 137,96 | | 811,53 | | 13,41 | | 9,43E-03 | |
| pH 11 E3 | -0,444 | | 78,26 | | 460,38 | | 28,94 | | 5,34E-03 | |
| pH 11 E4 | -0,462 | | 137,37 | | 803,06 | | 17,30 | | 9,38E-03 | |
| pH 12,5 E1 | -0,437 | -0,3924 | 44,26 | 53,35 | 260,32 | 313,82 | 52,24 | 109,45 | 3,02E-03 | 3,65E-03 |
| pH 12,5 E2 | -0,3908 | | 108,80 | | 640,00 | | 12,65 | | 7,44E-03 | |
| pH 12,5 E3 | | | | | | | | | | |
| pH 12,5 E4 | -0,3495 | | 6,99 | | 41,13 | | 263,47 | | 4,78E-04 | |

Podemos observar que el potencial de corriente cero (OCP) tiene una tendencia electropositiva conforme aumentamos el pH de la disolución, del mismo modo la intensidad y la velocidad de corrosión disminuye al aumentar el pH de la disolución, por tanto se cumple la tendencia: Mayor intensidad de corrosión conforme disminuye el pH.

De nuevo, superponemos las gráficas de las voltametrías obtenidas para cada pH, comprobando si los datos son correctos:

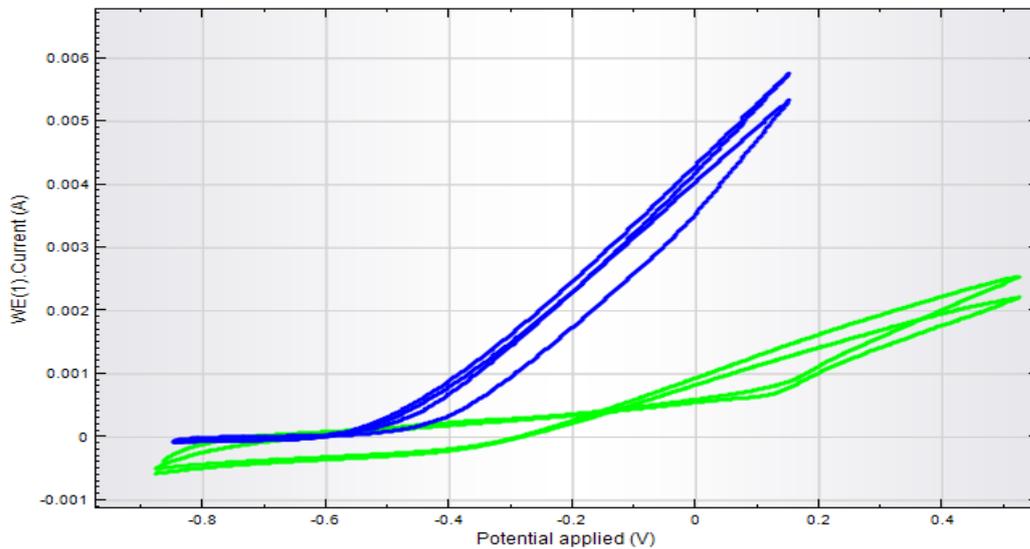


Las forma de las gráficas de todos los ensayos, para cada pH, son similares, por lo que da conformidad a los resultados obtenidos.

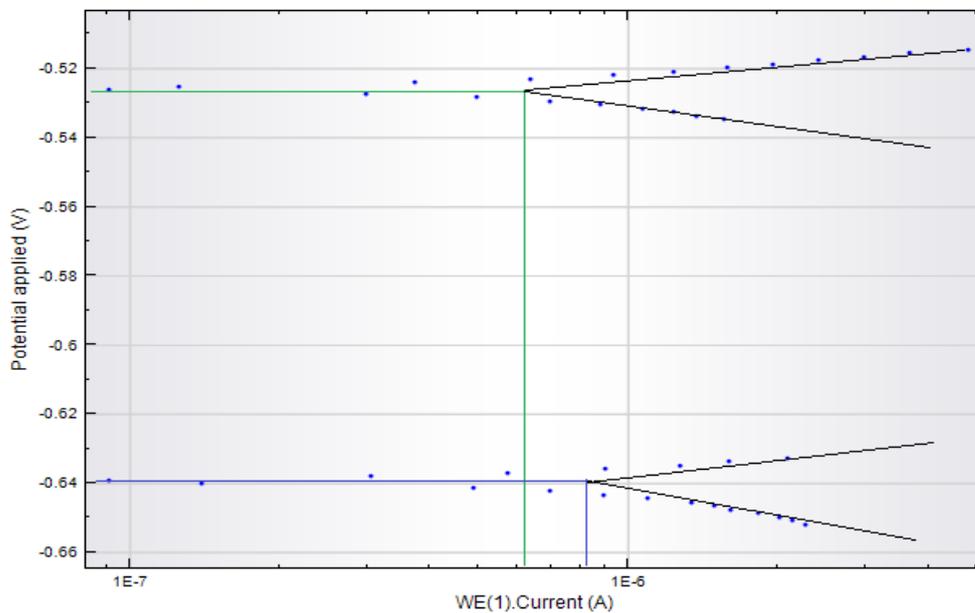
A continuación se representan las voltametrías medias de cada pH para una disolución con Ácido Sebácico y sin él. (Ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por José Manuel Gandía Romero):

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico **pH 7**

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



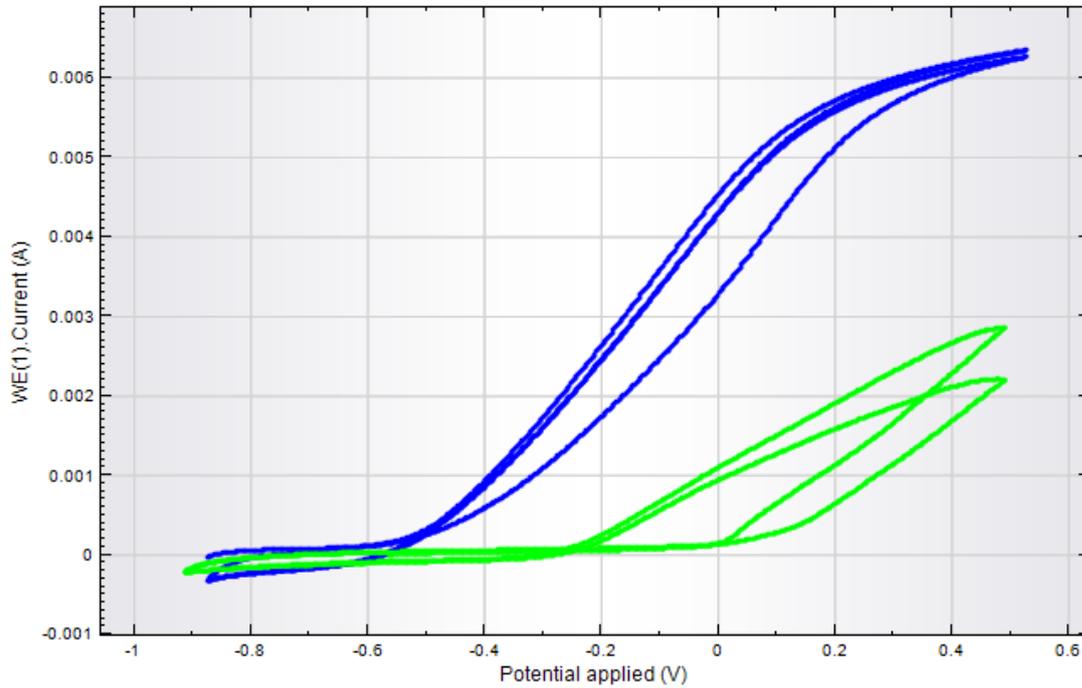
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido Sebácico)

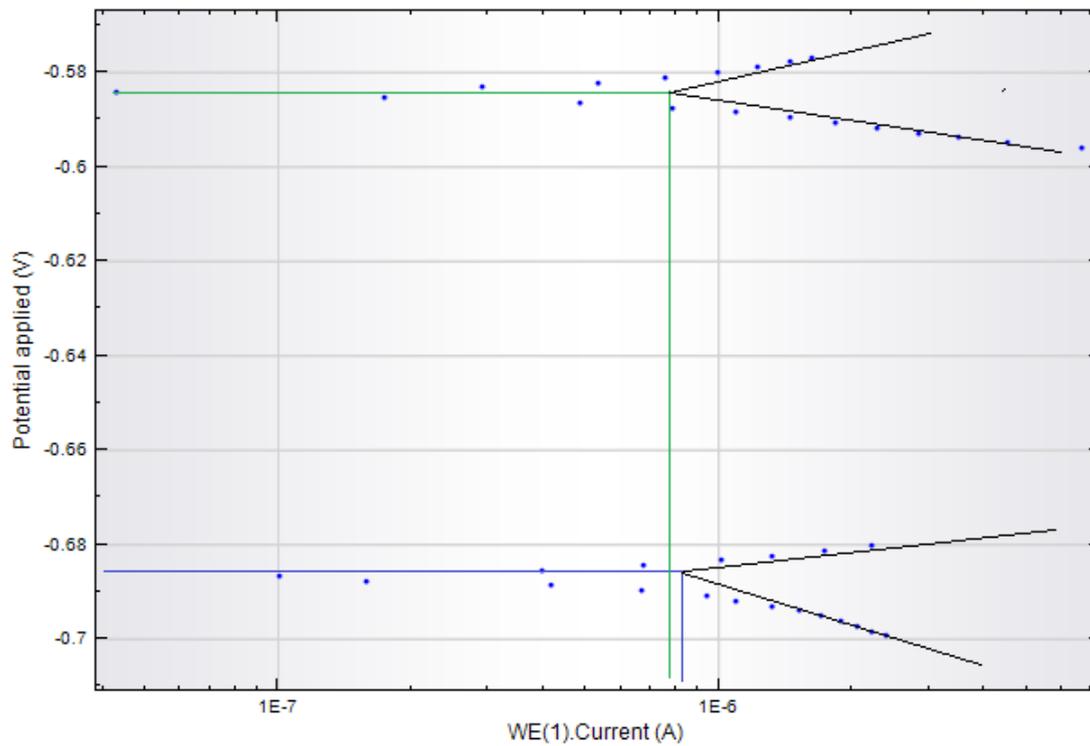
En la segunda gráfica podemos ver con mayor claridad el descenso de potencial cuando hay presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico pH 9

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel

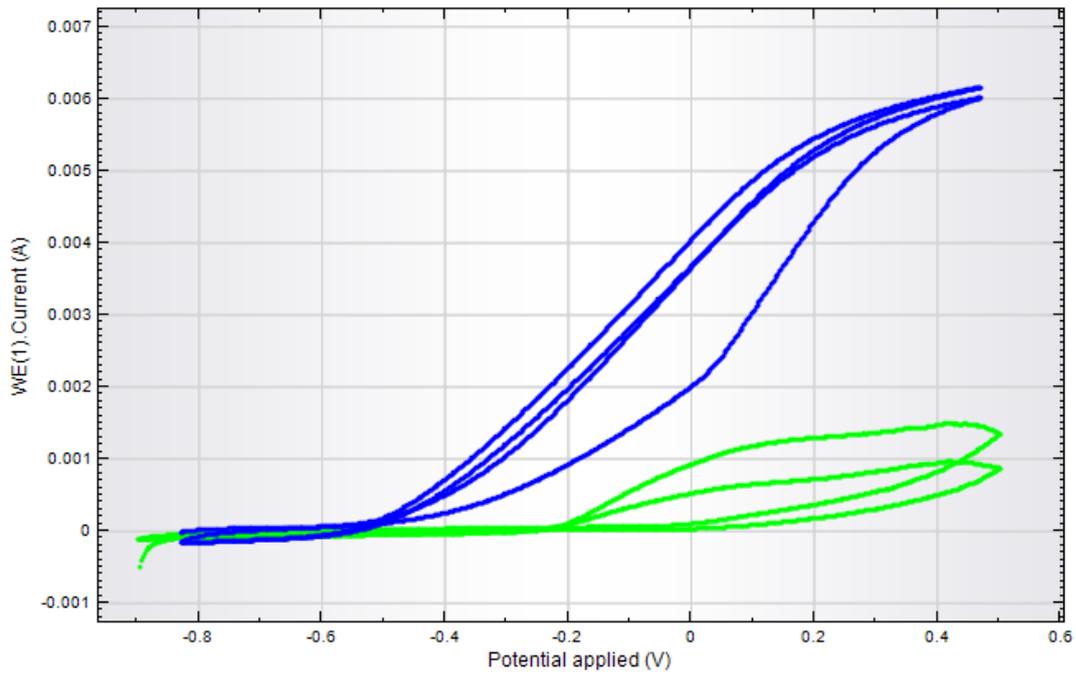


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido Sebácico)

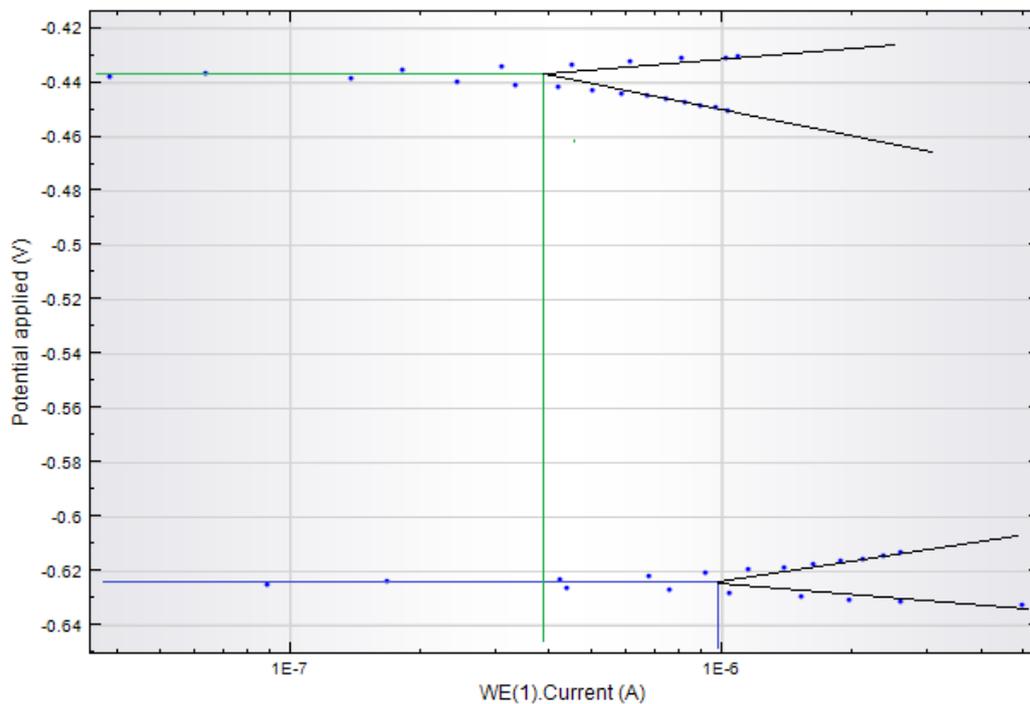
Volvemos a ver una clara mejora cuando existe presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico pH 11

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



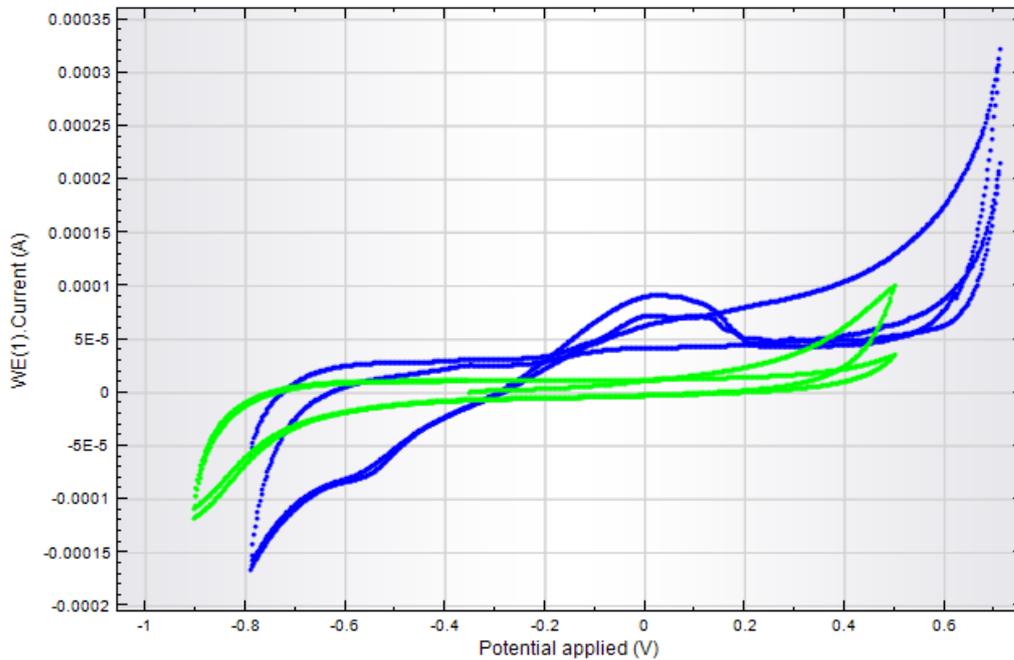
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido Sebácico)

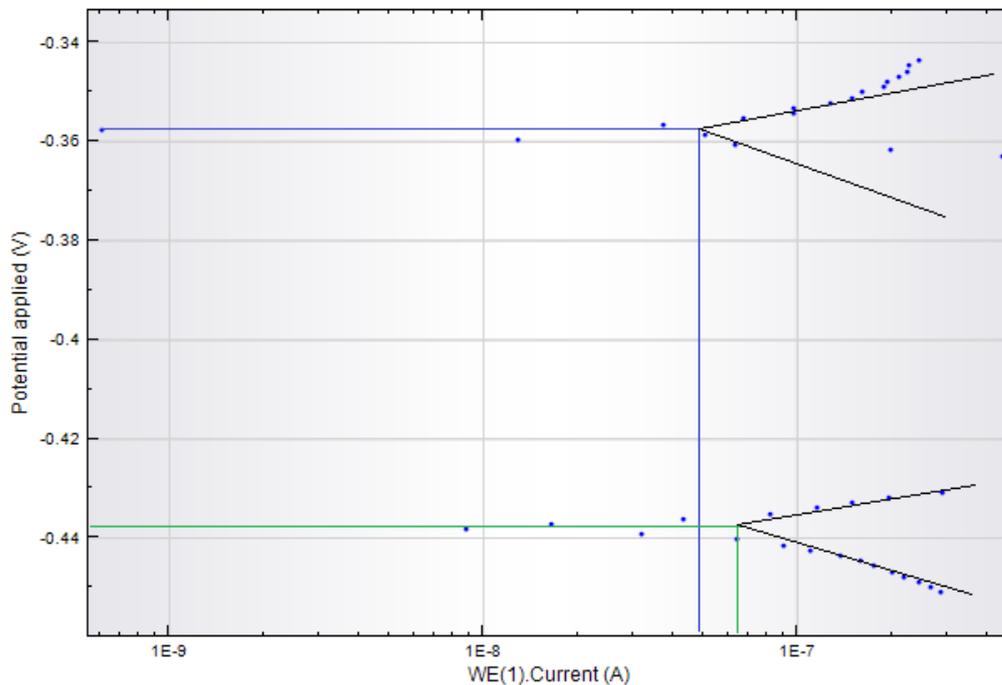
Podemos observar que en presencia de inhibidor los valores de intensidad son mucho más bajos, lo que quiere decir que la velocidad de corrosión será menor .

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico pH 12,5

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:



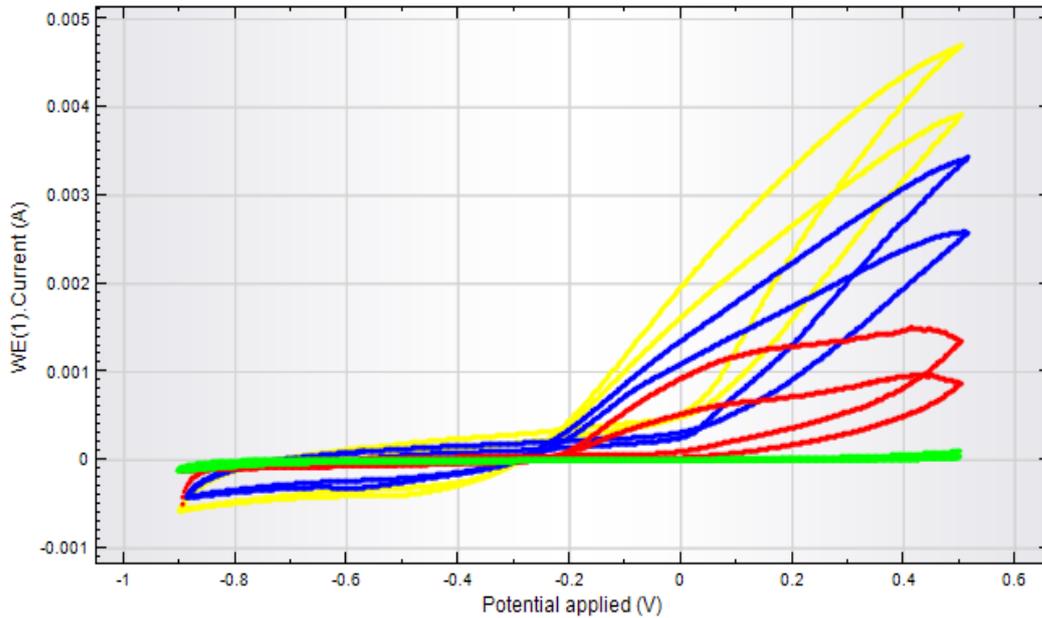
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido Sebácico)

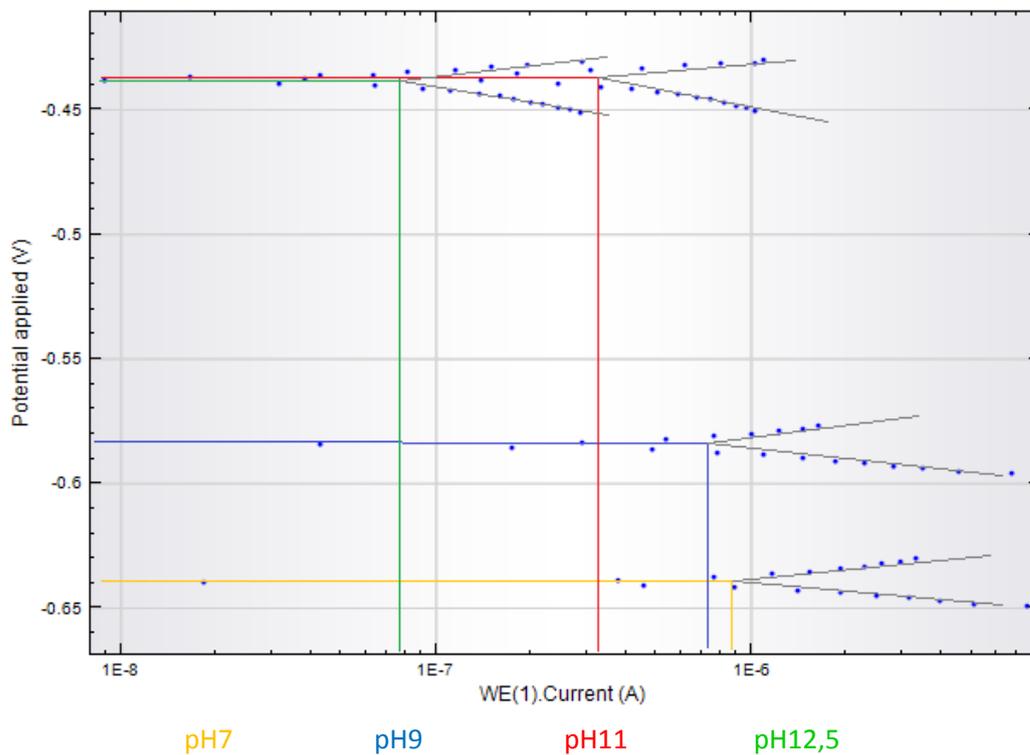
No solo mejora el potencial en presencia de inhibidor sino que además continuamos viendo que el potencial va disminuyendo conforme aumenta el pH.

En la siguiente gráfica comparamos el comportamiento del inhibidor en distintos pH.

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



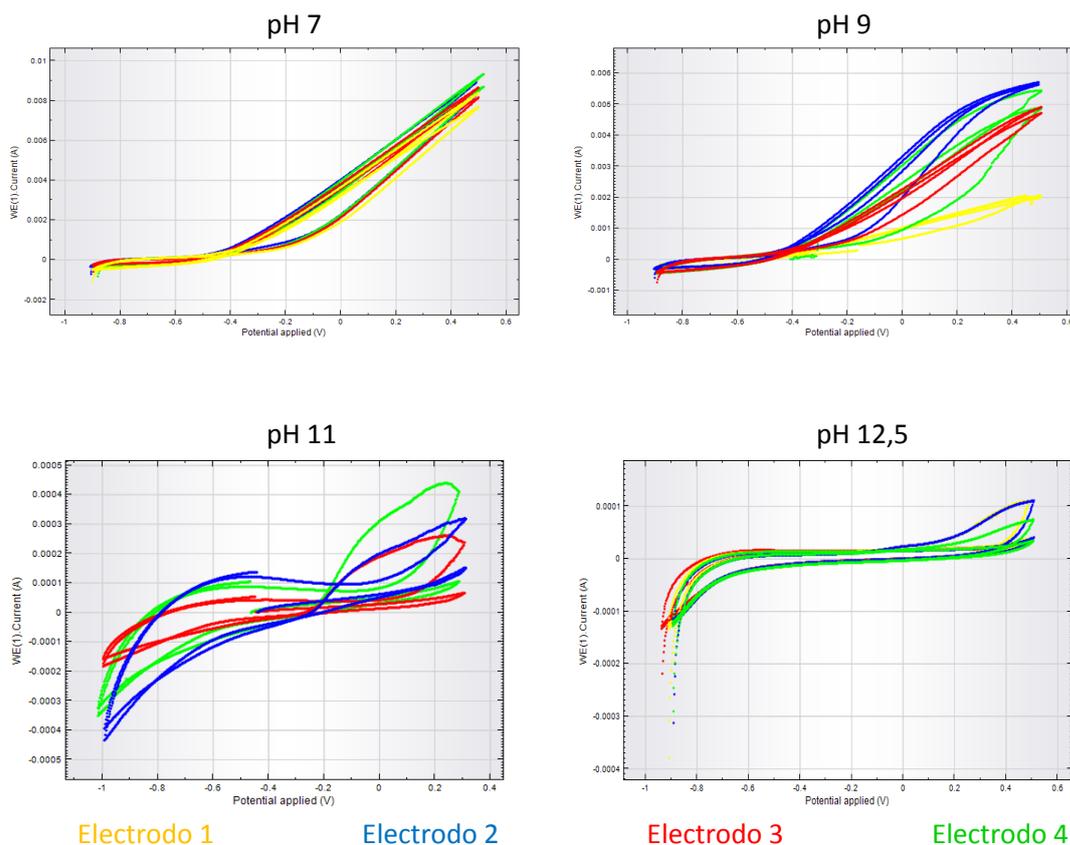
Podemos observar que las reacciones en las disoluciones con inhibidor se producen en valores más bajos de intensidad para pH 7, 9 y 11. Esto se debe a la menor transferencia de carga que se produce en disoluciones con inhibidor.

