

# Determinación electroquímica cuantitativa de la velocidad de corrosión de un acero de construcción. Evaluación de la susceptibilidad al ataque por picaduras

## Parte I: Ensayos en disolución saturada de hidróxido cálcico

J. A. GONZALEZ y C. ANDRADE\*

### 1. INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) se analizaron las distintas características de los métodos electroquímicos empleados hasta la actualidad para la detección del ataque localizado en el caso de un acero de construcción sumergido en disolución saturada de hidróxido cálcico, así como el efecto despasivante e inhibidor que sobre la corrosión del acero tienen los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_2^-$ , respectivamente, añadidos a dicho medio.

Se llegó entonces a la conclusión, de que sólo el método potencioestático permitía obtener unos valores fiables de los potenciales críticos de ruptura y protección,  $E_r$  y  $E_p$ ; mientras que los métodos potenciocinético y galvanostático, por ser menos laboriosos, resultaban más apropiados, a pesar de su menor exactitud, cuando sólo se pretendía discernir si se producía