A pH 12,5 la intensidad de corrosión en ambas disoluciones es muy baja, no existiendo grandes diferencias de intensidad ni de potencial.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico (C₁₁H₂₃NO₂):

| Inhibidor | OCP (v) | media OCP (v) | icorr (nA) | media icorr (nA) | jcorr (nA) | media jcorr (nA) | Ω (kΩ) | media Ω (kΩ) | corrosion rate (mm/year) | corrosion rate (mm/year) |
|------------|----------|----------------|------------|------------------|------------|------------------|--------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| pH 7 E1 | -0,60609 | -0,6396 | 357,55 | 305,10 | 2103,20 | 1794,675 | 4,2341 | 6,451 | 2,44E-02 | 2,09E-02 |
| pH 7 E2 | -0,66259 | | 257,13 | | 1512,50 | | 7,5085 | | 1,76E-02 | |
| pH 7 E3 | -0,65297 | | 266,59 | | 1568,20 | | 8,144 | | 1,82E-02 | |
| pH 7 E4 | -0,63666 | | 339,11 | | 1994,80 | | 5,9176 | | 2,32E-02 | |
| pH 9 E1 | | -0,6285 | 458,75 | 577,83 | 2698,50 | 3399,000 | 5,0846 | 4,074 | 3,14E-02 | 3,95E-02 |
| pH 9 E2 | -0,63455 | | 612,40 | | 3602,40 | | 3,6074 | | 4,19E-02 | |
| pH 9 E3 | -0,62562 | | 662,34 | | 3896,10 | | 3,529 | | 4,53E-02 | |
| pH 9 E4 | -0,62528 | | 242,94 | | 1429,10 | | 14,525 | | 1,66E-02 | |
| pH 11 E1 | -0,56492 | -0,5349 | 143,59 | 192,87 | 844,65 | 1134,57 | 16,919 | 18,526 | 9,81E-03 | 1,32E-02 |
| pH 11 E2 | -0,52109 | | 108,24 | | 636,71 | | 31,78 | | 7,40E-03 | |
| pH 11 E3 | -0,523 | | 276,72 | | 1627,80 | | 10,879 | | 1,89E-02 | |
| pH 11 E4 | -0,53064 | | 10,34 | | 60,84 | | 139,63 | | 7,07E-04 | |
| pH 12,5 E1 | -0,3574 | -0,3808 | 11,99 | 16,07 | 70,54 | 94,56 | 137,1 | 142,794 | 8,20E-04 | 1,10E-03 |
| pH 12,5 E2 | -0,3892 | | 29,65 | | 174,39 | | 84,034 | | 2,03E-04 | |
| pH 12,5 E3 | -0,43659 | | 12,32 | | 72,46 | | 210,41 | | 8,42E-04 | |
| pH 12,5 E4 | -0,34015 | | | | | | | | | |

Ahora volvemos a mostrar las gráficas de las voltametrías obtenidas para cada pH, comprobando si los datos son correctos:

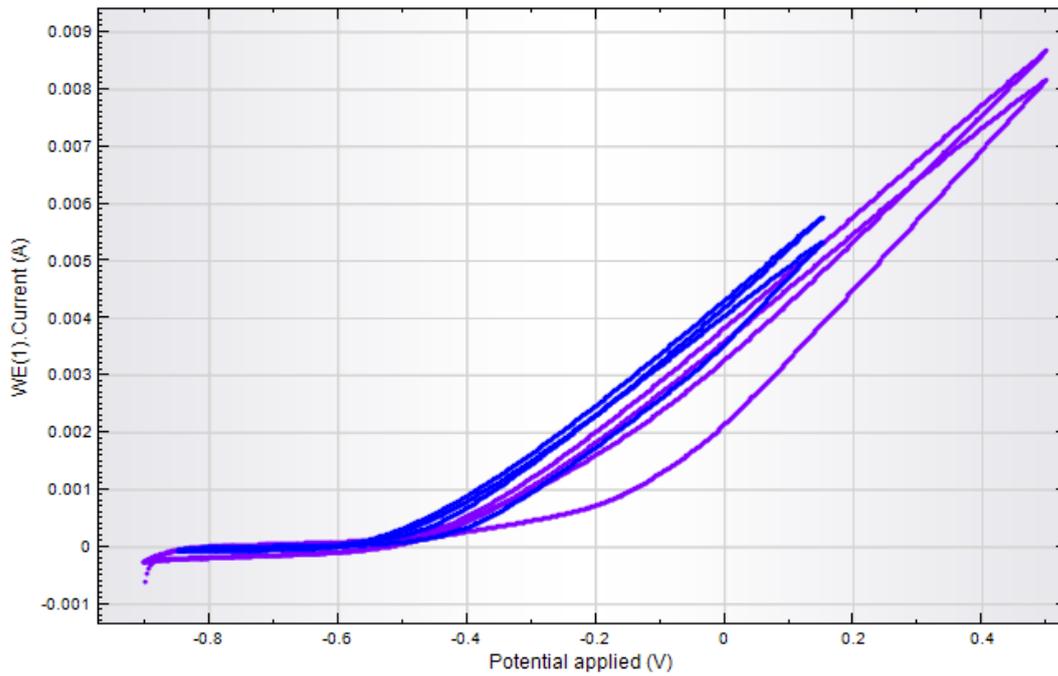


Las gráficas de todos los ensayos, para cada pH, son semejantes, por lo que se aceptan los resultados.

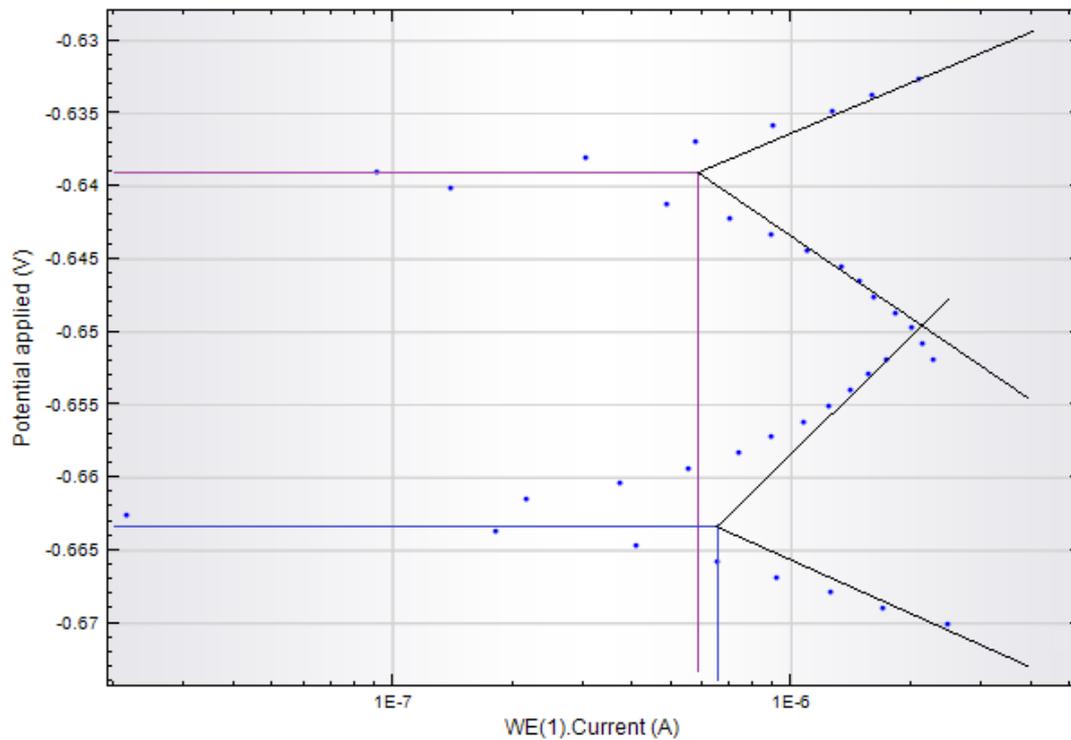
Las gráficas más irregulares, como las observadas para pH 11, son motivadas por las diferentes reacciones que se producen entre la disolución, el inhibidor, el electrodo, los iones y los productos de corrosión.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico pH 7

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:

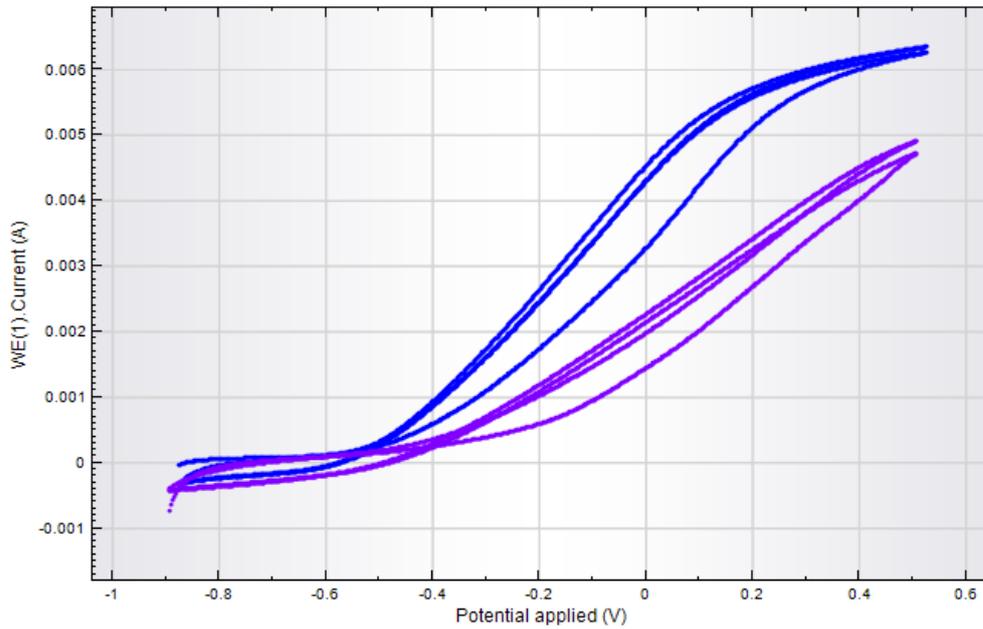


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido 11-Aminoundecanoico)

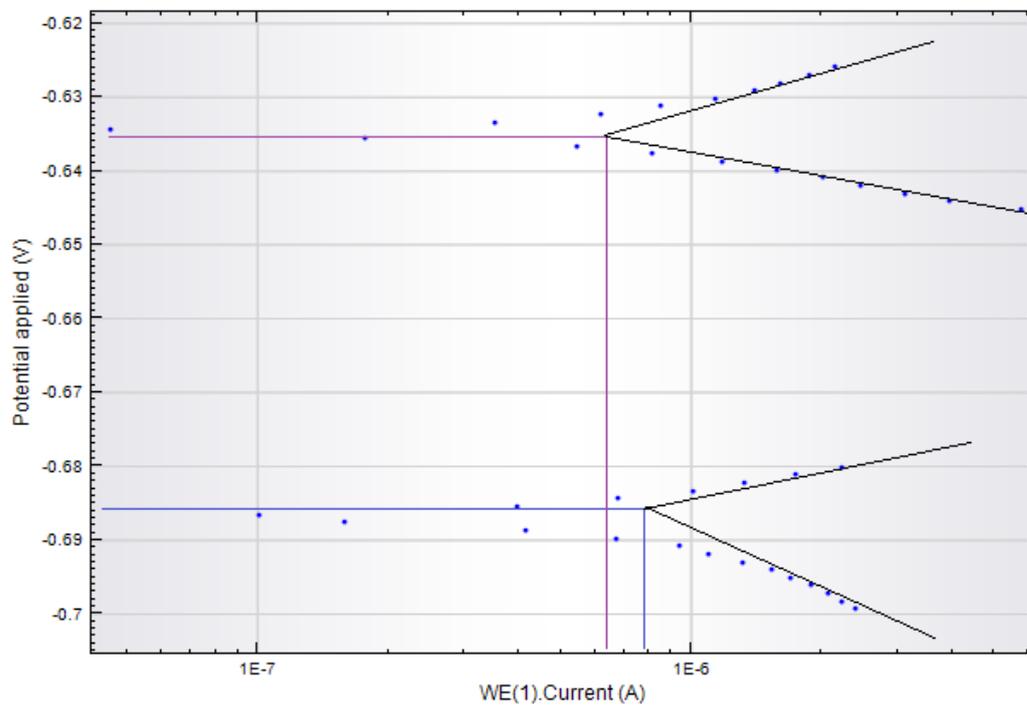
Volvemos a ver una clara mejora cuando existe presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico pH 9

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:

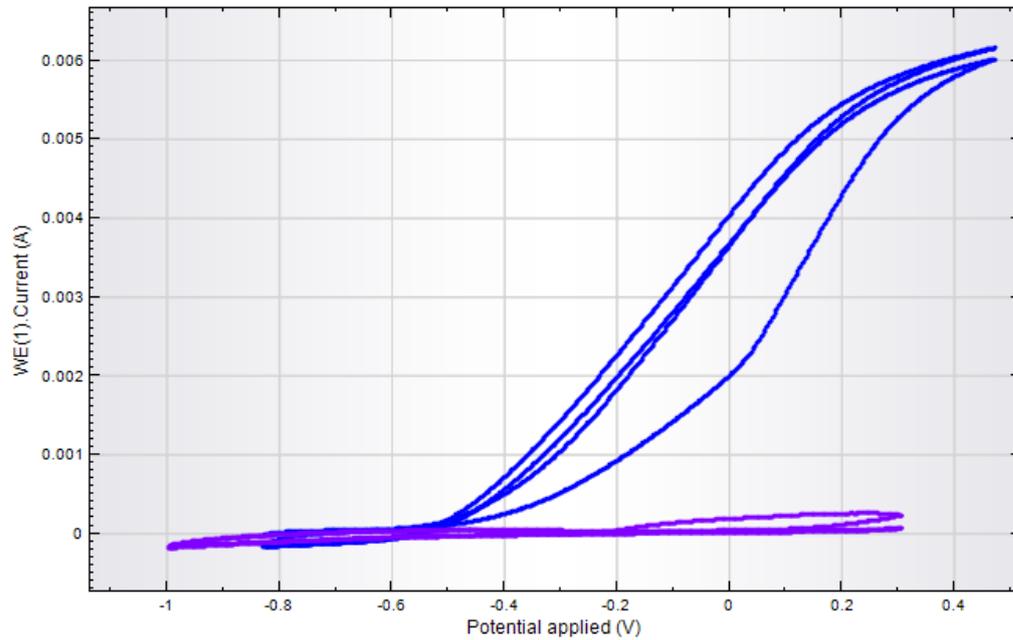


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido 11-Aminoundecanoico)

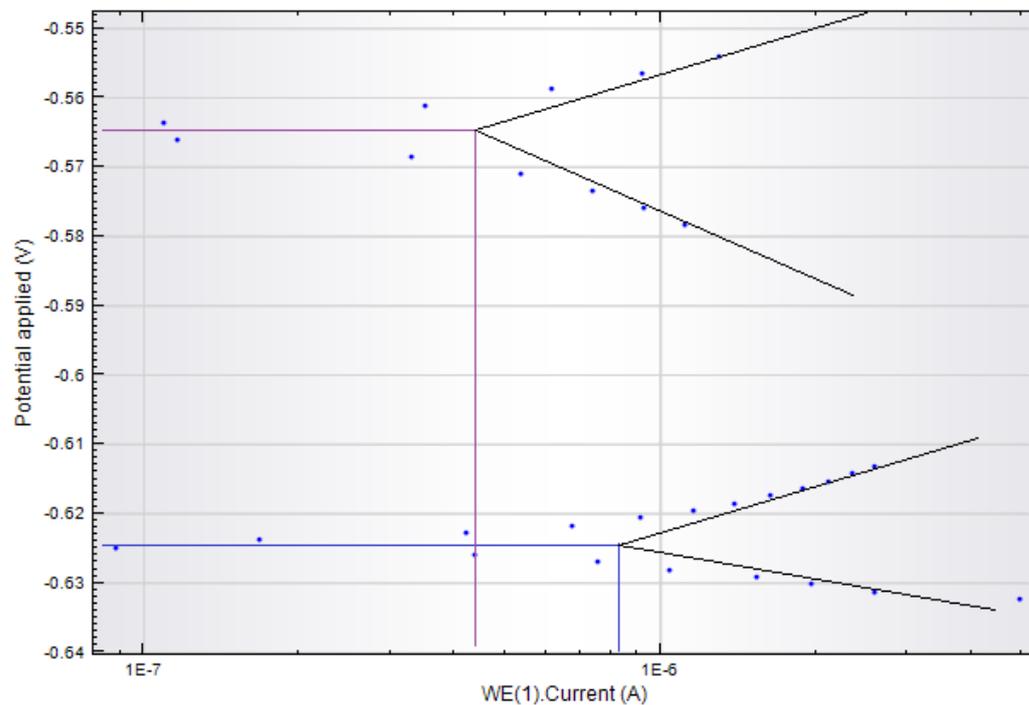
En la segunda gráfica podemos ver con mayor claridad el descenso de potencial cuando hay presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico pH 9

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:

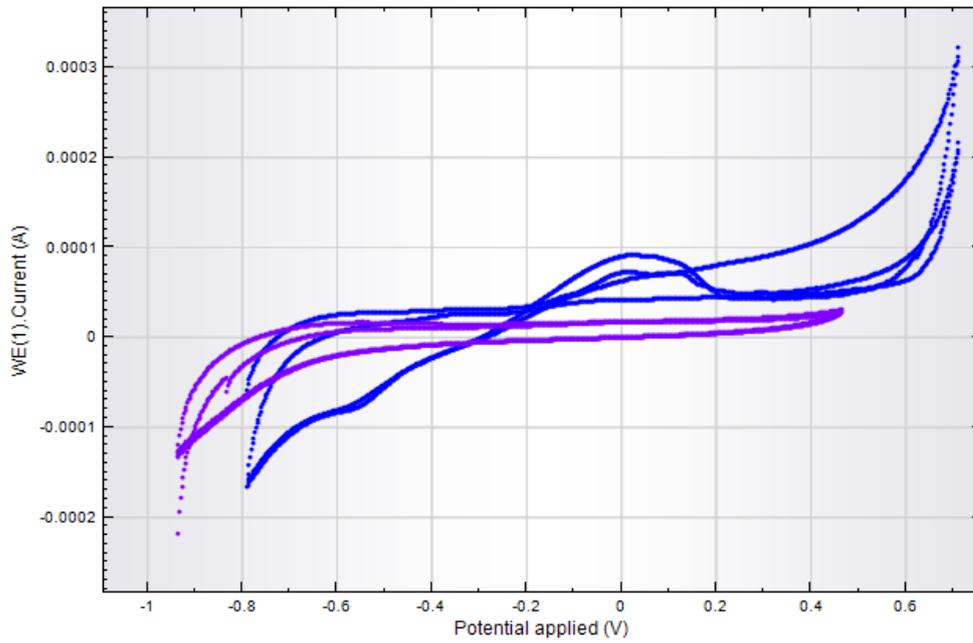


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido 11-Aminoundecanoico)

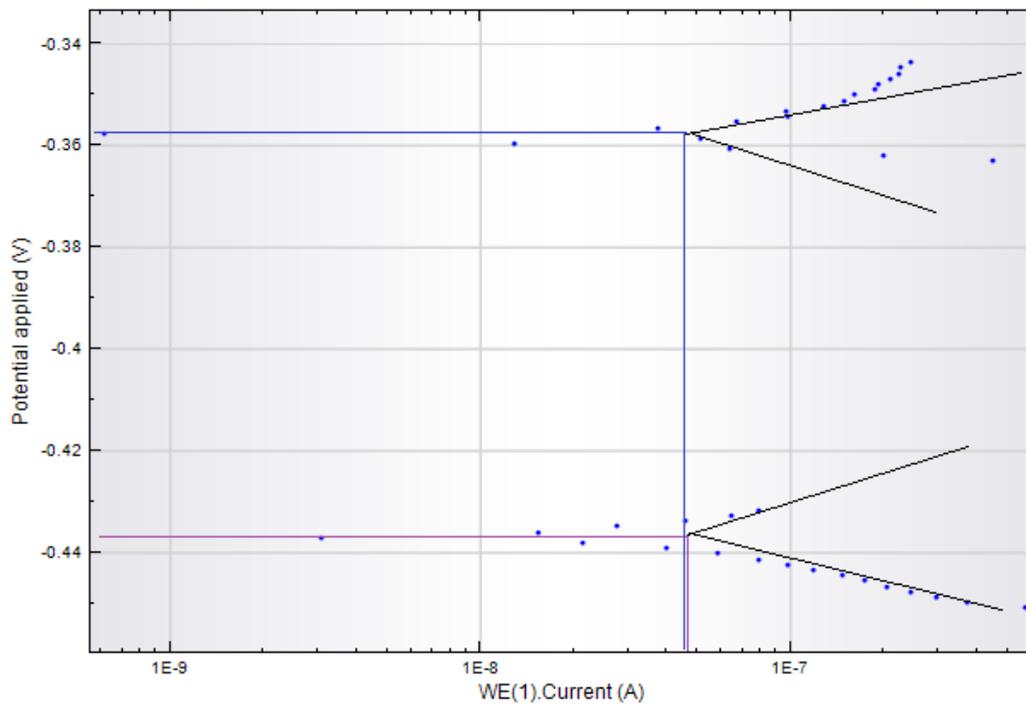
Podemos observar que en presencia de inhibidor los valores de intensidad son mucho más bajos, lo que quiere decir que la velocidad de corrosión será menor .

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico pH 9

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:



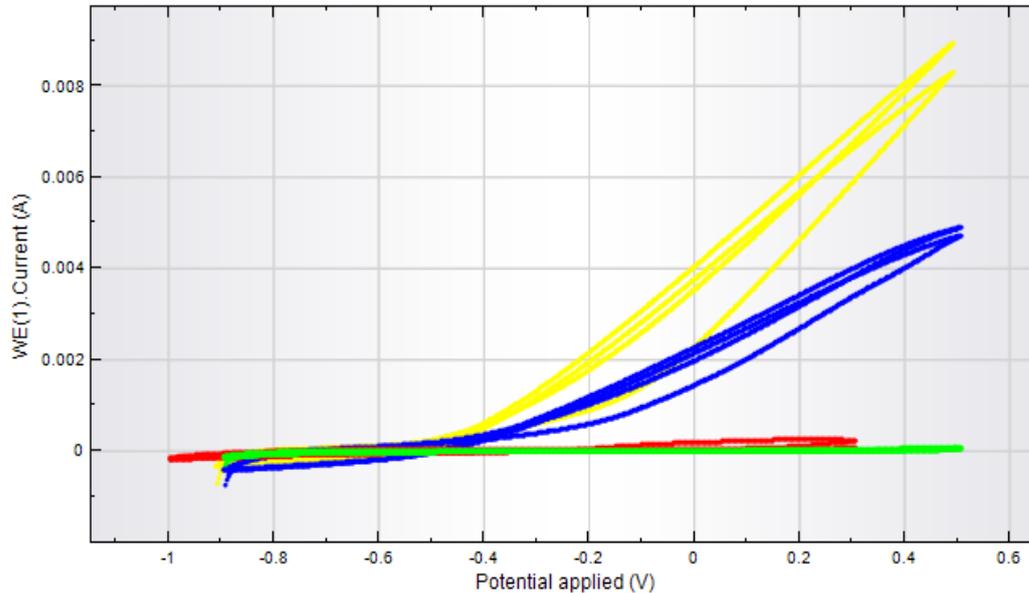
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido Sebáico)

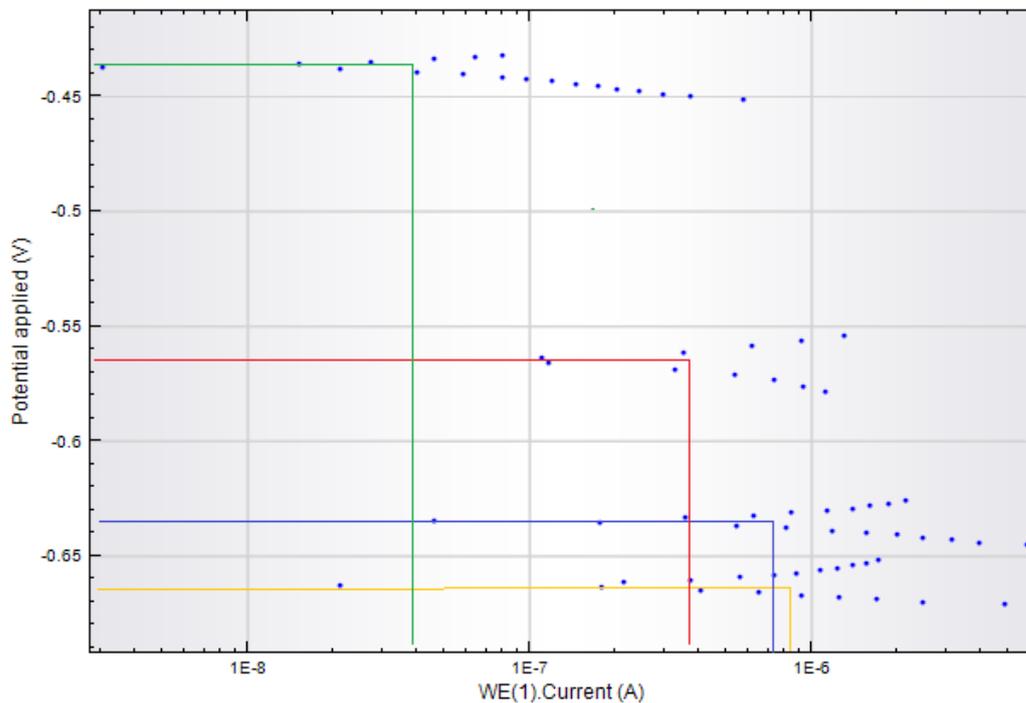
No solo mejora el potencial en presencia de inhibidor sino que además continuamos viendo que el potencial va disminuyendo conforme aumenta el pH.

En la siguiente gráfica comparamos el comportamiento del inhibidor en distintos pH.

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



pH7

pH9

pH11

pH12,5

Podemos observar claramente en la gráfica de las rectas Tafel que a mayor pH menor intensidad de corrosión.

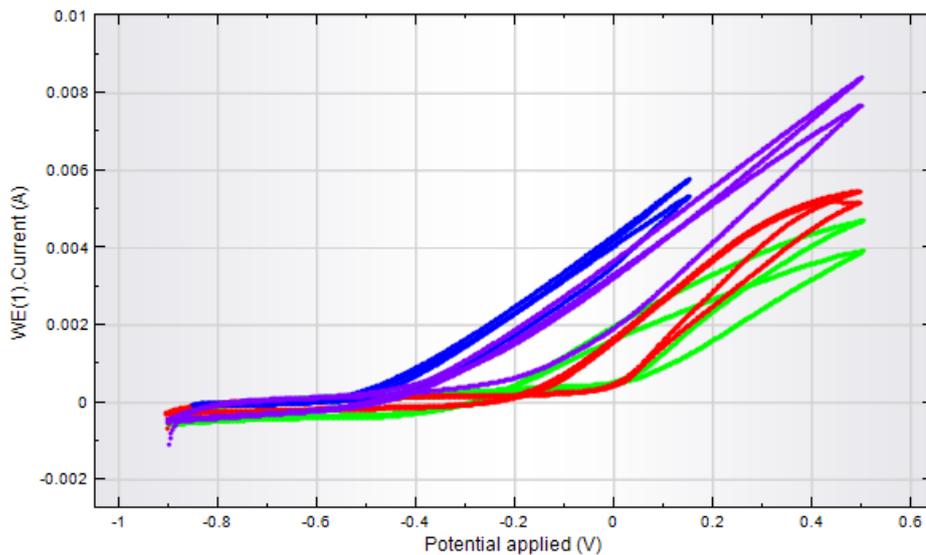
Podemos, por tanto, afirmar que existe influencia del inhibidor en cada uno de los sistemas donde varían los pH's. Como con las otras sustancias inhibitoras los valores de intensidad van disminuyendo conforme aumentamos de pH.

Comparación entre disolución sin inhibidor y con todos los inhibidores por pH's

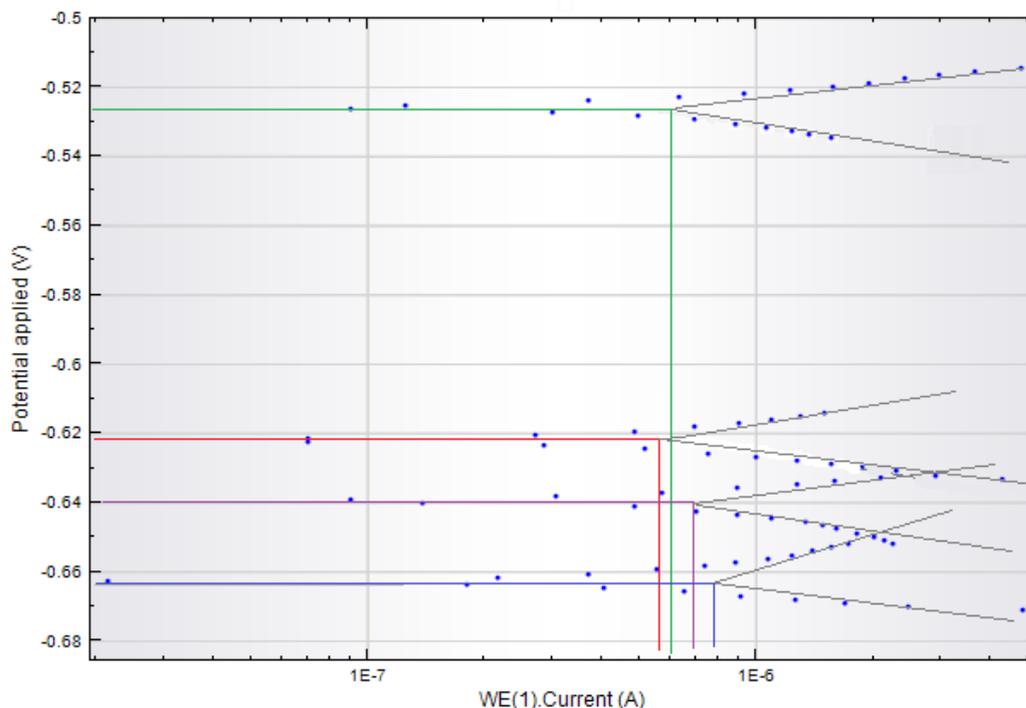
En las siguientes gráficas se representa la voltametría media de cada pH para una disolución con y sin inhibidores (ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por Jose Manuel Gandía Romero):

Disolución NaCl a pH 7

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



Sin inhibidor

4-aminobenzoico

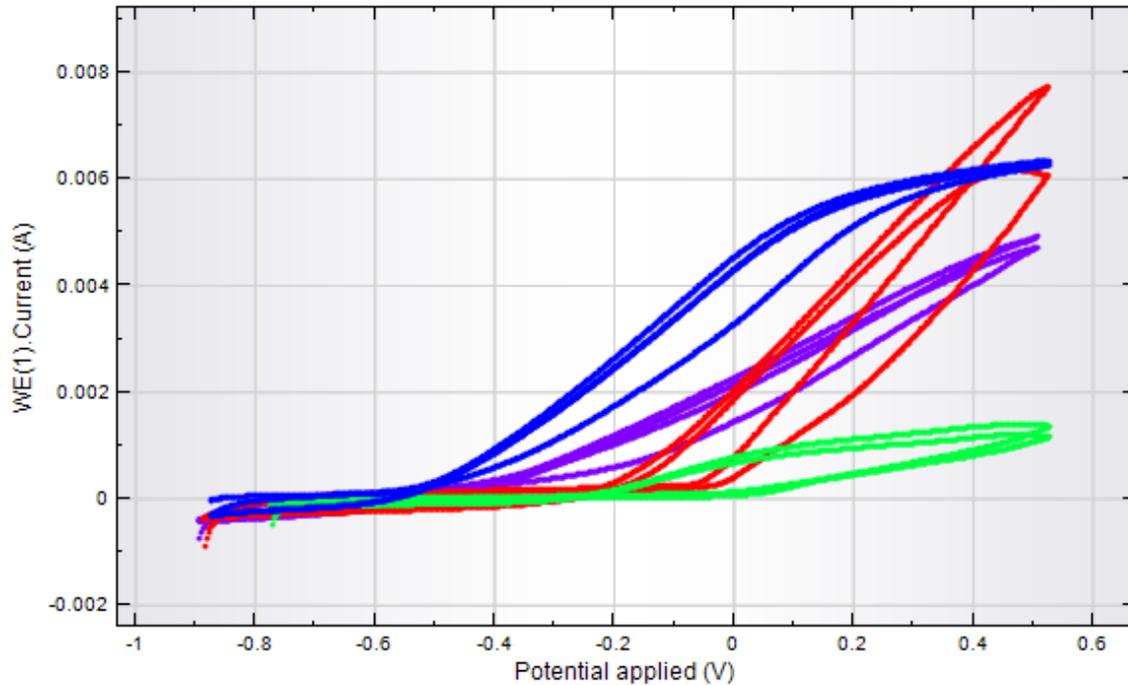
Sebácico

11-Aminoundecanoico

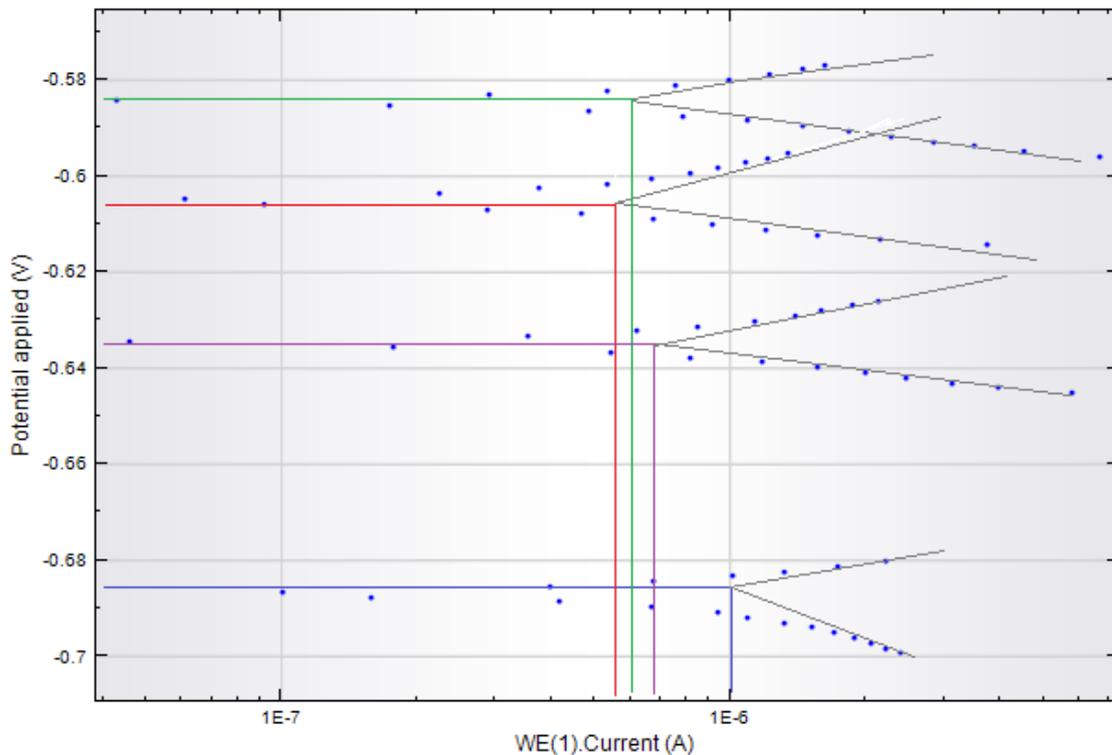
A pH 7 podemos decir que el inhibidor más eficiente es el Ácido Sebácico ya que es el que tiene valores electro-potenciales más bajos.

Disolución NaCl a pH 9

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:

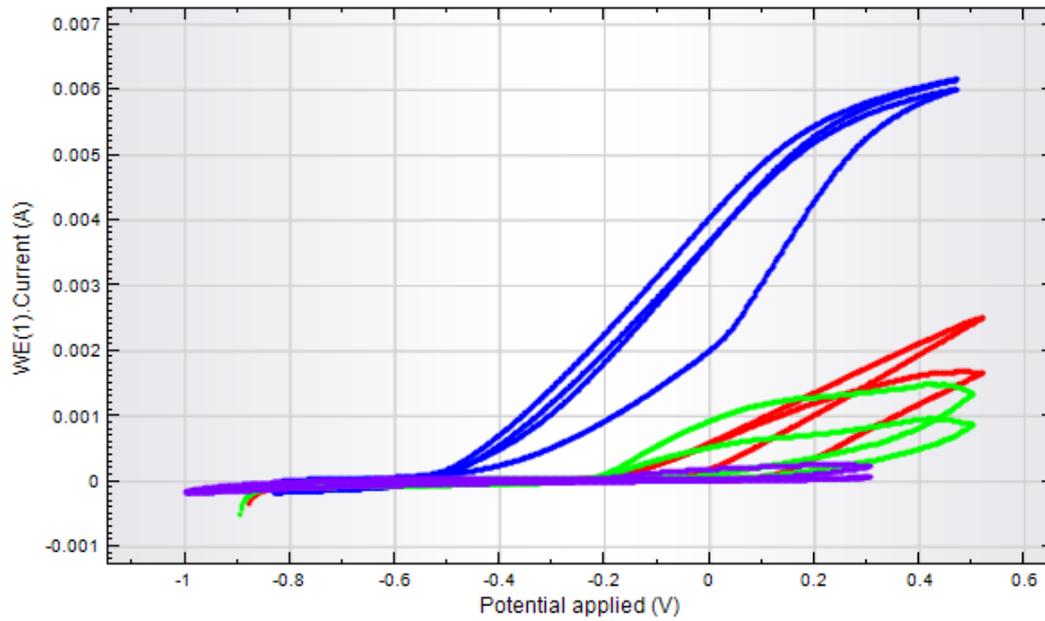


Sin inhibidor 4-aminobenzoico Sebácico 11-Aminoundecanoico

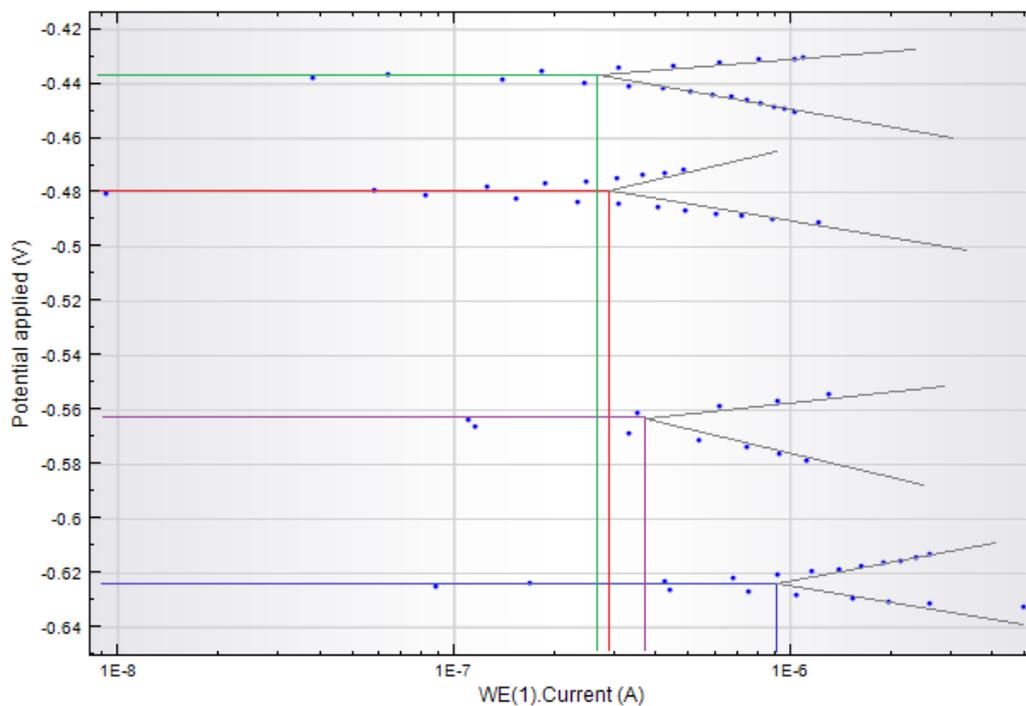
A pH 9 podemos decir también que el inhibidor más eficiente es el Ácido Sebácico ya que es el que tiene valores electro-potenciales más bajos.

Disolución NaCl a pH 11

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:

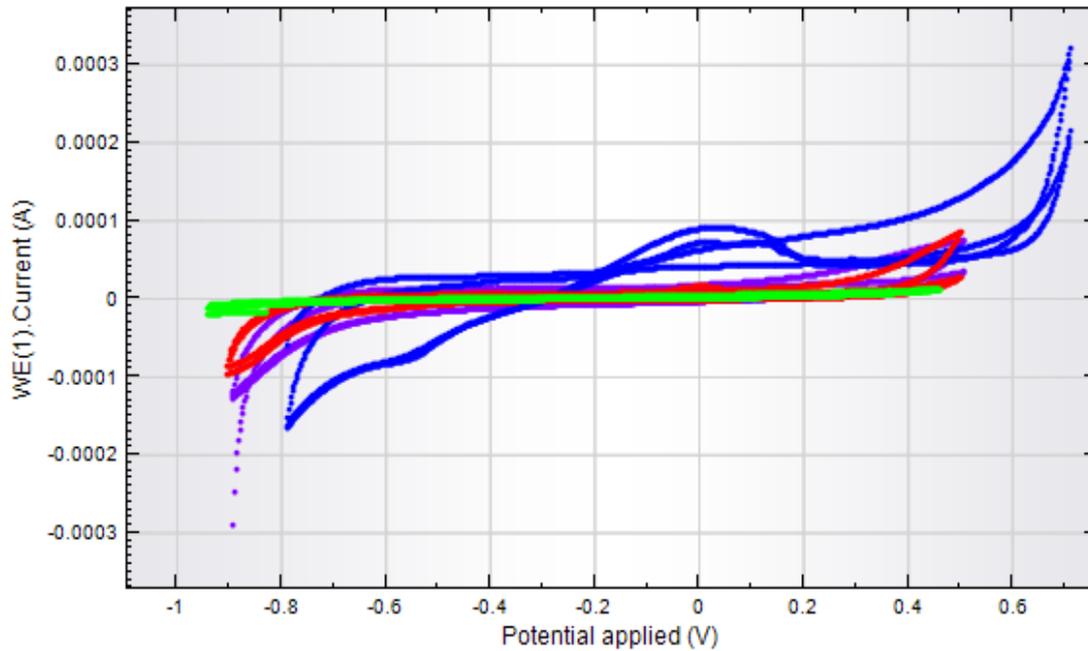


Sin inhibidor 4-aminobenzoico Sebácico 11-Aminoundecanoico

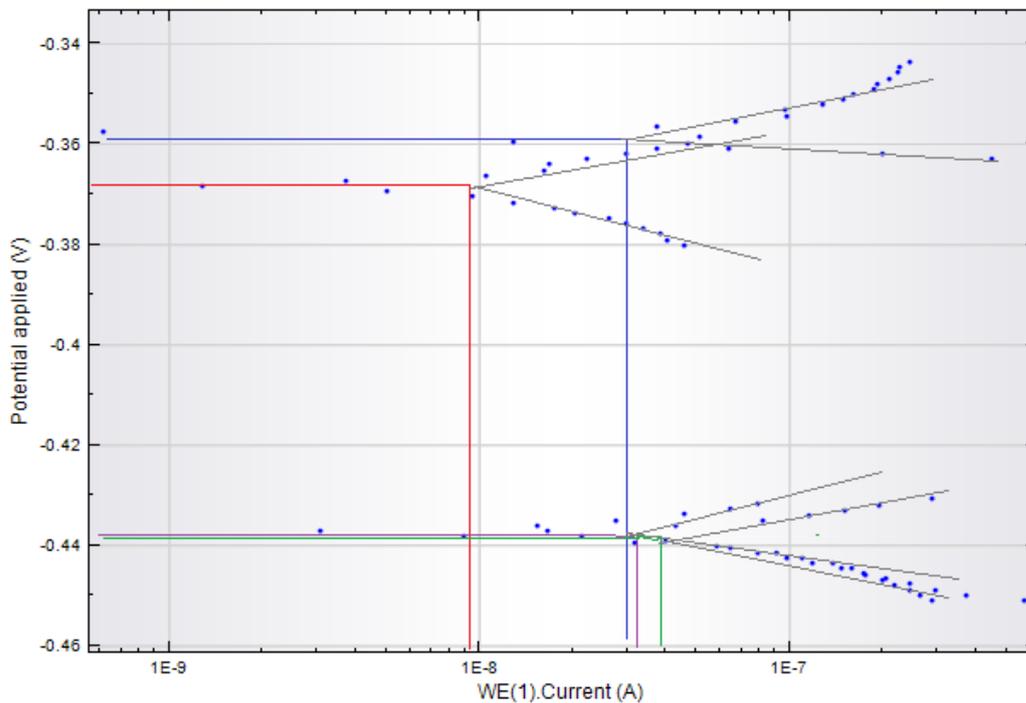
A pH 11 podemos decir también que el inhibidor más eficiente es el Ácido Sebácico ya que es el que tiene valores electro-potenciales más bajos.

Disolución NaCl a pH 11

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



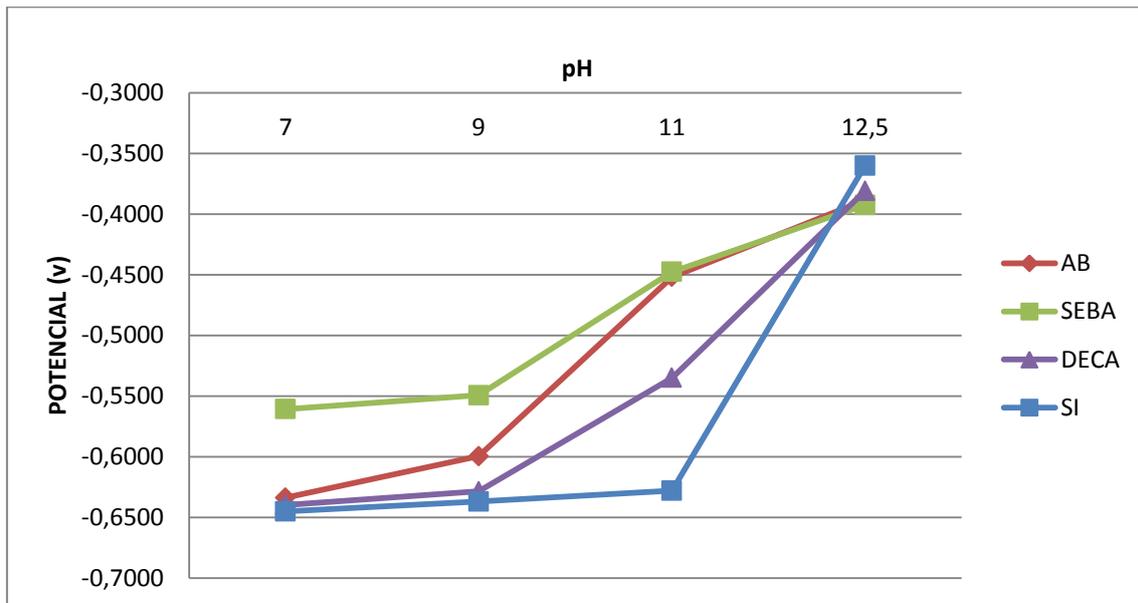
Sin inhibidor 4-aminobenzoico Sebácico 11-Aminoundecanoico

A pH 12,5 es un ambiente muy básico y cómo vemos en la gráfica los inhibidores no parece que ofrezcan una mejora a la resistencia a la corrosión.

A continuación, exponemos en forma de gráficos los parámetros de potencial, intensidad y velocidad de corrosión, con la intención de poder ver más intuitivamente cuáles son los comportamientos de las disoluciones con sus inhibidores:

POTENCIAL DE CORROSIÓN

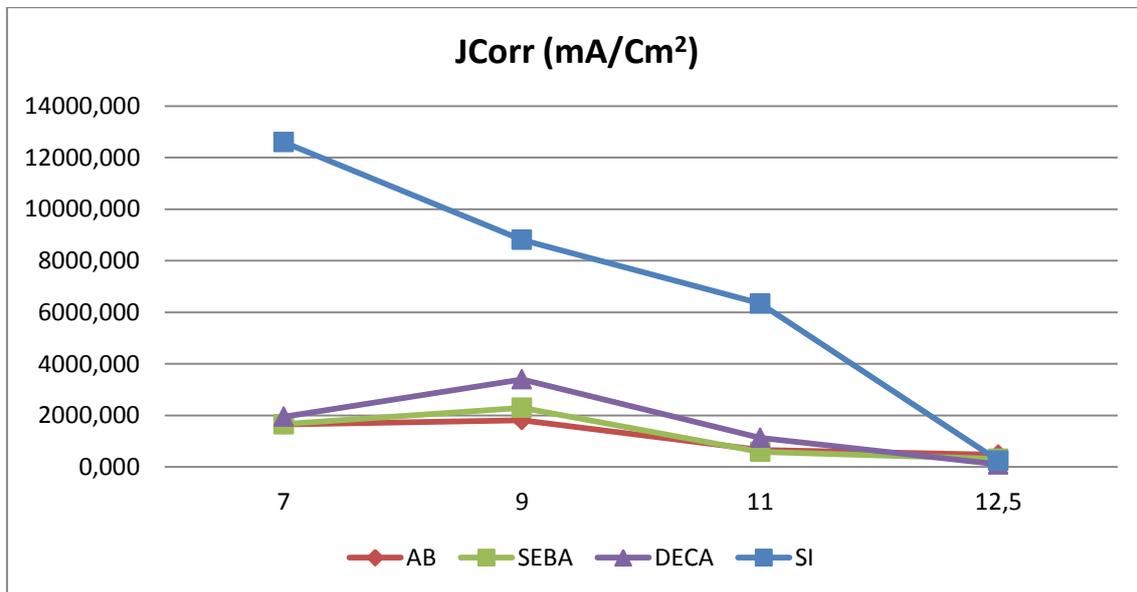
Los potenciales de corrosión en función del pH nos genera la siguiente gráfica:



Como se ha comentado anteriormente, la observación de los potenciales de corrosión no siempre reporta datos fáciles de comprender ya que interactúan muchos factores que pueden variar este parámetro. No obstante, se observa una tendencia a potenciales más electropositivos en las disoluciones con inhibidor.

INTENSIDAD DE CORROSIÓN

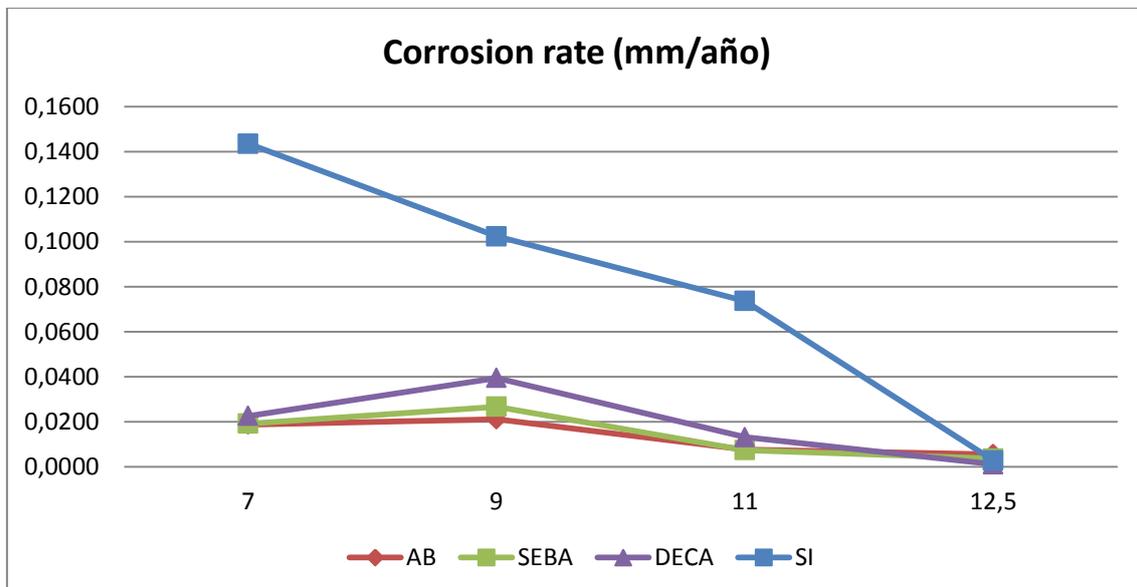
La intensidad de corrosión (A/cm²) en función del pH nos genera la siguiente gráfica:



Esta gráfica aporta mayor información que la de potenciales de corrosión. Se observa una clara tendencia a menores intensidades de corrosión para disoluciones con inhibidor.

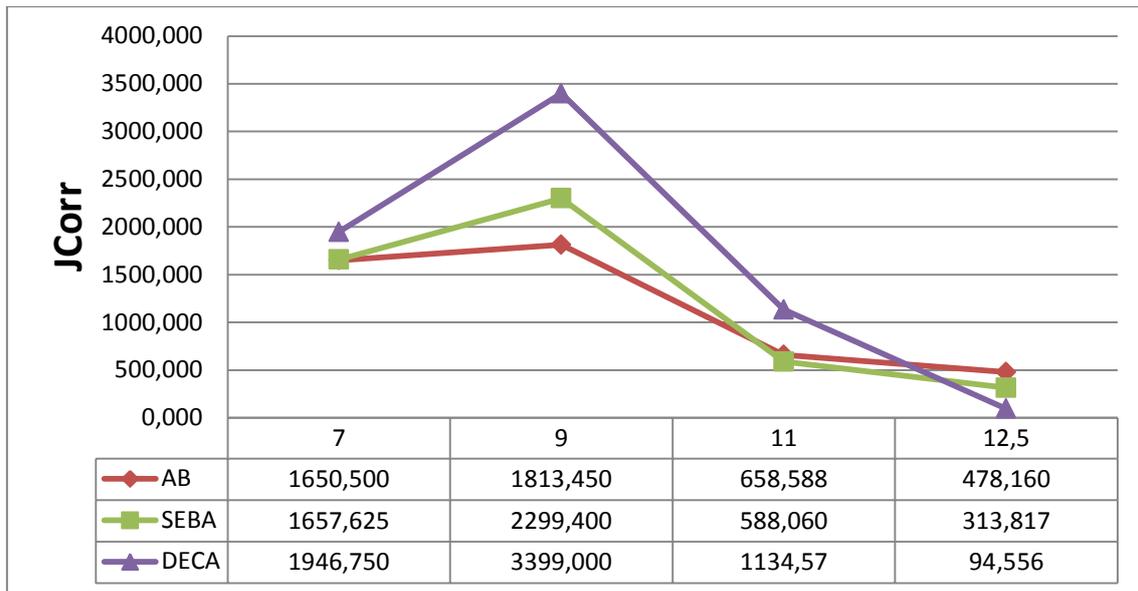
VELOCIDAD DE CORROSIÓN

La velocidad de corrosión (mm/año) en función del pH nos genera la siguiente gráfica:

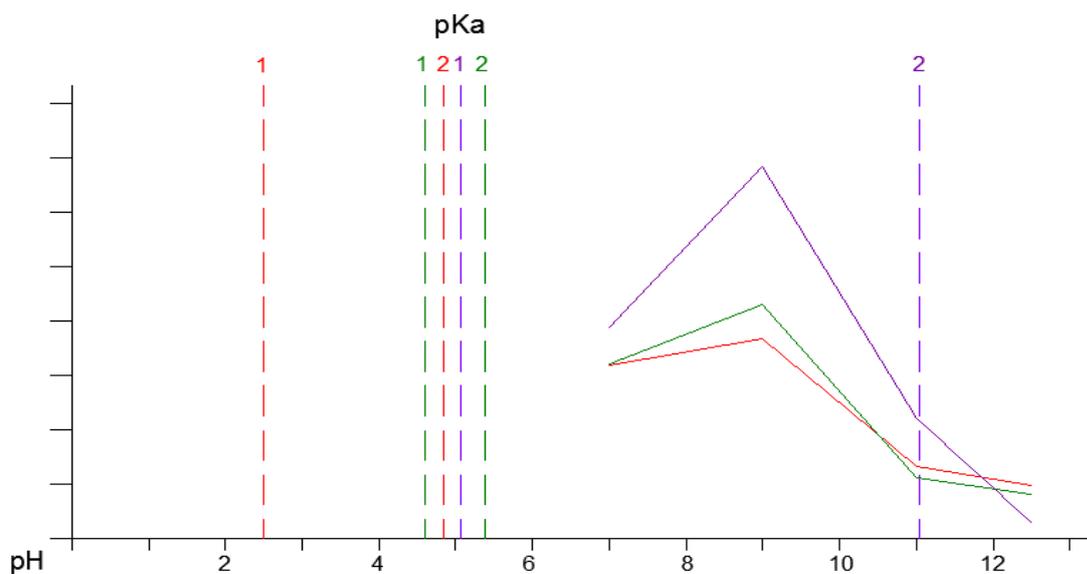


Como podemos observar, las gráficas son idénticas. Como hemos comentado, para dar validez a los resultados, deben coincidir las dos gráficas.

A continuación se muestra solo las gráficas de los inhibidores para que se vea con un poco más de detalle la diferencia entre ellos:



Superponemos los resultados de las gráficas con la gráfica pKa:

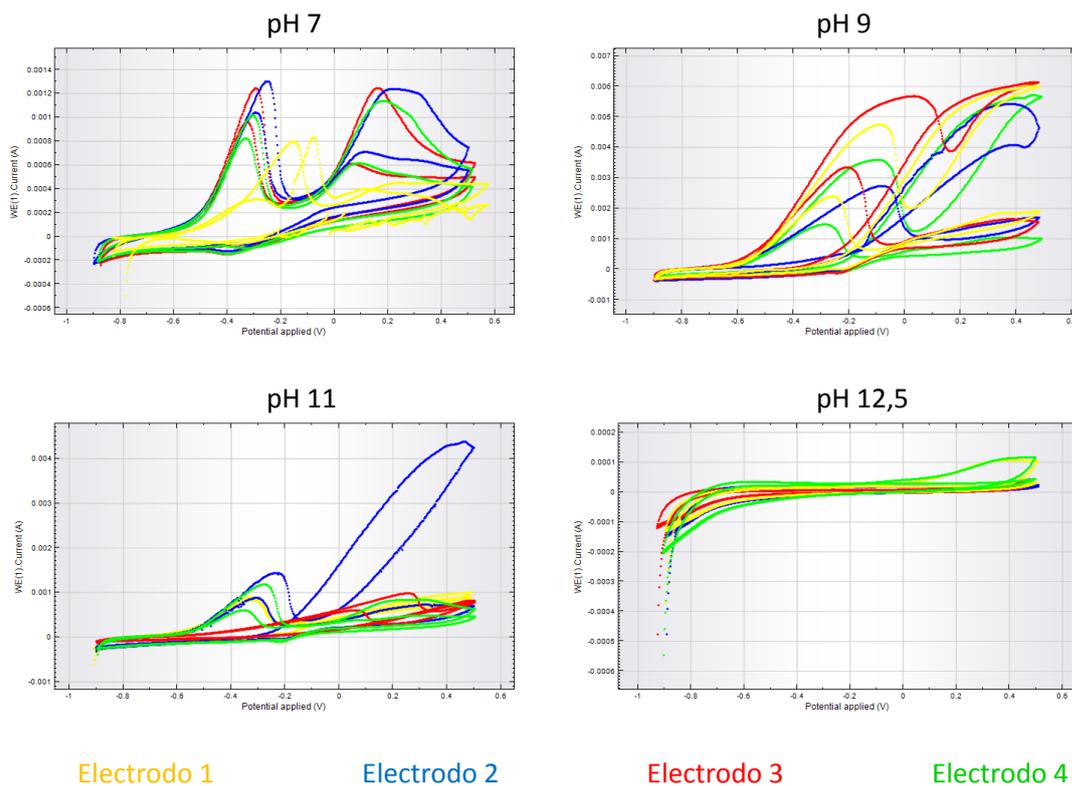


Podemos observar como ya intuimos, que al ácido 11-Aminoundecanoico le veríamos un peor rendimiento respecto a los otros dos inhibidores hasta pH 11,15 que es cuando se activa la 3ra especie del 11-Aminoundecanoico, y efectivamente se ve claramente como el ácido Sebácico y el ácido 4-aminobenzoico tienen un mejor rendimiento a pH 7 y a pH 9, a partir de pH 11,15 vemos que la situación se iguala entre los 3 inhibidores, por tanto podemos afirmar la hipótesis inicial y, concretando, podemos concluir que **el inhibidor que mejor funciona, con esta disolución y condiciones, es el ácido 4-aminobenzoico.**

Disolución Na_2SO_4 (0,1M) con inhibidor AB: Ácido Aminobenzoico ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$):

| Inhibidor | OCP (v) | media OCP (v) | icorr (nA) | media icorr (nA) | jcorr (nA) | media jcorr (nA) | Ω (k Ω) | media Ω (k Ω) | corrosion rate (mm/year) | corrosion rate (mm/year) |
|------------|---------|----------------|------------|------------------|------------|------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| pH 7 E1 | -0,6091 | -0,6685 | 84,80 | 249,3080 | 498,84 | 1466,5100 | 26,872 | 13,0701 | 2,35E-02 | 0,0208 |
| pH 7 E2 | -0,7022 | | 344,12 | | 2024,20 | | 7,4252 | | | |
| pH 7 E3 | -0,6766 | | 311,78 | | 1834,00 | | 8,1793 | | | |
| pH 7 E4 | -0,6863 | | 256,53 | | 1509,00 | | 9,804 | | | |
| pH 9 E1 | -0,7155 | -0,7008 | 400,90 | 353,80 | 2358,20 | 2081,18 | 7,2527 | 7,918 | 2,74E-02 | 2,42E-02 |
| pH 9 E2 | -0,718 | | 423,96 | | 2493,90 | | 7,1642 | | | |
| pH 9 E3 | -0,6631 | | 212,37 | | 1249,20 | | 9,7171 | | | |
| pH 9 E4 | -0,7066 | | 377,98 | | 2223,40 | | 7,5361 | | | |
| pH 11 E1 | -0,6659 | -0,6703 | 557,21 | 462,57 | 3277,70 | 2720,95 | 4,9598 | 6,177 | 3,81E-02 | 3,16E-02 |
| pH 11 E2 | -0,6757 | | 537,73 | | 3163,10 | | 5,7173 | | | |
| pH 11 E3 | -0,6697 | | 315,73 | | 1857,20 | | 7,3251 | | | |
| pH 11 E4 | -0,6698 | | 439,59 | | 2585,80 | | 6,7073 | | | |
| pH 12,5 E1 | -0,4448 | -0,4256 | 27,96 | 37,7067 | 164,45 | 221,8033 | 76,628 | 63,0283 | 1,91E-03 | 2,58E-03 |
| pH 12,5 E2 | -0,3961 | | 33,03 | | 194,29 | | 71,112 | | | |
| pH 12,5 E3 | -0,4357 | | 52,13 | | 306,67 | | 41,345 | | | |
| pH 12,5 E4 | | | | | | | | | | |

Superponiendo las gráficas de las voltametrías obtenidas para cada pH, comprobamos si los datos son correctos:



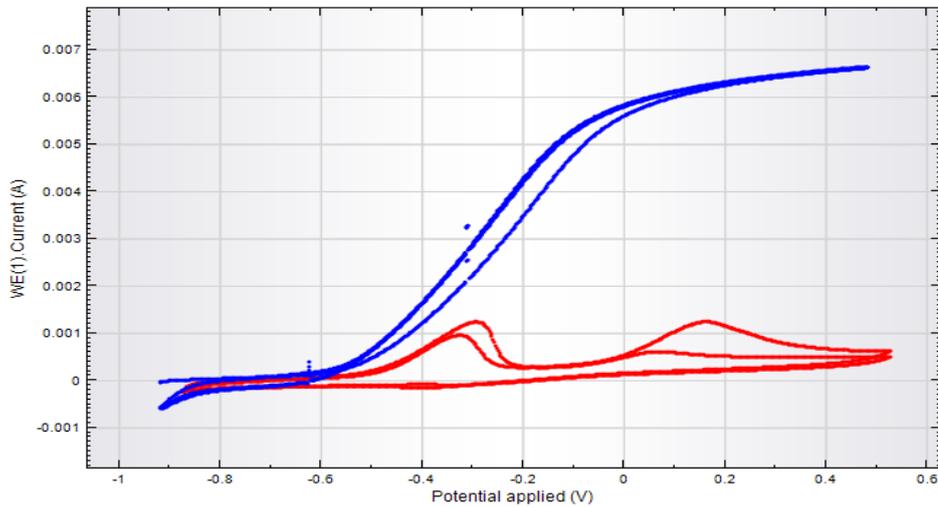
Las gráficas de todos los ensayos, para cada pH, son semejantes, por lo que se aceptan los resultados.

Las gráficas más irregulares, como las observadas para pH 11, son motivadas por las diferentes reacciones que se producen entre la disolución, el inhibidor, el electrodo, los iones y los productos de corrosión. No obstante solo se trata del electrodo 2, pudiéndose descartar el electrodo si fuera mucha la diferencia a la hora de hacer los cálculos por Tafel.

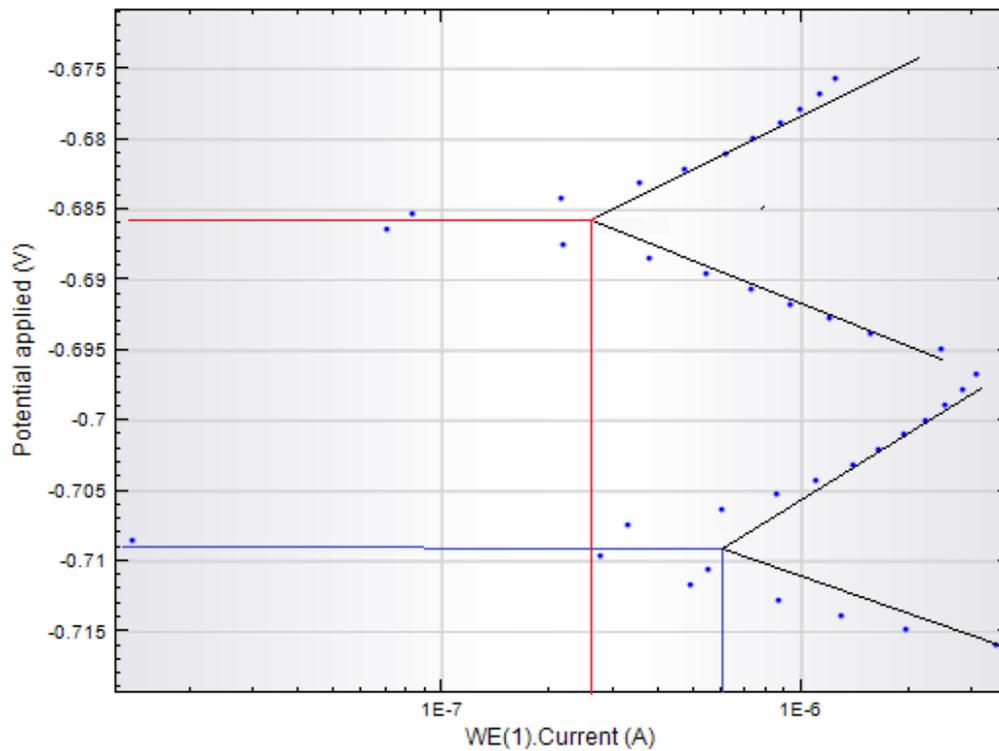
A continuación se representan las voltametrías medias de cada pH para una disolución con Ácido 4-aminobenzoico y sin él. (Ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por José Manuel Gandía Romero):

Disolución Na_2SO_4 (0,1M) con inhibidor AB: 4- Ácido 4-aminobenzoico pH 7

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



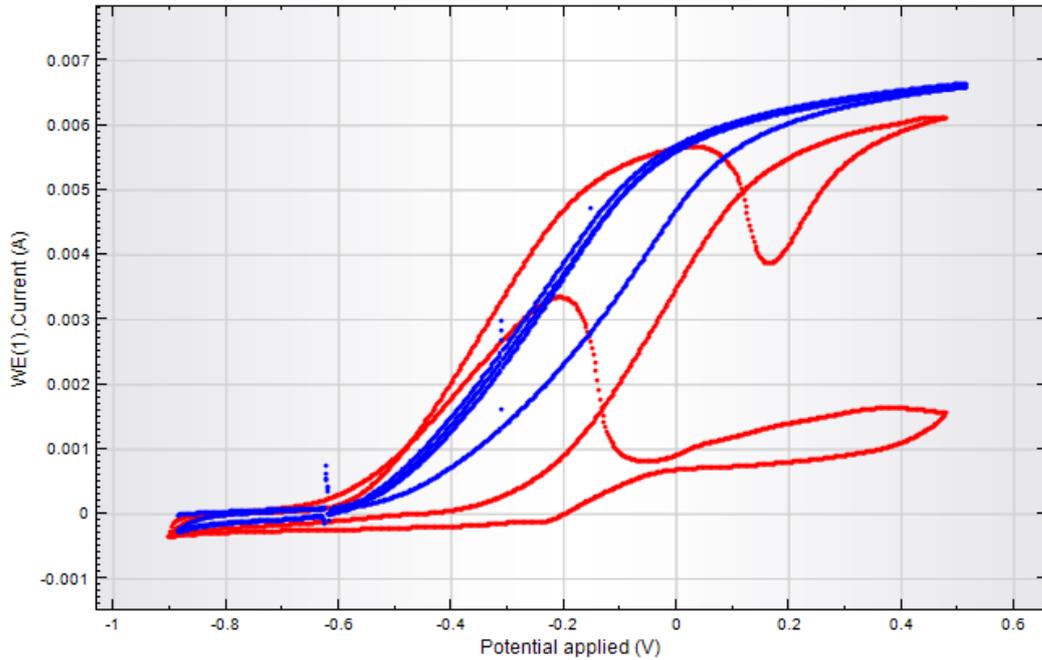
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido 4-aminobenzoico)

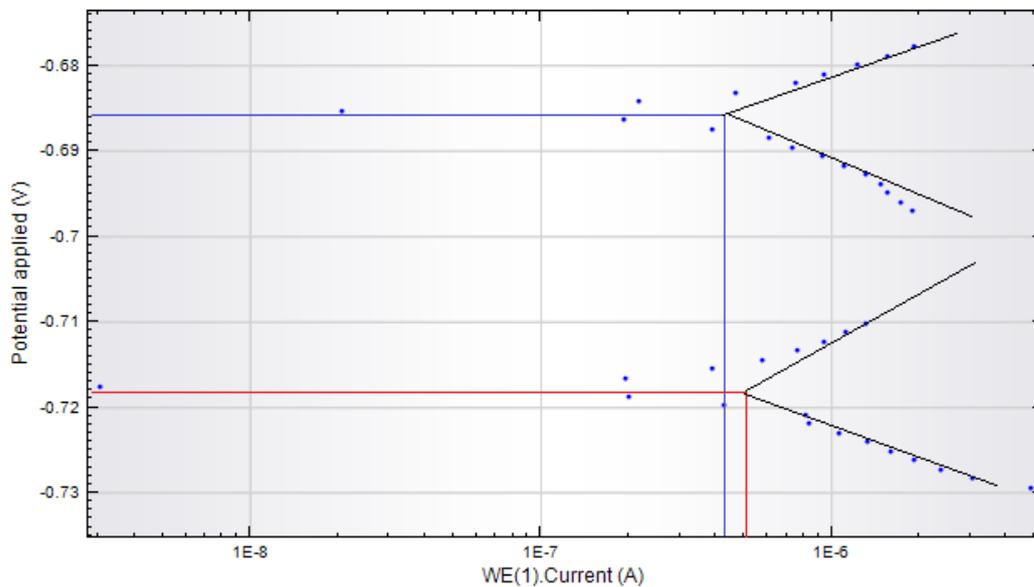
En la segunda gráfica podemos ver con mayor claridad el descenso de potencial cuando hay presencia de inhibidor.

Disolución Na_2SO_4 (0,1M) con inhibidor AB: 4- Ácido 4-aminobenzoico pH 9

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:

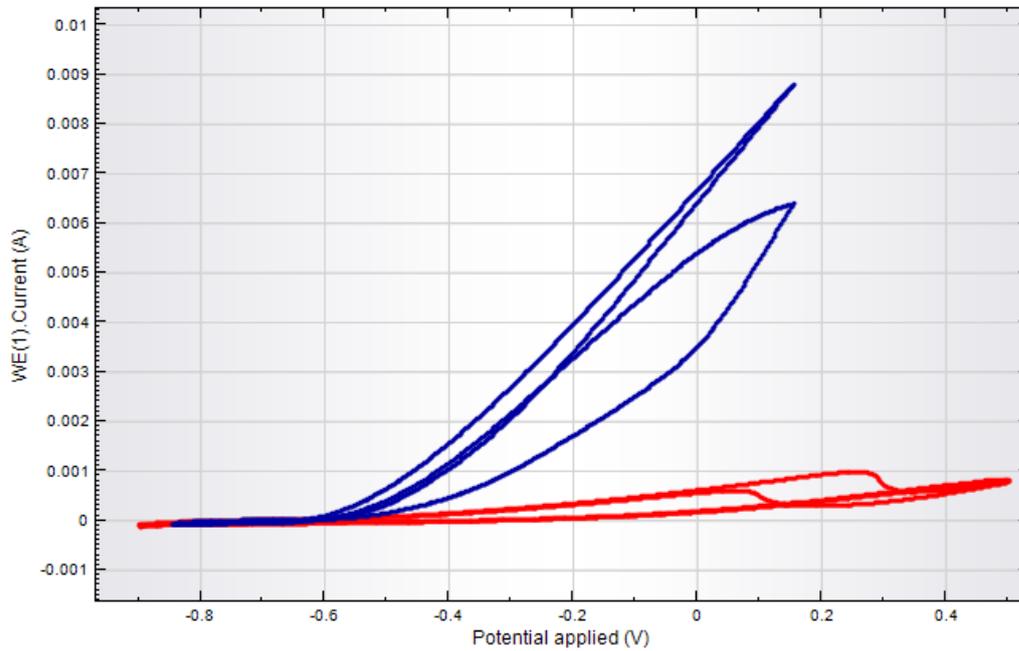


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido 4-aminobenzoico)

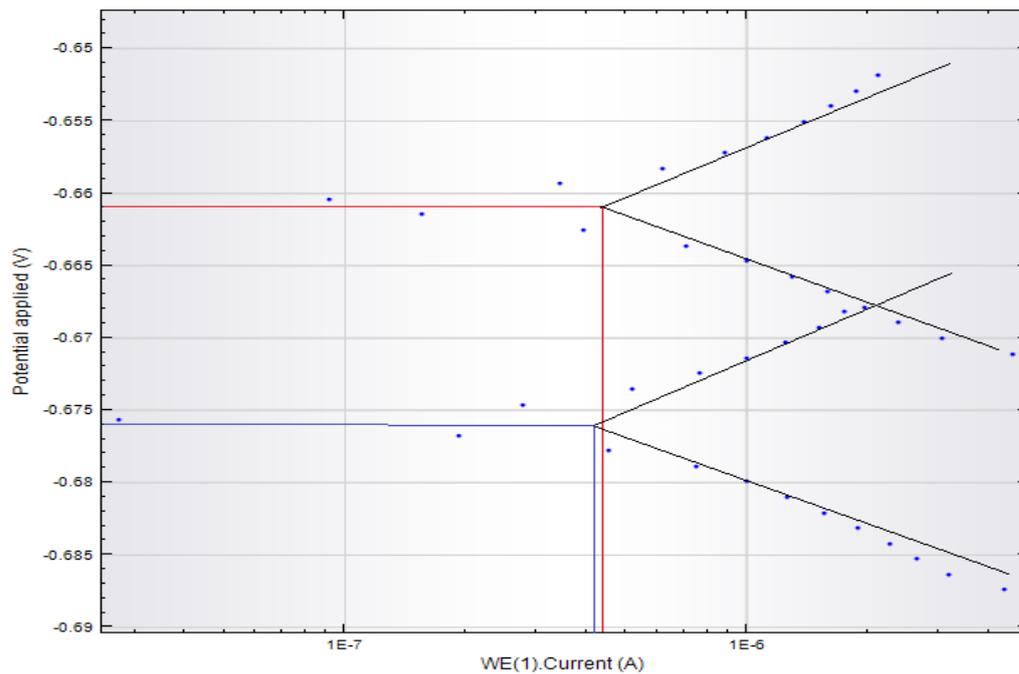
Volvemos a ver una clara mejora cuando existe presencia de inhibidor.

Disolución Na_2SO_4 (0,1M) con inhibidor AB: 4- Ácido 4-aminobenzoico pH 11

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:

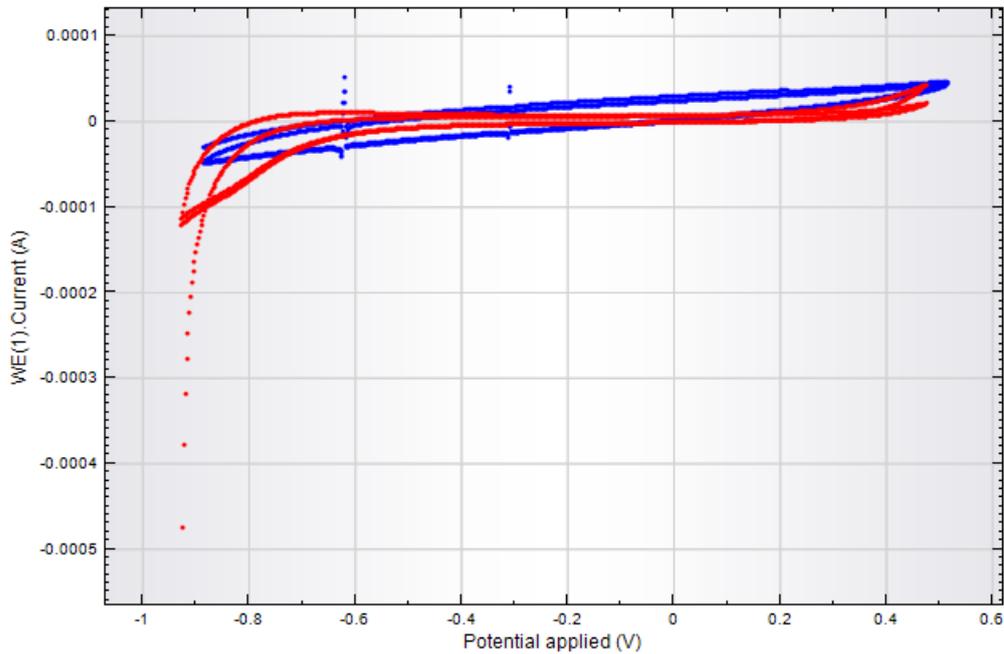


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido 4-aminobenzoico)

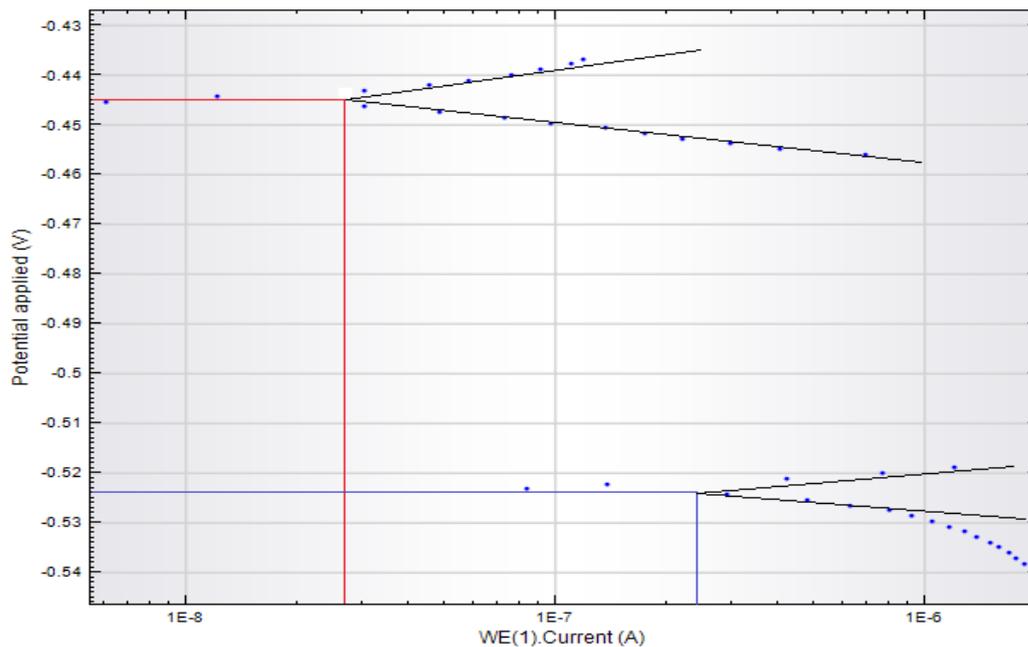
No solo mejora el potencial en presencia de inhibidor sino que además vamos viendo que el potencial va disminuyendo conforme aumenta el pH.

Disolución Na_2SO_4 (0,1M) con inhibidor AB: 4- Ácido 4-aminobenzoico pH 12,5

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



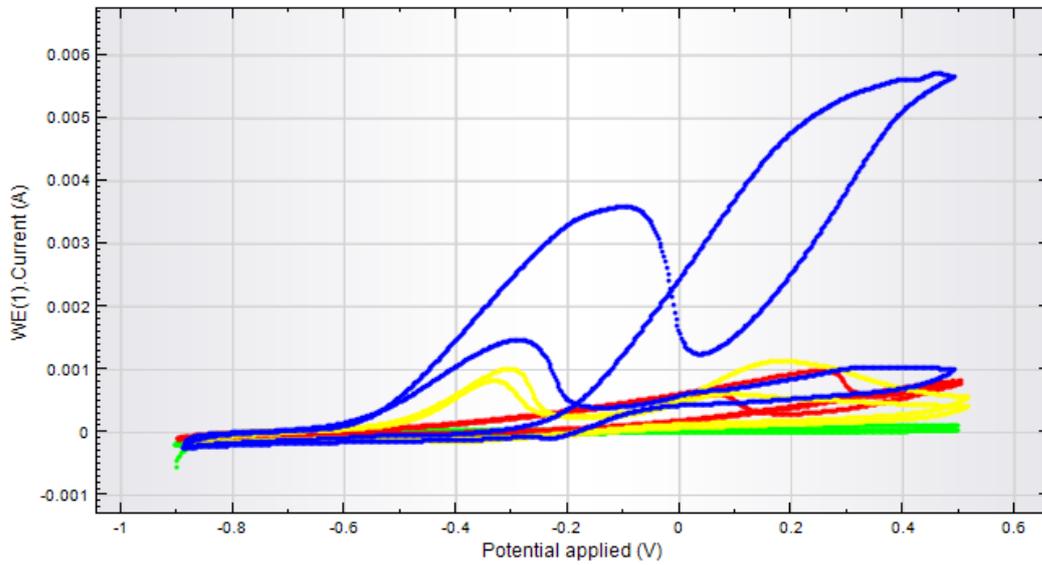
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido 4-aminobenzoico)

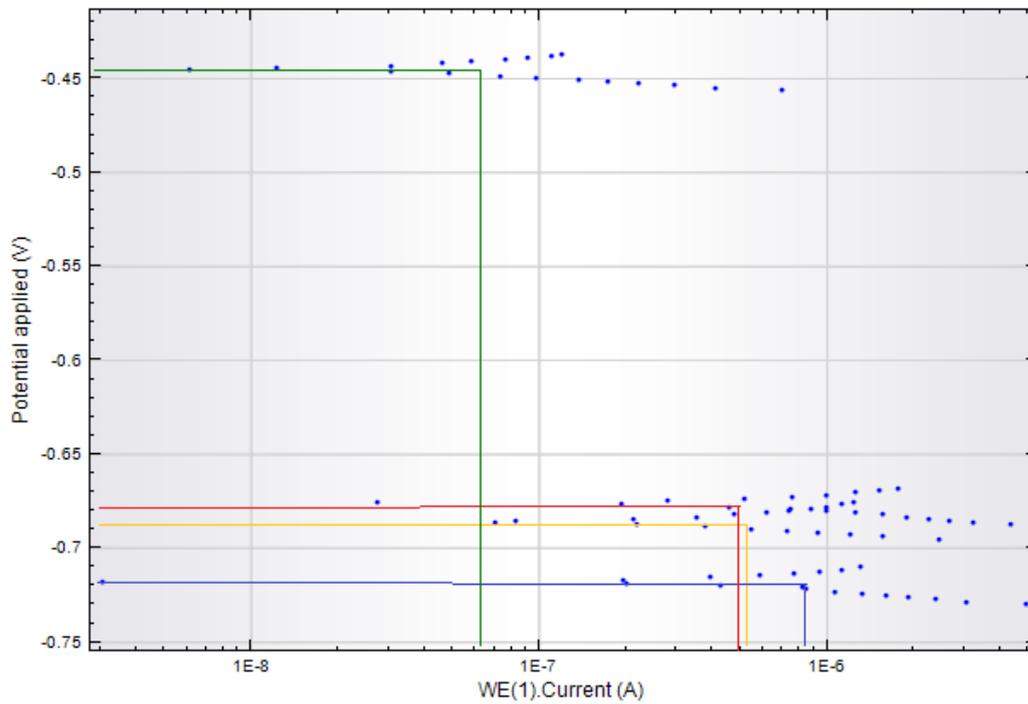
Podemos comprobar que en las disoluciones los ensayos con inhibidor se producen en valores más electropositivos de potencial. Aunque a pH 9 no obtenemos este fenómeno, seguramente será causa de las luchas internas que tienen tanto la especie del inhibidor a pH 9 como el sulfato y el hierro. Caso por tanto que se escapa en nuestra investigación y sería provechoso indagar en este fenómeno.

En la siguiente gráfica se representa la voltametría media de cada pH, comprobando los comportamientos de los sistemas:

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



pH7

pH9

pH11

pH12,5

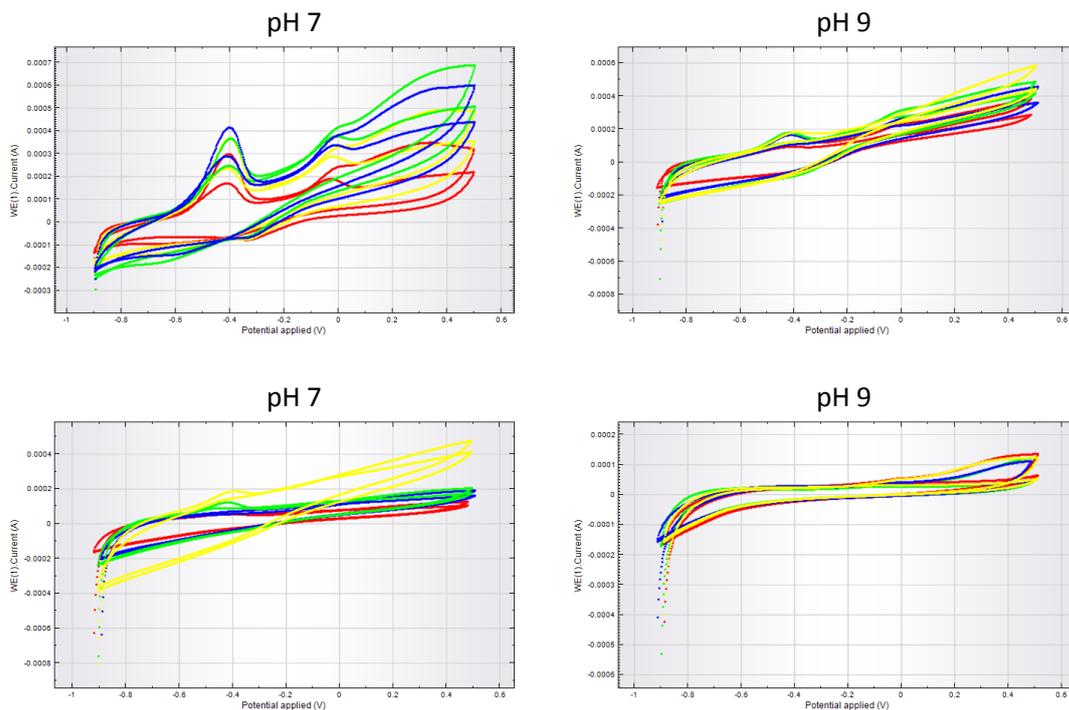
Se puede observar la influencia del inhibidor en cada uno de los sistemas donde varían los pH's.

Podemos apreciar claramente la diferencia de potencial a distintos pH.

Disolución N_2SO_4 (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico ($C_{10}H_{18}O_4$)

| Inhibidor | OCP (v) | media OCP (v) | icorr (nA) | media icorr (nA) | jcorr (nA) | media jcorr (nA) | Ω (k Ω) | media Ω (k Ω) | corrosion rate (mm/year) | corrosion rate (mm/year) |
|------------|----------|----------------|------------|------------------|------------|------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| pH 7 E1 | -0,64724 | -0,6424 | 421,90 | 426,83 | 2481,80 | 2510,75 | 7,1374 | 6,691 | 2,88E-02 | 2,75E-02 |
| pH 7 E2 | -0,64794 | | 500,19 | | 2942,30 | | 5,6863 | | | |
| pH 7 E3 | -0,62823 | | 369,79 | | 2175,20 | | 6,8627 | | | |
| pH 7 E4 | -0,64607 | | 415,43 | | 2443,70 | | 7,0786 | | | |
| pH 9 E1 | -0,62719 | -0,6389 | 460,76 | 359,95 | 2710,40 | 2117,35 | 6,2415 | 7,781 | 3,15E-02 | 2,46E-02 |
| pH 9 E2 | -0,64647 | | 291,13 | | 1712,50 | | 8,4094 | | | |
| pH 9 E3 | -0,64304 | | 216,58 | | 1274,00 | | 9,9582 | | | |
| pH 9 E4 | -0,63907 | | 471,32 | | 2772,50 | | 6,5152 | | | |
| pH 11 E1 | -0,60727 | -0,5780 | 606,16 | 416,32 | 3565,60 | 2448,95 | 3,9033 | 7,365 | 4,14E-02 | 2,84E-02 |
| pH 11 E2 | -0,5386 | | 218,79 | | 1287,00 | | 10,73 | | | |
| pH 11 E3 | -0,56293 | | 314,07 | | 1847,50 | | 8,7039 | | | |
| pH 11 E4 | -0,60313 | | 526,27 | | 3095,70 | | 6,1212 | | | |
| pH 12,5 E1 | -0,491 | -0,4478 | 1005,51 | 914,10 | 5920,93 | 538,26 | 12,7695 | 14,129 | 2,18E-03 | 1,98E-03 |
| pH 12,5 E2 | -0,417 | | 868,00 | | 5111,21 | | 14,7924 | | | |
| pH 12,5 E3 | -0,442 | | 827,74 | | 4874,11 | | 15,512 | | | |
| pH 12,5 E4 | -0,441 | | 955,14 | | 5624,31 | | 13,4429 | | | |

Superponemos las gráficas de las voltametrías obtenidas para cada pH, comprobando si los datos son correctos:



Electrodo 1

Electrodo 2

Electrodo 3

Electrodo 4

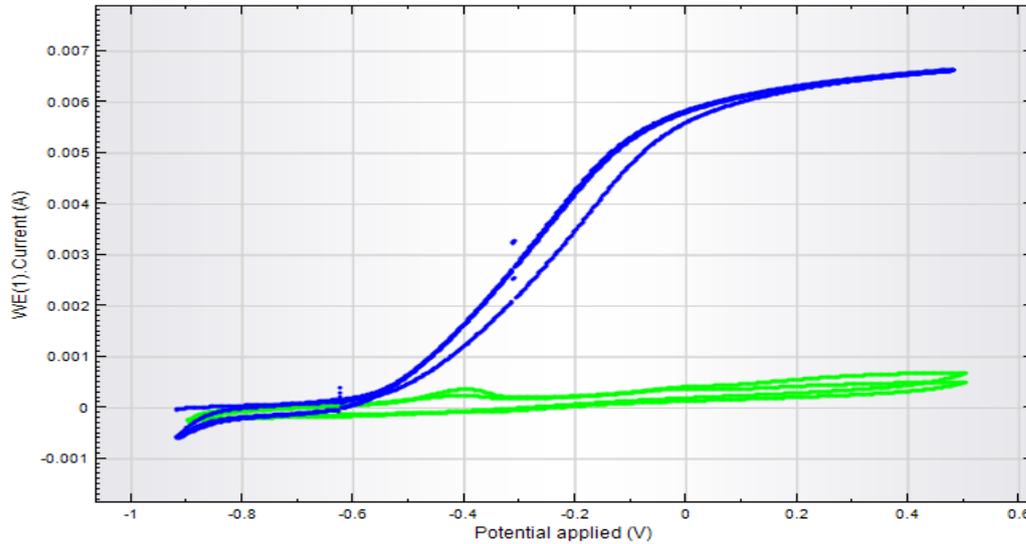
Las forma de las gráficas de todos los ensayos, para cada pH, son similares, por lo que da conformidad a los resultados obtenidos.

Las gráficas son irregulares y diferentes para cada pH, motivadas por las diferentes reacciones que se producen entre la disolución, el inhibidor, el electrodo y los productos de corrosión. Los cruces en las gráficas implicar reacciones producidas en la disolución.

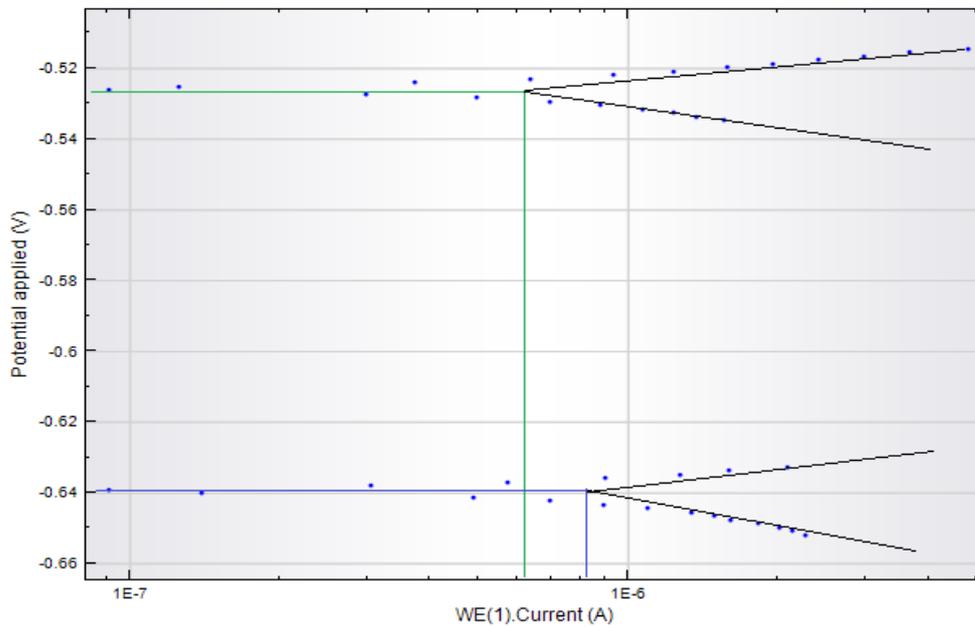
A continuación se representan las voltametrías medias de cada pH para una disolución con Ácido Sebácico y sin él. (Ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por José Manuel Gandía Romero):

Disolución Na_2SO_4 (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico pH 7

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



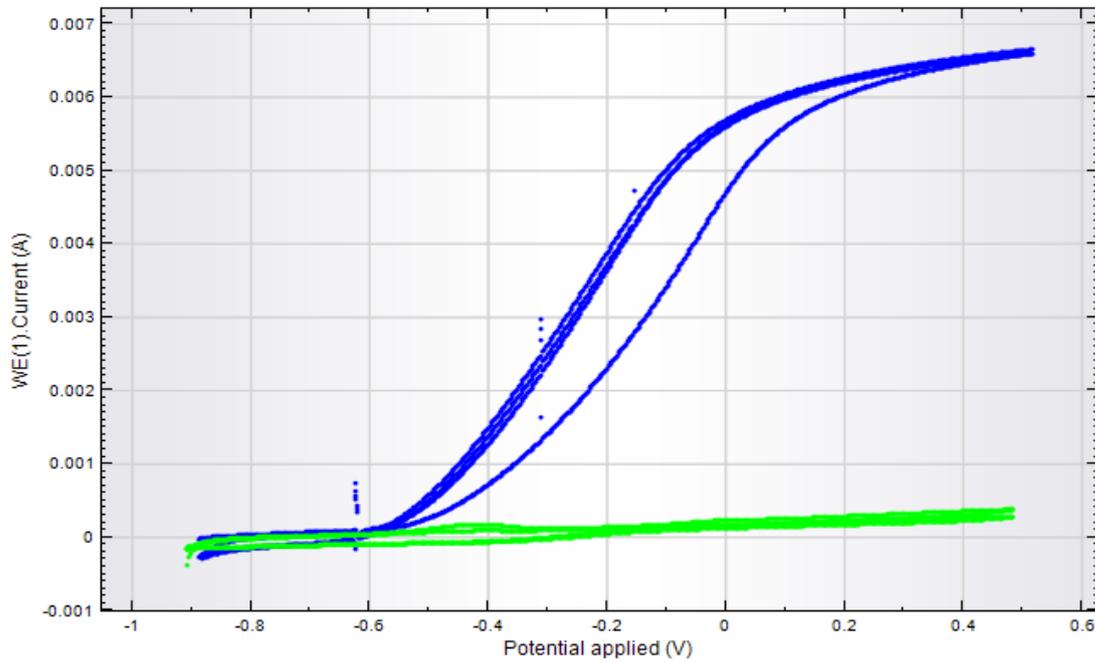
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido Sebácico)

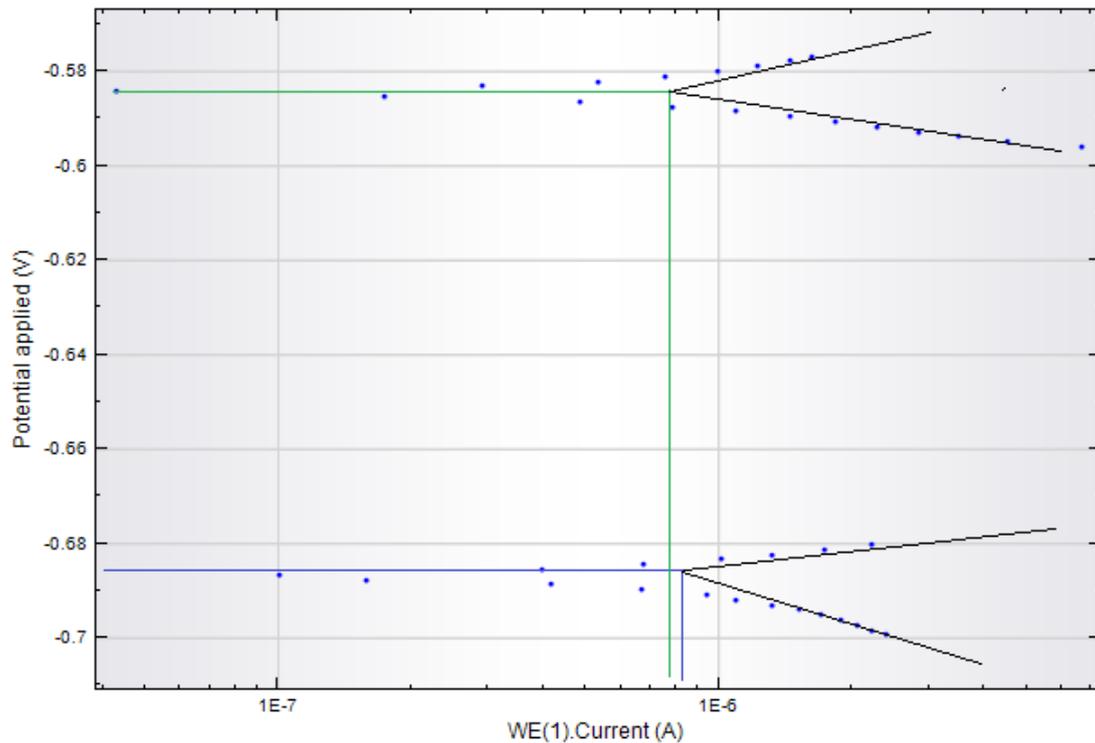
En la segunda gráfica podemos ver con mayor claridad el descenso de potencial cuando hay presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico pH 9

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel

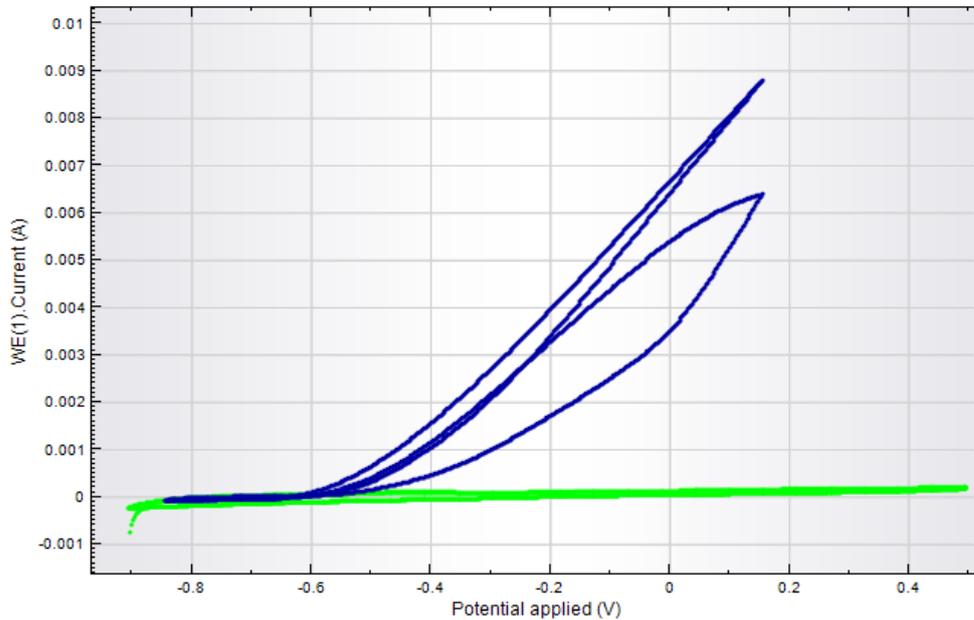


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido Sebácico)

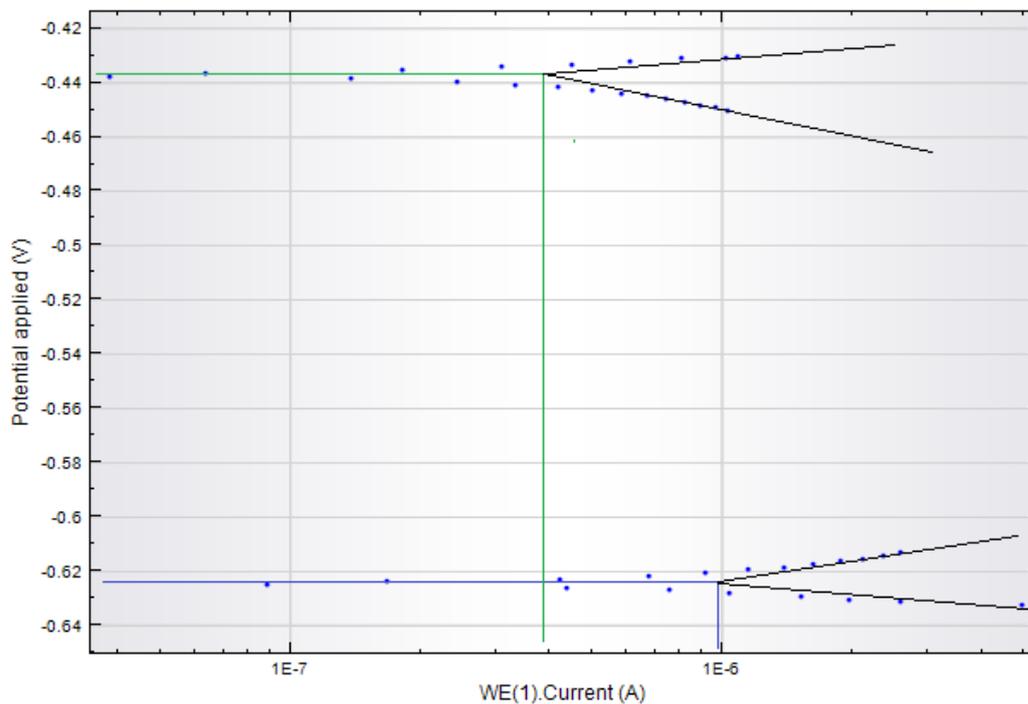
Volvemos a ver una clara mejora cuando existe presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico pH 11

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



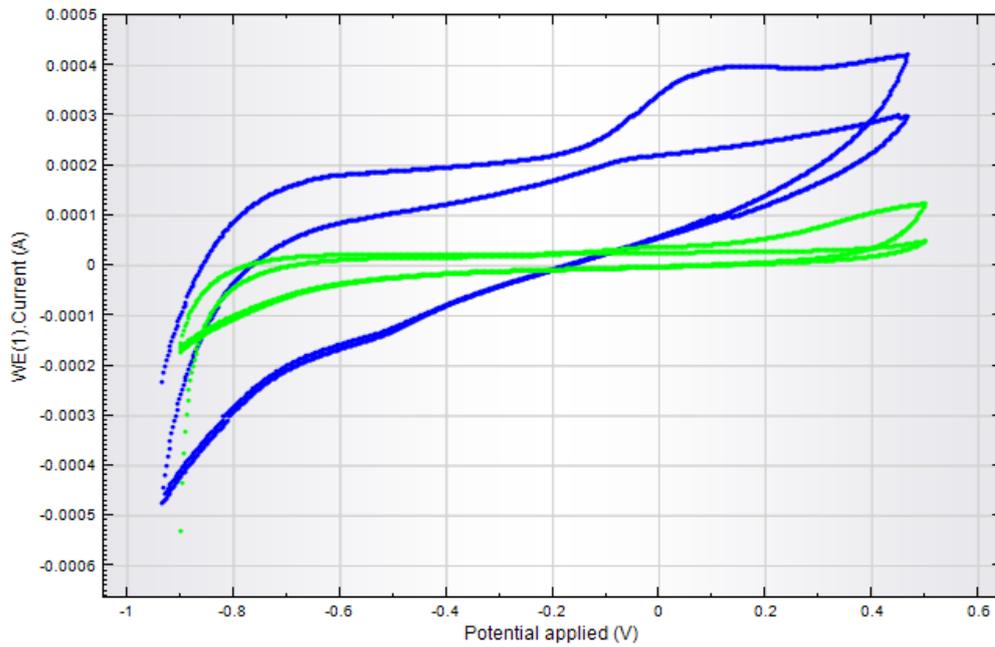
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido Sebácico)

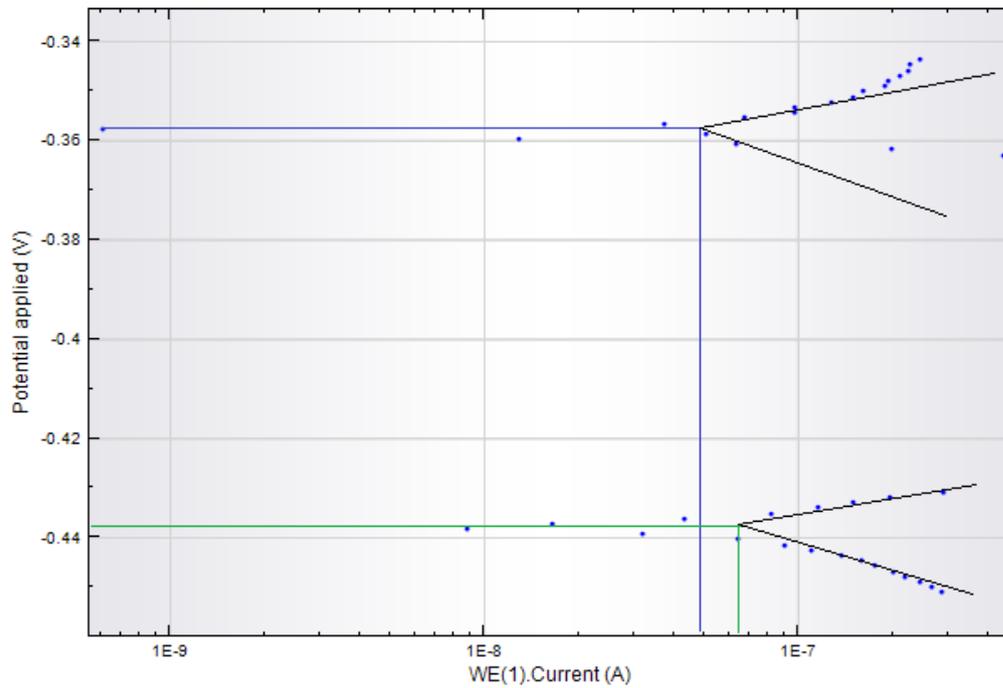
Podemos observar que en presencia de inhibidor los valores de intensidad son mucho más bajos, lo que quiere decir que la velocidad de corrosión será menor .

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor SEBA: Ácido Sebácico pH 12,5

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:



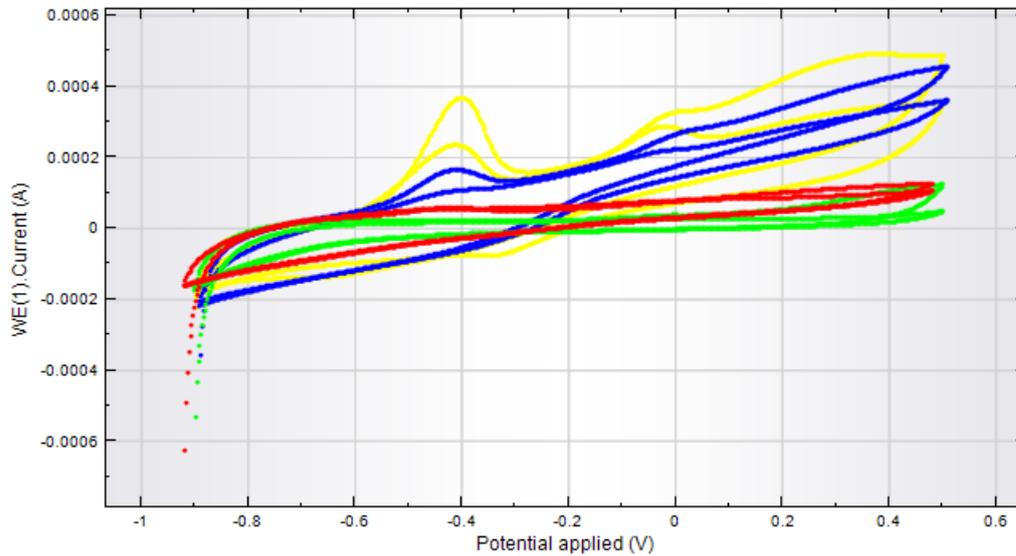
— SIN INHIBIDOR

— CON INHIBIDOR (Ácido Sebácico)

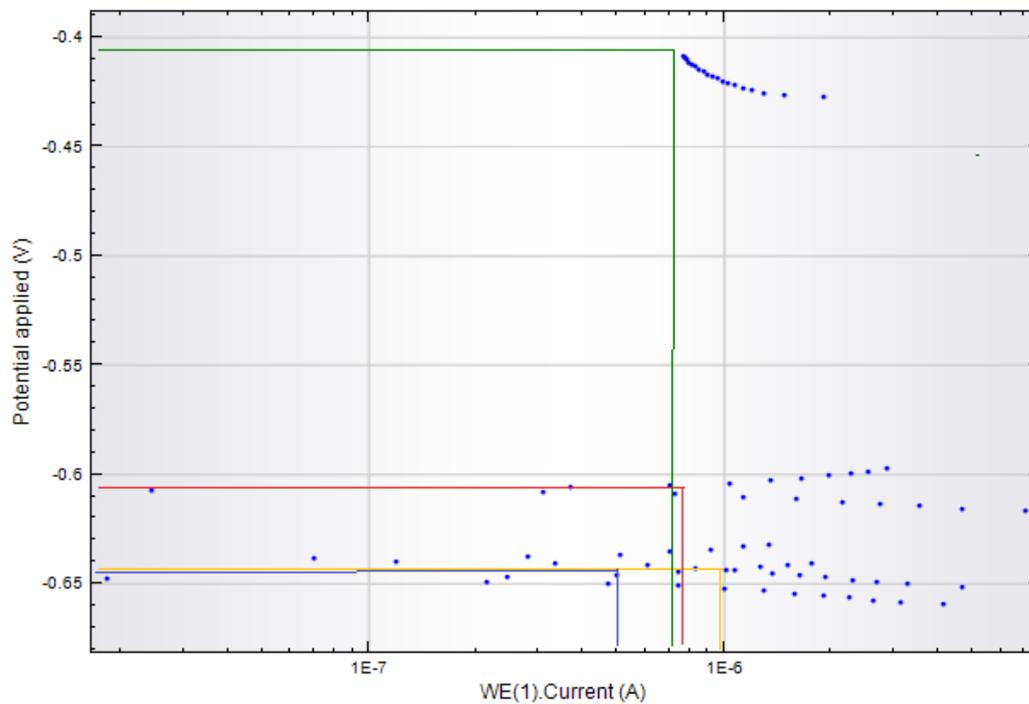
No solo mejora el potencial en presencia de inhibidor sino que además continuamos viendo que el potencial va disminuyendo conforme aumenta el pH.

En la siguiente gráfica se representa la voltametría media de cada pH, comprobando los comportamientos de los sistemas:

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:



pH7

pH9

pH11

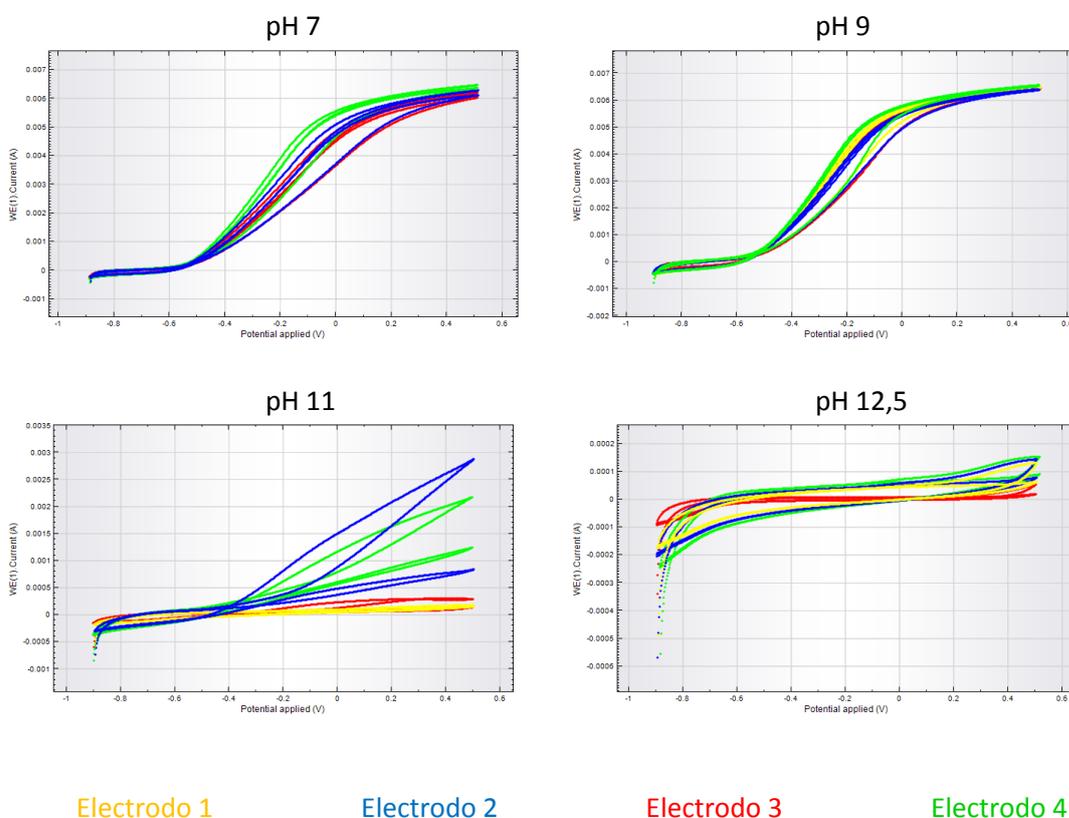
pH12,5

Podemos observar que conforme aumenta el pH los valores de intensidad son menores por tanto los valores de corrosión también serán mayores. Los cruces en las líneas de las gráficas indican reacciones en la disolución.

Disolución Na_2SO_4 (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2$)

| Inhibidor | OCP (v) | media OCP (v) | icorr (nA) | media icorr (nA) | jcorr (nA) | media jcorr (nA) | Ω (k Ω) | media Ω (k Ω) | corrosion rate (mm/year) | corrosion rate (mm/year) |
|------------|---------|----------------|------------|------------------|------------|------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| pH 7 E1 | -0,686 | -0,6873 | 488,62 | 441,8200 | 2874,20 | 2598,9333 | 5,7027 | 6,2350 | 3,34E-02 | 0,0302 |
| pH 7 E2 | -0,688 | | 408,05 | | 2400,30 | | 6,3839 | | 2,79E-02 | |
| pH 7 E3 | -0,688 | | 428,79 | | 2522,30 | | 6,6184 | | 2,93E-02 | |
| pH 7 E4 | | | | | | | | | | |
| pH 9 E1 | -0,692 | -0,6930 | 787,13 | 703,19 | 4630,20 | 4136,38 | 2,7327 | 3,337 | 5,38E-02 | 4,81E-02 |
| pH 9 E2 | -0,697 | | 735,19 | | 4324,60 | | 3,1921 | | 5,03E-02 | |
| pH 9 E3 | -0,689 | | 623,07 | | 3665,10 | | 4,1102 | | 4,26E-02 | |
| pH 9 E4 | -0,695 | | 667,35 | | 3925,60 | | 3,3123 | | 4,56E-02 | |
| pH 11 E1 | -0,533 | -0,5709 | 41,04 | 290,9247 | 241,44 | 1711,3133 | 26,09 | 12,4644 | 2,81E-02 | 0,0283 |
| pH 11 E2 | -0,586 | | 393,09 | | 2312,30 | | 6,5748 | | 2,69E-02 | |
| pH 11 E3 | -0,594 | | 438,64 | | 2580,20 | | 4,7285 | | 3,00E-02 | |
| pH 11 E4 | | | | | | | | | | |
| pH 12,5 E1 | -0,34 | -0,3390 | 728,48 | 835,20 | 4289,65 | 491,81 | 17,625 | 15,624 | 1,58E-03 | 1,81E-03 |
| pH 12,5 E2 | -0,362 | | 732,76 | | 4314,82 | | 17,523 | | 1,59E-03 | |
| pH 12,5 E3 | -0,263 | | 967,41 | | 5696,56 | | 13,272 | | 2,09E-03 | |
| pH 12,5 E4 | -0,391 | | 912,16 | | 5371,23 | | 14,076 | | 1,97E-03 | |

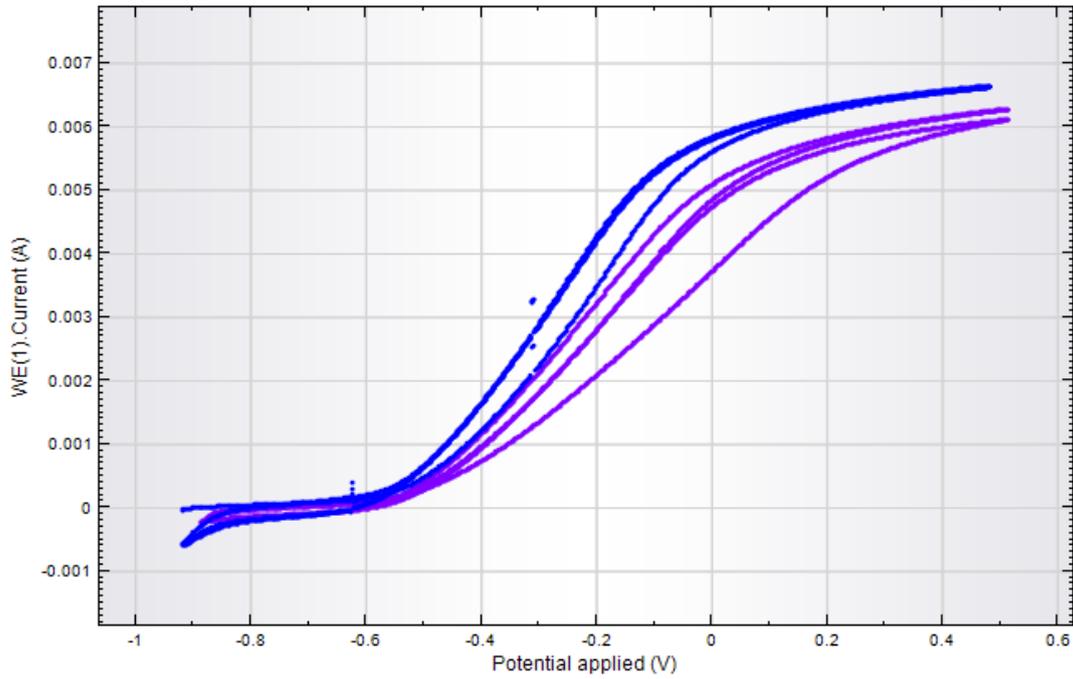
Superponiendo las gráficas de las voltametrías obtenidas para cada pH, comprobamos si los datos son correctos:



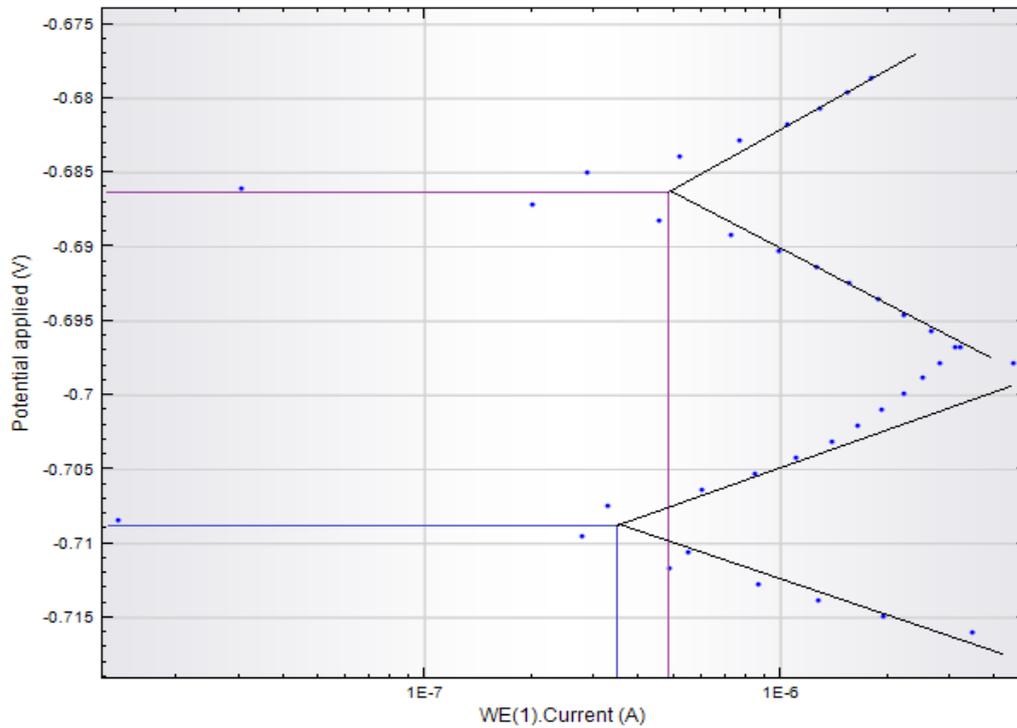
Las gráficas de todos los ensayos, para cada pH, son semejantes, por lo que se aceptan los resultados.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico pH 7

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:

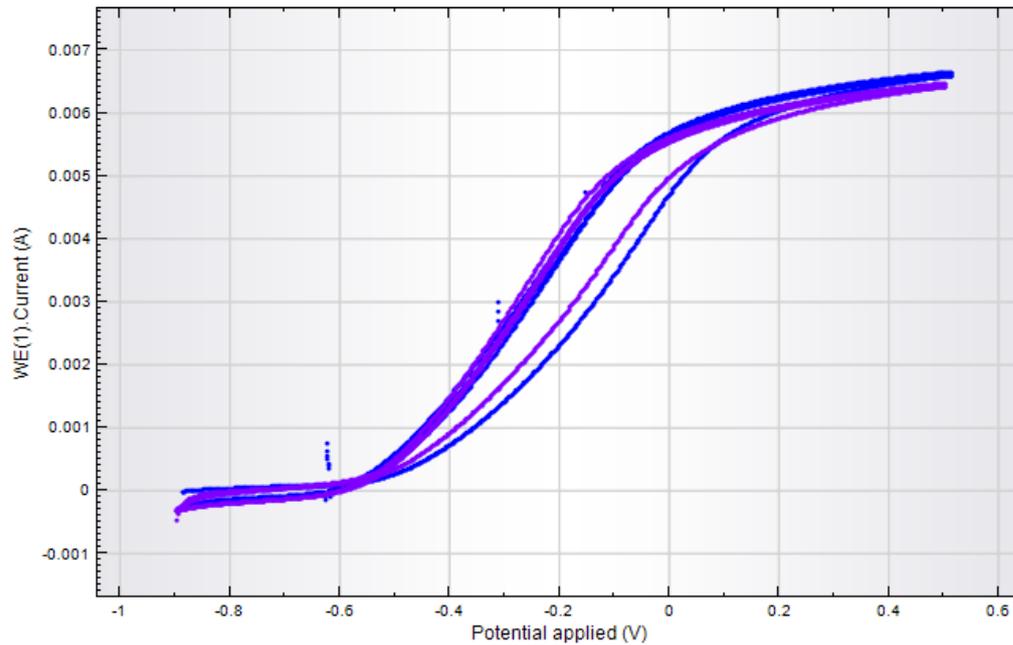


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido 11-Aminoundecanoico)

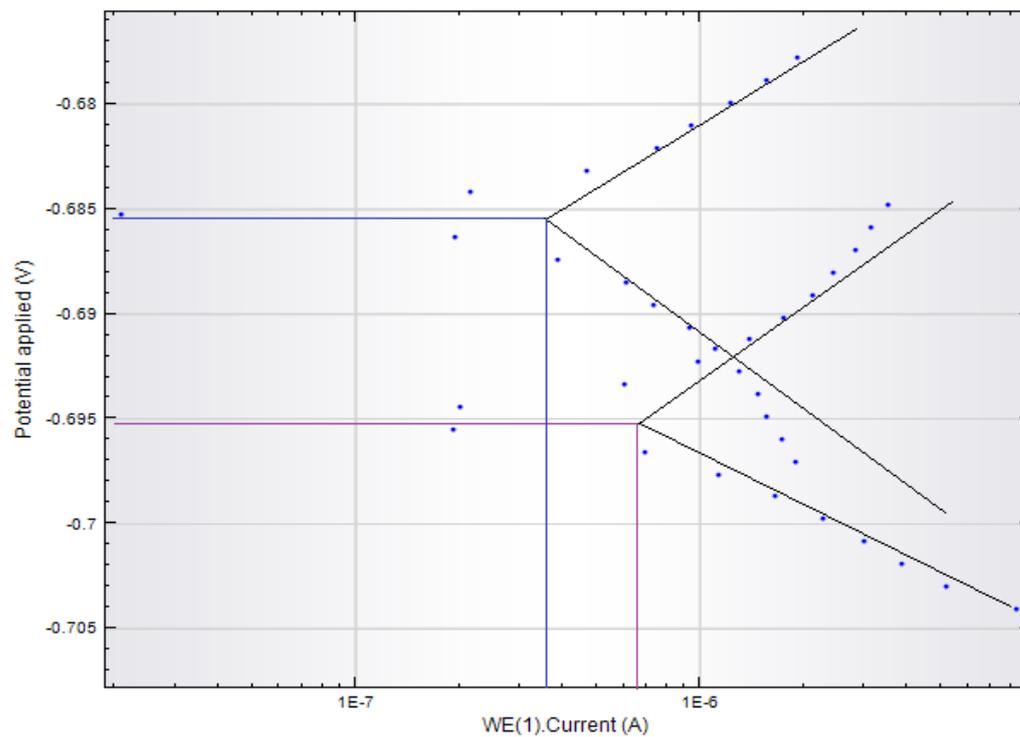
Volvemos a ver una mejora cuando existe presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico pH 9

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:

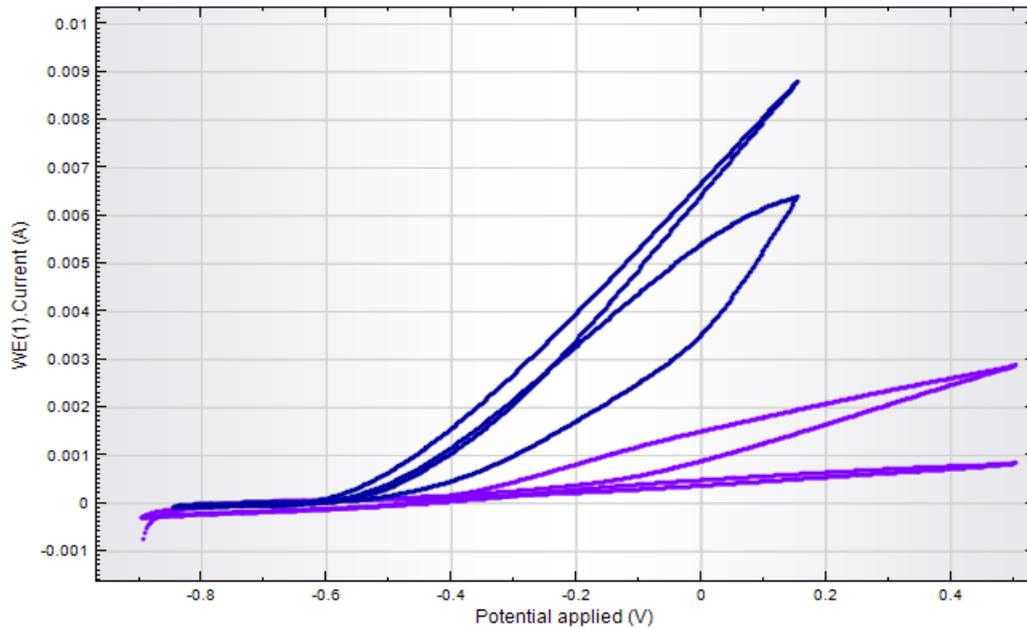


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido 11-Aminoundecanoico)

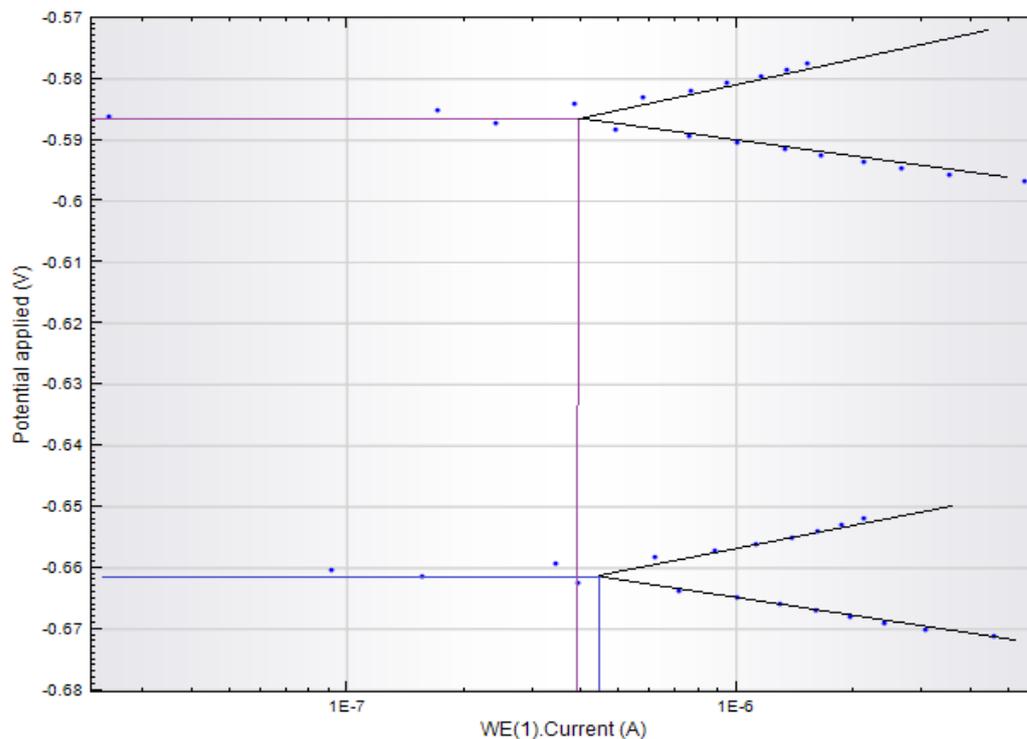
En la segunda gráfica podemos ver con mayor claridad el descenso de potencial cuando hay presencia de inhibidor.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico pH 9

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:

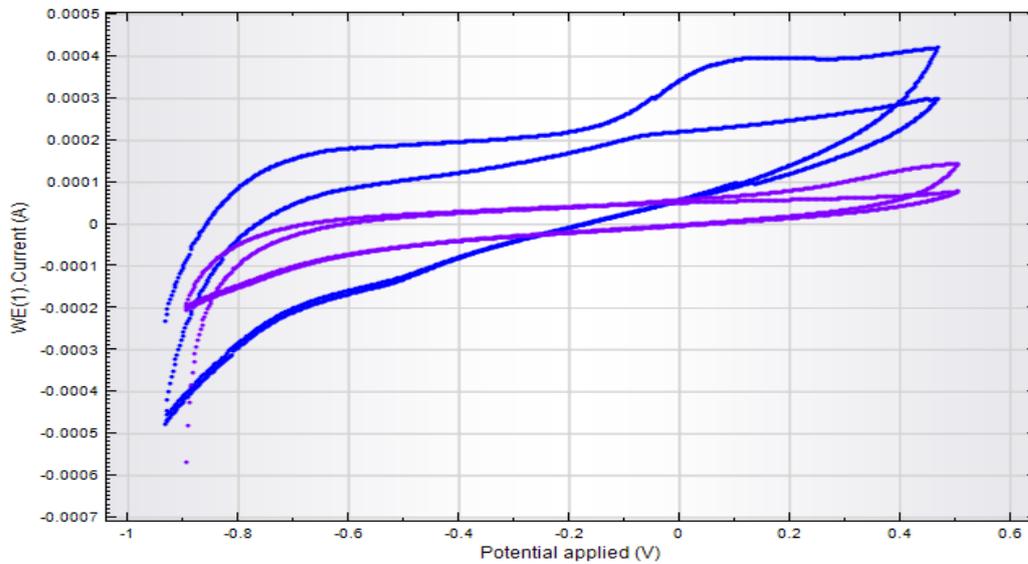


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido 11-Aminoundecanoico)

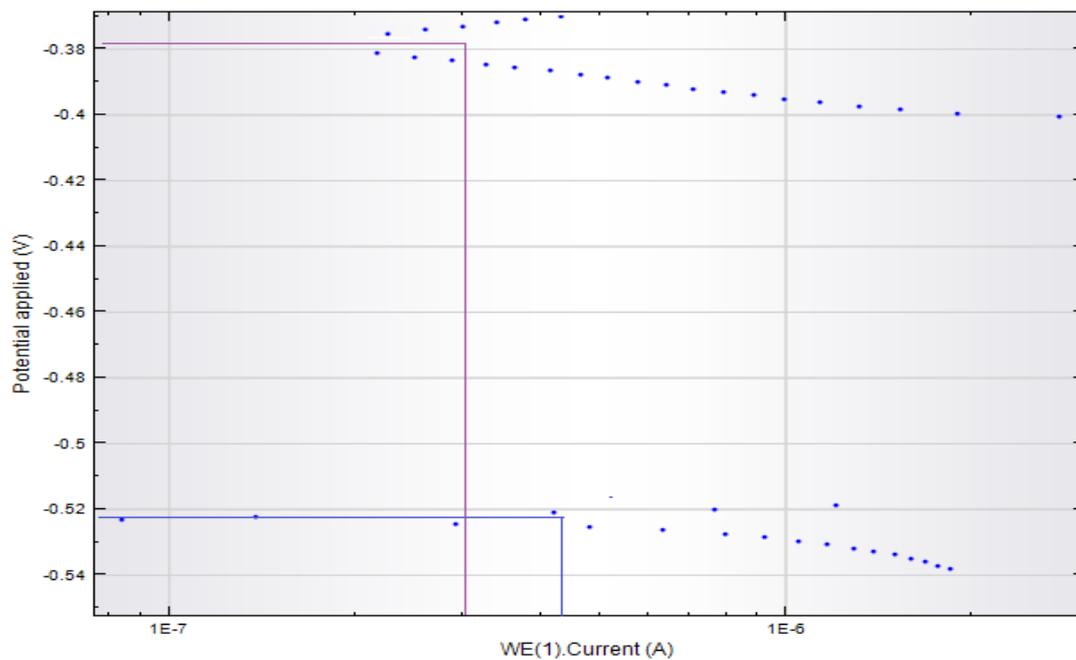
Podemos observar que en presencia de inhibidor los valores de intensidad son mucho más bajos, lo que quiere decir que la velocidad de corrosión será menor .

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor DECA: Ácido 11-Aminoundecanoico pH 9

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel:

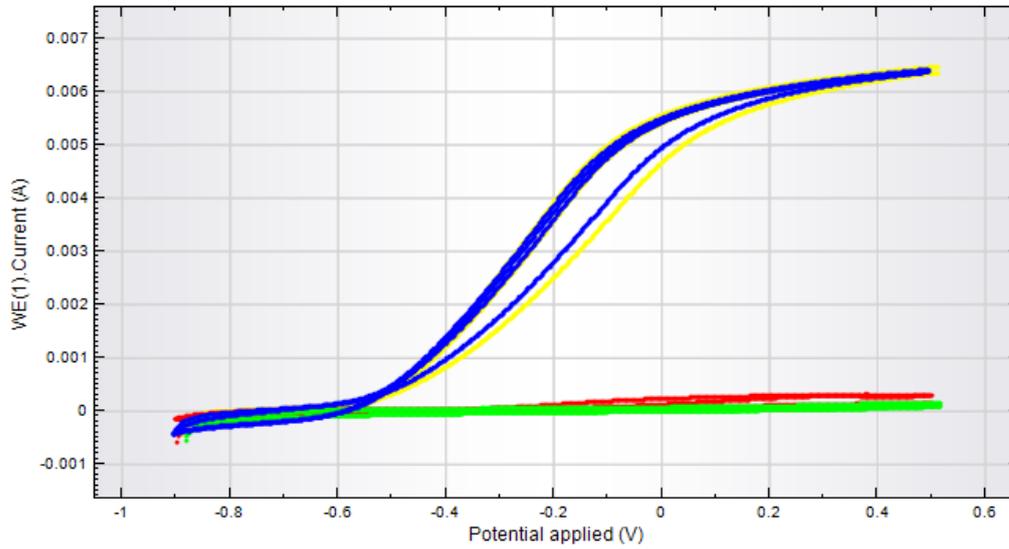


- SIN INHIBIDOR
- CON INHIBIDOR (Ácido Sebácico)

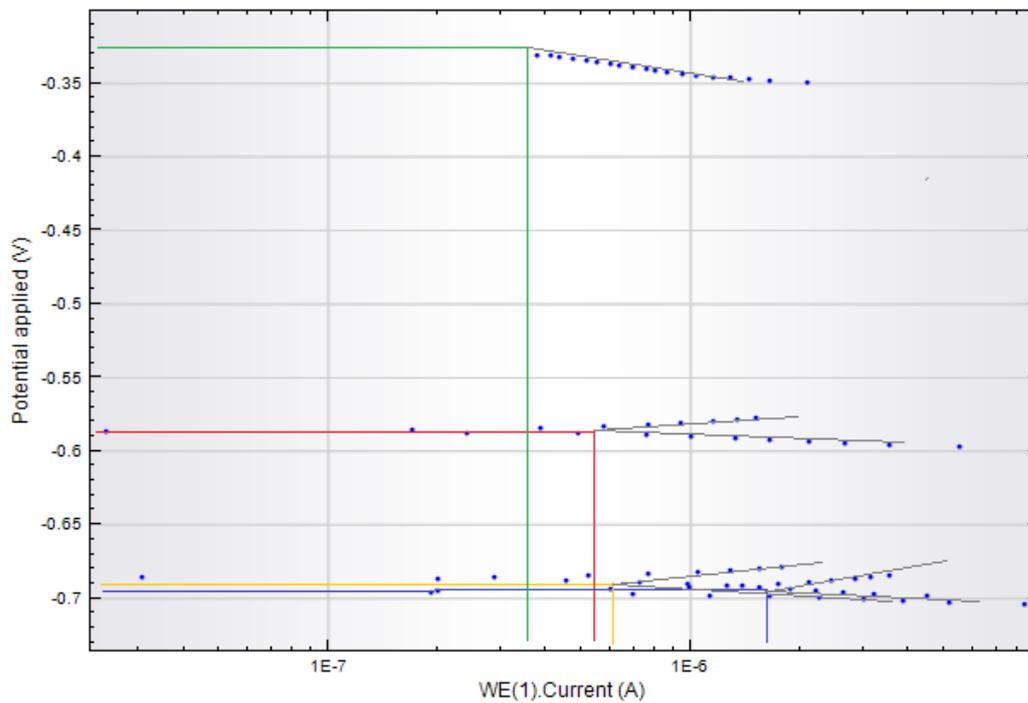
No solo mejora el potencial en presencia de inhibidor sino que además continuamos viendo que el potencial va disminuyendo conforme aumenta el pH.

En la siguiente gráfica se representa la voltametría media de cada pH, comprobando los comportamientos de los sistemas:

Gráfica voltametría cíclica



Gráfica rectas Tafel



pH7

pH9

pH11

pH12,5

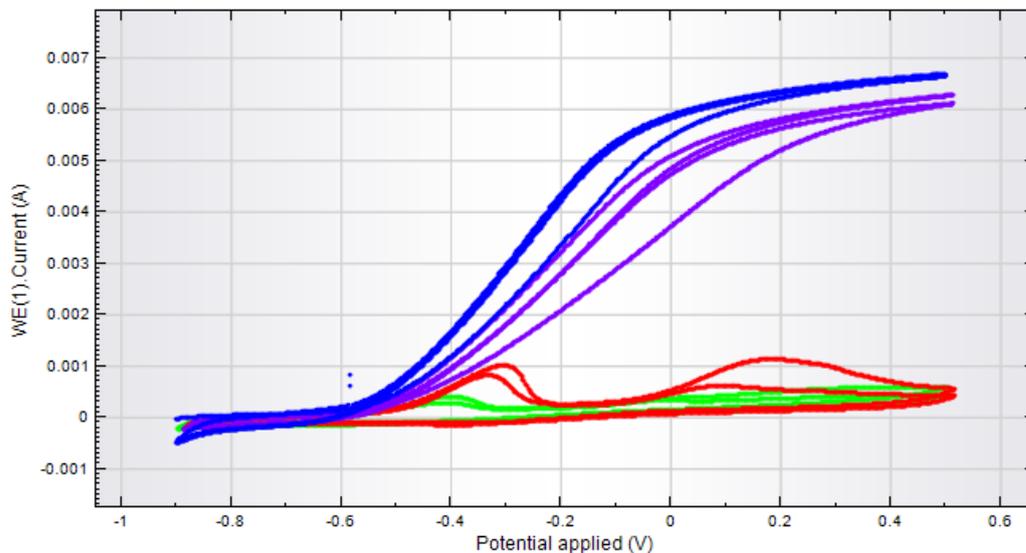
En este caso, las sustancias inhibidoras, para los pH de 7 y 9 los valores de intensidad son mayores que para la disolución a pH 11 y 12,5, los valores de velocidad de corrosión también son mayores. Los cruces en las líneas de las gráficas indican reacciones en la disolución.

Comparación entre disolución sin inhibidor y con todos los inhibidores por pH's

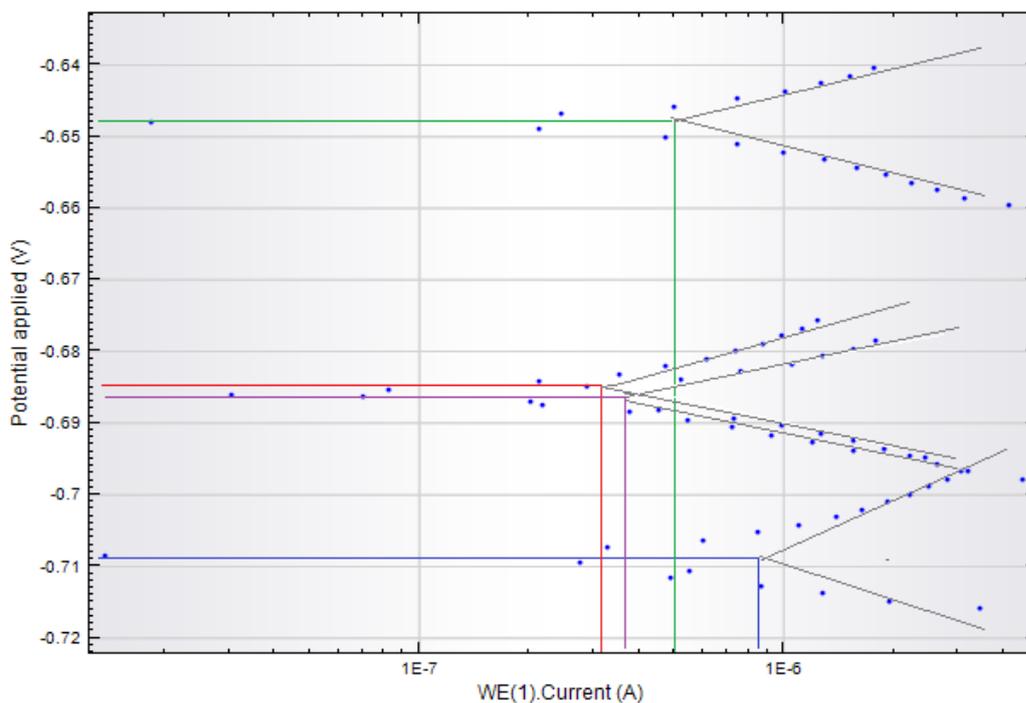
En las siguientes gráficas se representa la voltametría media de cada pH para una disolución con y sin inhibidores (ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por Jose Manuel Gandía Romero):

Disolución Na_2SO_4 a pH 7

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



Sin inhibidor

4-aminobenzoico

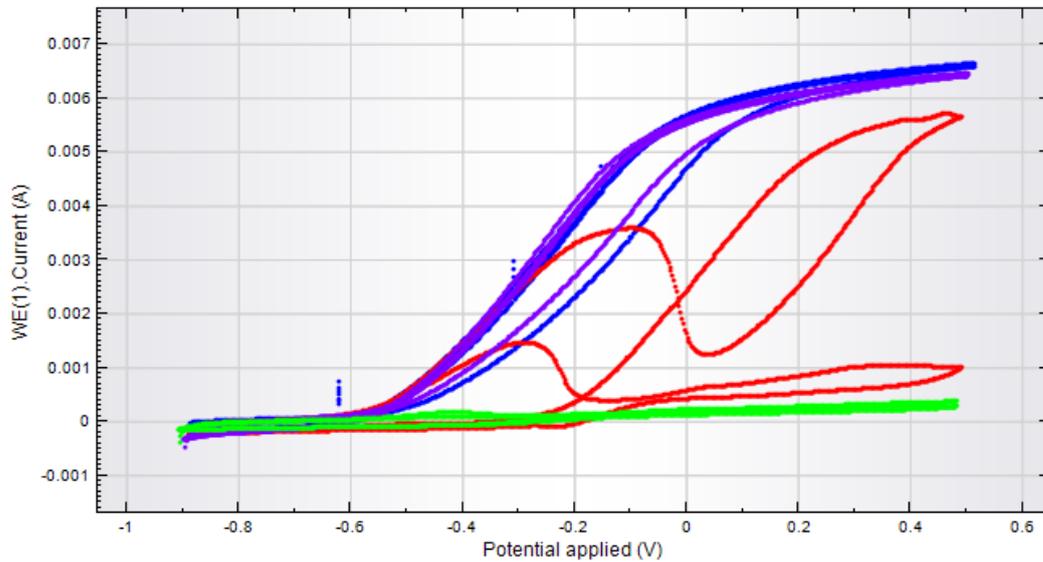
Sebácico

11-Aminoundecanoico

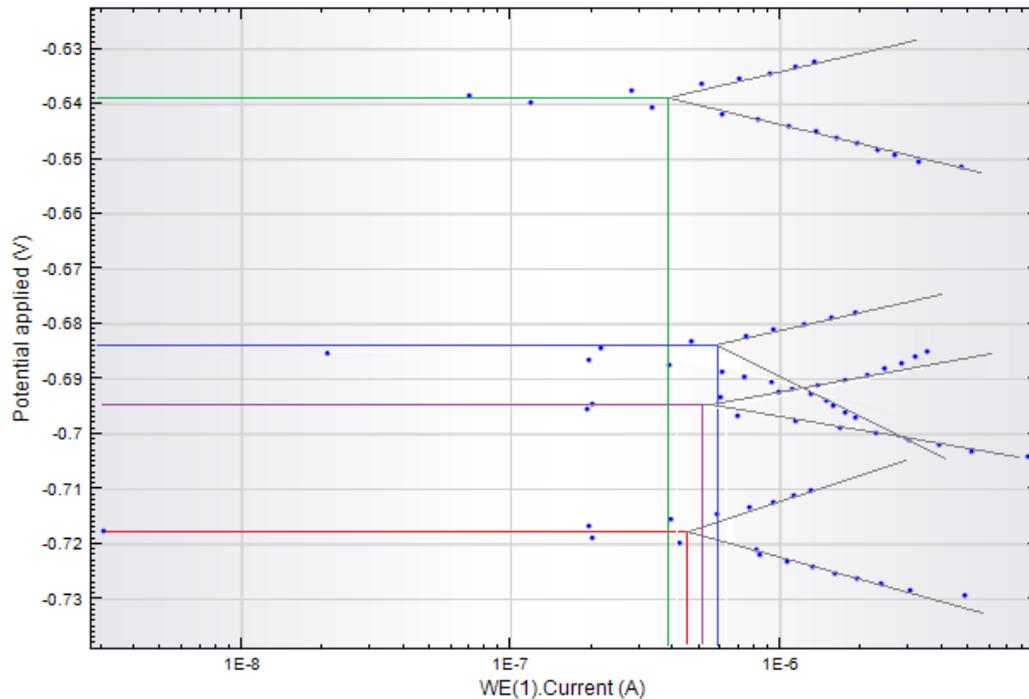
A pH 7 podemos decir que el inhibidor más eficiente es el Ácido Sebácico ya que es el que tiene valores electro-potenciales más bajos.

Disolución Na_2SO_4 a pH 9

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



Sin inhibidor

4-aminobenzoico

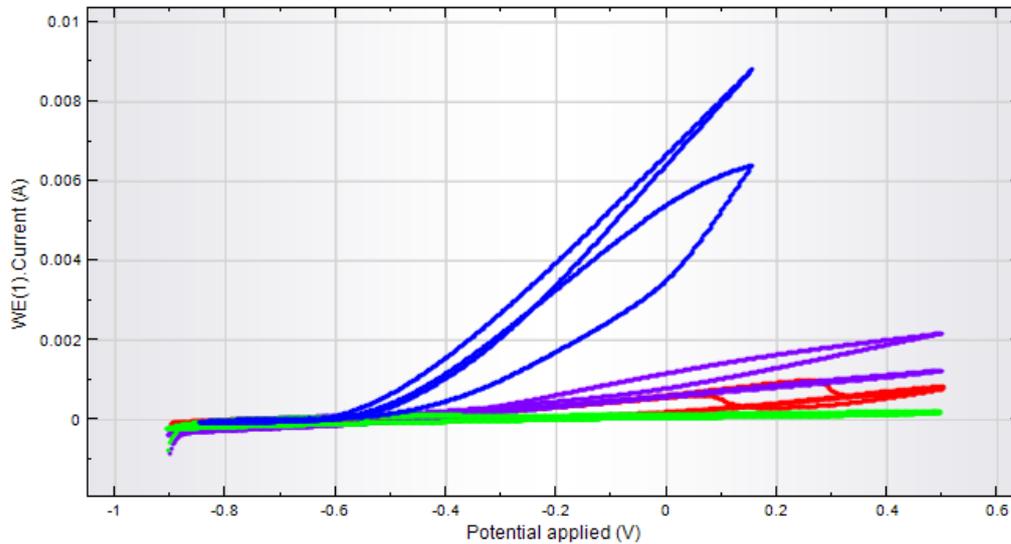
Sebácico

11-Aminoundecanoico

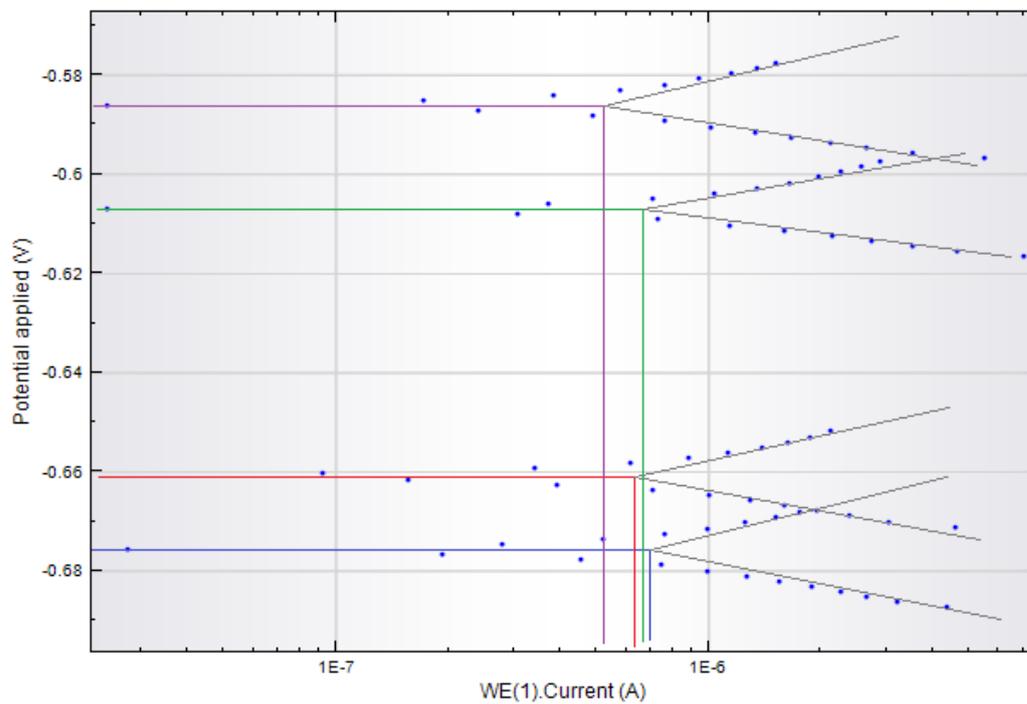
A pH 9 podemos decir también que el inhibidor más eficiente es el Ácido Sebácico ya que es el que tiene valores electro-potenciales más bajos.

Disolución Na_2SO_4 a pH 11

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:

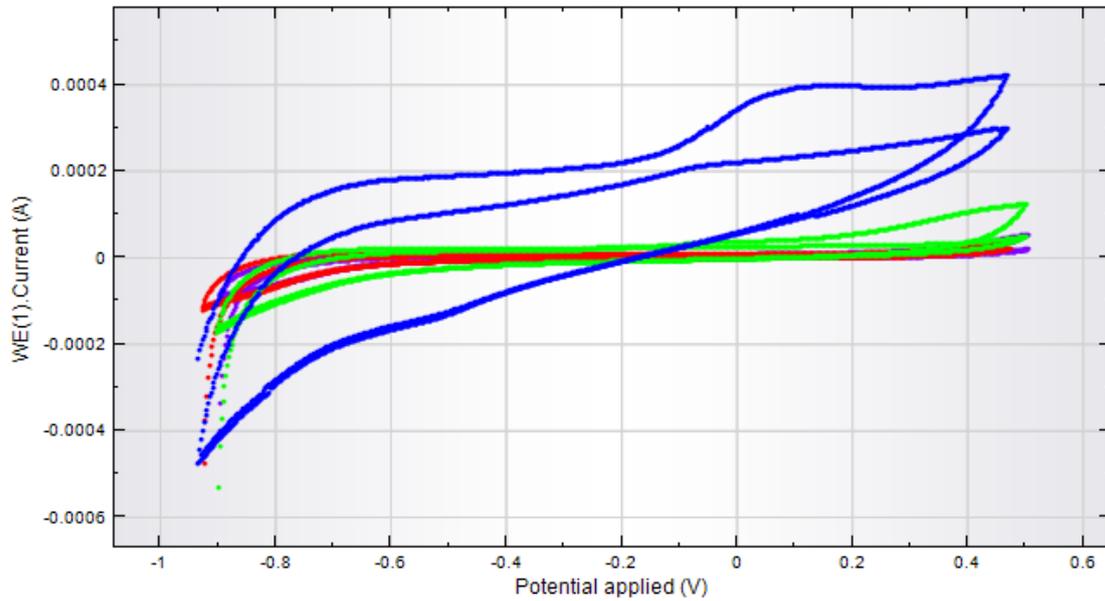


Sin inhibidor 4-aminobenzoico Sebácico 11-Aminoundecanoico

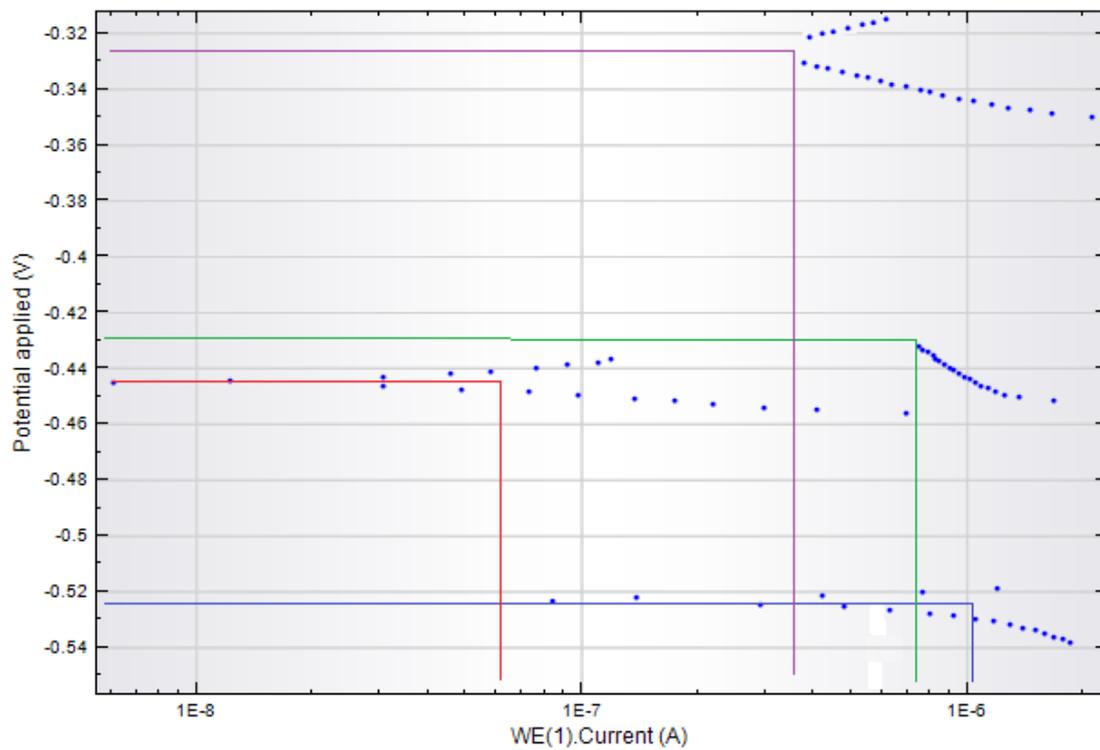
A pH 11 podemos decir también que el inhibidor más eficiente es el Ácido Sebácico ya que es el que tiene valores electro-potenciales más bajos.

Disolución Na_2SO_4 a pH 11

Gráfica voltametría cíclica:



Gráfica rectas Tafel:



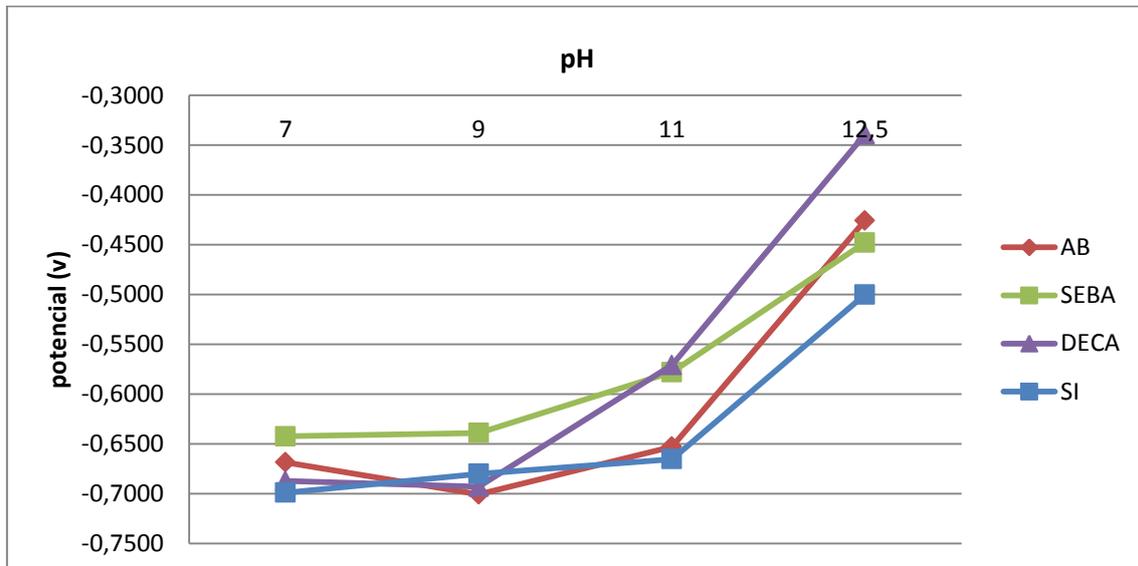
Sin inhibidor 4-aminobenzoico Sebácico 11-Aminoundecanoico

A pH 12,5 existe una mejora de potencial pero no tan grande como a pH's más ácidos, pero comprobamos que el mejor inhibidor a este pH es el 11-aminoundecanoico.

A continuación, exponemos en forma de gráficos los parámetros de potencial, intensidad y velocidad de corrosión, con la intención de poder ver más intuitivamente cuáles son los comportamientos de las disoluciones con sus inhibidores:

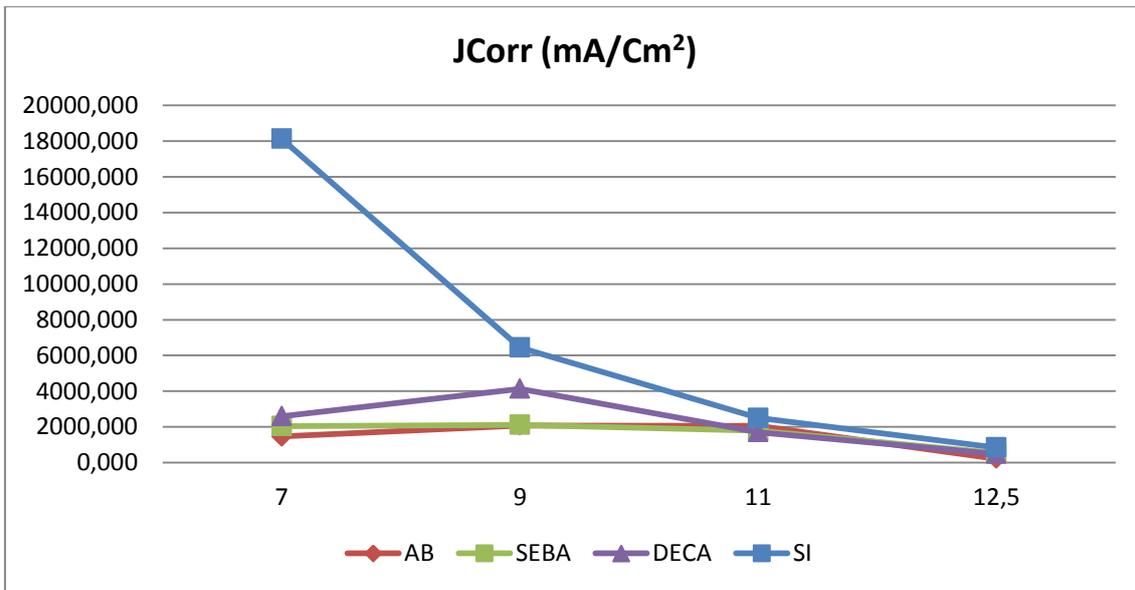
POTENCIAL DE CORROSIÓN

Los potenciales de corrosión en función del pH nos genera la siguiente gráfica:



Se puede observar una ligera mejora en cuanto a potenciales de corrosión para cada pH en las disoluciones con inhibidor, no obstante, no tenemos aún datos suficientes para comprender del todo los fenómenos que interactúan para poder confeccionar esta gráfica ya que son muchos factores que pueden variar los parámetros.

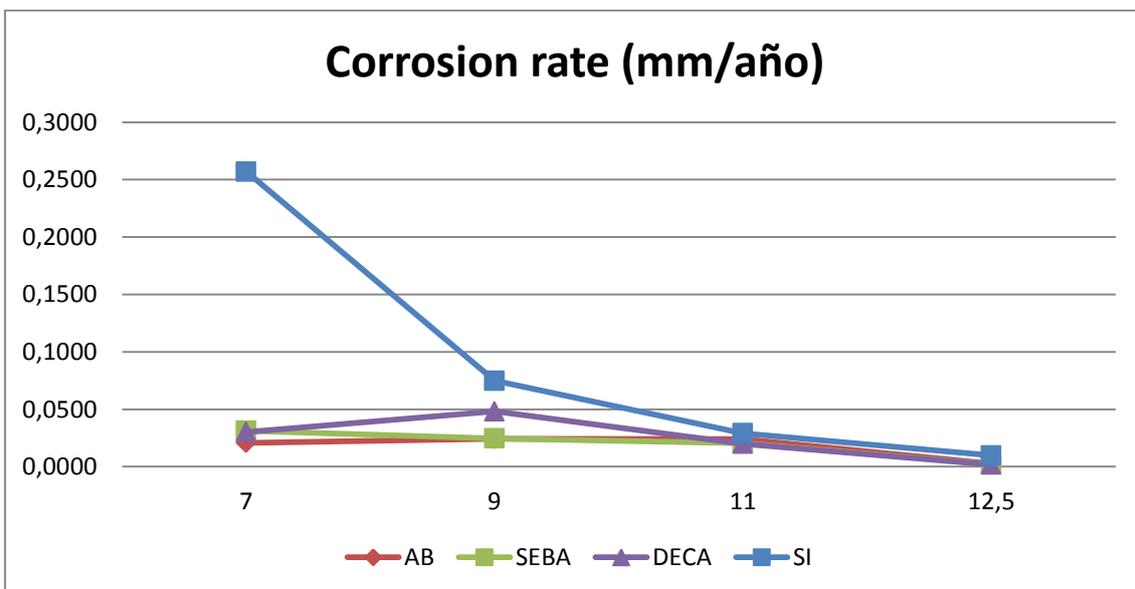
La gráfica de intensidades de corrosión (A/cm^2) en función del pH es la siguiente:



Esta gráfica aporta mayor información que la anterior. Se observa una clara tendencia a menores intensidades de corrosión para disoluciones con inhibidor a pH 7, 9 y 11.

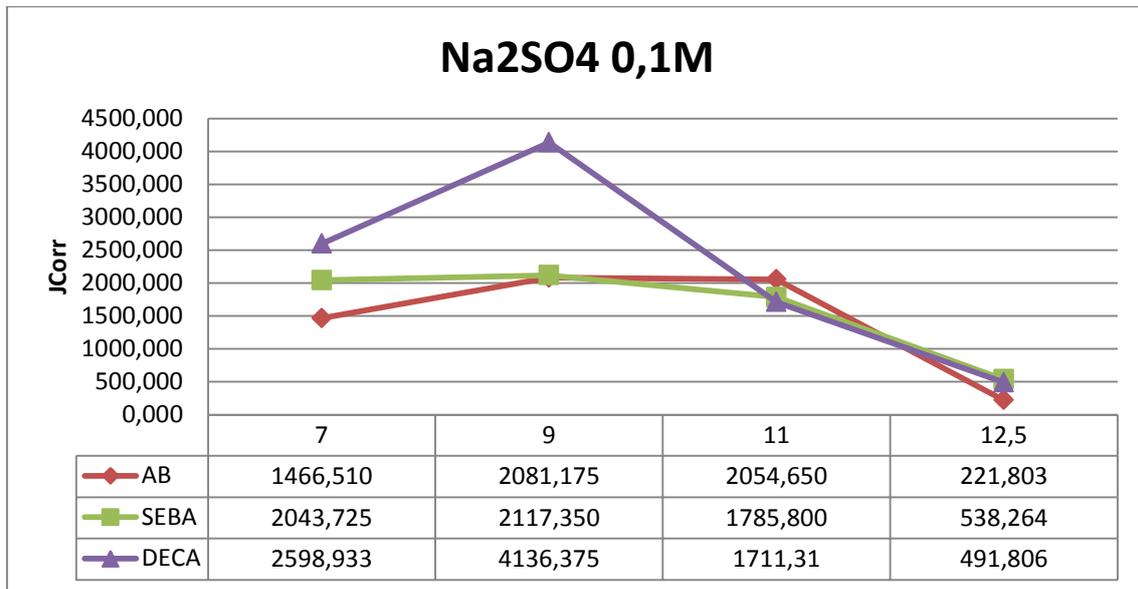
Para la correcta realización de los ensayos, esta gráfica y la que veremos a continuación (velocidades de corrosión) deben coincidir. Se aprecia un comportamiento más homogéneo en la disolución con el inhibidor ácido Sebácico.

La gráfica de velocidad de corrosión (mm/año) en función del pH es la siguiente:

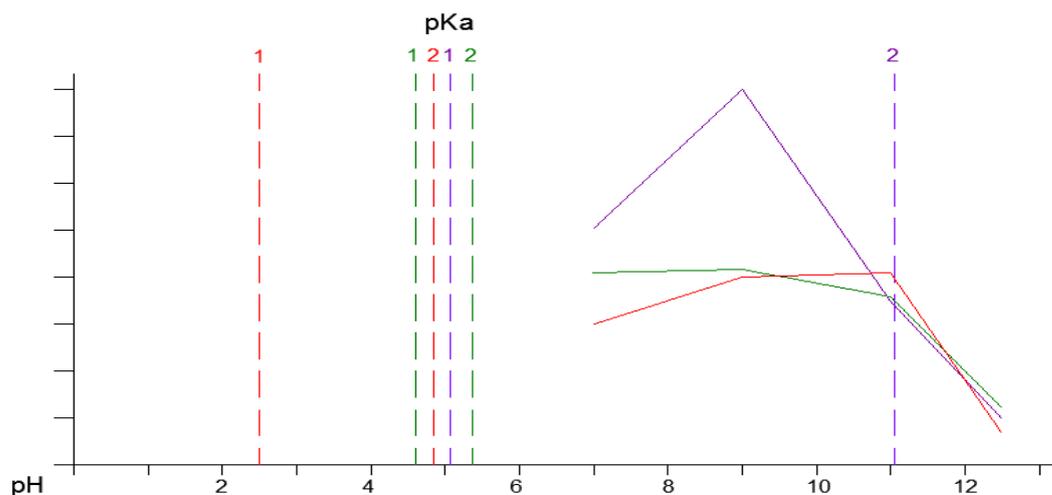


Como podemos observar, la gráfica es idéntica a la de intensidad de corrosión. Como hemos comentado, para dar validez a los resultados, deben coincidir las dos gráficas.

A continuación se muestra solo las gráficas de los inhibidores para que se vea con un poco más de detalle la diferencia entre ellos:



Superponemos las gráficas anteriores con las gráficas pKa:



Podemos observar nuevamente que al ácido 11-Aminoundecanoico tiene un peor rendimiento respecto a los otros dos inhibidores hasta pH 11,15 que es cuando se activa la 3ra especie del 11-Aminoundecanoico, y efectivamente se ve claramente como el ácido Sebácico y el ácido 4-aminobenzoico tienen un mejor rendimiento a pH 7 y a pH 9, a partir de pH 11,15 vemos que la situación se iguala entre los 3 inhibidores, por tanto podemos afirmar la hipótesis inicial y, concretando, podemos concluir que **el inhibidor que mejor funciona, con esta disolución y condiciones, es el ácido 4-aminobenzoico.**

7 CONCLUSIÓN

El principal objetivo de la presente tesis era Comparar los resultados de las diferentes evoluciones de la corrosión de las distintas disoluciones.

Se ha desarrollado la base teórica y experimental, llegando a obtener los resultados de los ensayos de la forma esperada según la teoría establecida.

En la primera parte de la fase experimental, se ha comprobado el modo de actuación de cada inhibidor, llegando a determinar la idoneidad de uno de ellos, demostrando la reducción efectiva que se produce en la velocidad de corrosión. Se comprueba la efectividad de los ensayos destructivos en la técnica desarrollada.

En la segunda parte, se ha monitorizado la evolución de los potenciales de corrosión durante las 12 primeras horas de las disoluciones planteadas llegando a establecer un tiempo de estabilización del potencial.

Hemos podido ver que la voltametría cíclica es una técnica más rápida de utilizar, ya que los ensayos no necesitan un elevado tiempo de preparación y obtención de resultados. Mediante el método de las rectas de Tafel podemos hallar los resultados fácil y rápidamente. Es una buena técnica y se demuestra su fiabilidad.

La experiencia sobre la utilización de las técnicas electroquímicas utilizadas se valora como positiva, abriendo un amplio campo de futura experimentación.

Las principales conclusiones de esta tesis son:

- El inhibidor ácido 4-aminobenzoico es el que más reduce la velocidad de corrosión en la franja de pH 7-9 respecto a los producidos por los otros dos inhibidores probados (Sebácico y 11-Aminoundecanoico) tanto en ambiente con cloruro y sulfato. Como se ha podido demostrar, los valores de POTENCIAL que se dan en el sistema, el acero deja de estar pasivado en valores inferiores a pH 9.
- Las disoluciones tardan en estabilizarse una media de 4 horas, y el potencial de corrosión de media cae unos 0,13 voltios respecto al Inicial, este dato es muy relevante para futuras investigaciones.
- Se observa la efectividad de las técnicas empleadas nuevamente.

8 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Antonio Garrido Hernández **“Apuntes Materiales II”**. Arquitectura Técnica. UPCT (2006).
- (2) Calavera Ruiz, J. **“Cálculo y conceptos en la historia del hormigón armado”**. Discurso leído en el acto de su recepción con Académico de Honor el 18 de julio de 2003.
- (3) Martínez Matía, A. **“La Ceres, una fábrica del novecientos en el casco urbano bilbaíno”**. Revista Ondare Nº 23, pág. 335-342 (2004).
- (4) Fernández Cánovas, M. **“Hormigón”**. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos (2002).
- (5) Ministerio de Fomento, **“EHE-08”**. (2008).
- (6) García Meseguer, A. **“Hormigón armado. Materiales, ejecución, control y Patología”**. Universidad Nacional de Educación a Distancia. (2001)
- (7) Soto Camino, J. Apuntes asignatura **“Análisis de procesos de corrosión”**. Máster en Edificación, especialidad tecnología. UPV. (2013)
- (8) Petrucci, Harwood y Heming. **“Química General”** Ed. Prentice Hall (2002)
- (9) González Fernández, J.A.. **“Corrosión en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnosis y prevención”**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (2007)
- (10) Ahmad, S. **“Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction”** Cement and concrete composites. Volumen 25, pág. 459-471. (2003)
- (11) Raharinaivo, A. **“Sobre la corrosión de armaduras de hormigón en presencia de cloruros”**. Materiales de Construcción. Volumen 36, nº 204, pág. 5-16. (1986)
- (12) Del Valle Moreno, A. **“El fenómeno de la corrosión en estructuras de concretoreforzado”**. Secretaría de comunicaciones y transportes del Instituto Mexicano del transporte. Publicación técnica nº 182. (2001)
- (13) González Fernández, J.A. **“Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas”**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (1989)
- (14) González Fernández, J.A. **“Efectos de la corrosión en las estructuras de hormigón armado y medida de la misma”**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas
- (15) John M. West, M.A. **“Corrosión y oxidación”**. Editorial Limusa (1986)
- (16) Daniel C. Harris **“Análisis Químico Cuantitativo, 2da ed”** (2007)
- (17) Chapman & Hall. **“pKa Prediction for Organic Acids and Bases”**. 1981
- (18) Nabel A. Negm, Mohamed F. Zaki. Elsevier. **“Corrosion inhibition efficiency of nonionic Schiff base amphiphiles of p-aminobenzoic acid for aluminum in 4N HCL”**. Elsevier (2008)
- (19) U. Rammelt, S. Koehler, G. Reinhard **“Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions.”** Elsevier. (2008)



- (20) Marian Bobina a, Andrea Kellenberger a, Jean-Pierre Millet b, Cornelia Muntean a, Nicolae Vaszilcsi. **“Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor.”** Elsevier (2011)
- (21) Cobo Escamilla, A. **“Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado causas y procedimientos de rehabilitación”**. Fundación Escuela de la Edificación.
- (22) González Fernández, J.A. **“Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión”** Consejo Superior de Investigaciones Científicas (1984)
- (23) Yunny Meas. **“Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión”** Centro de investigación y Desarrollo en electroquímica.
- (24) Teresa Martín Blas y Ana Serrano Fernández **“Jaula de Faraday”** Universidad Politécnica de Madrid (UPM), España. (2012)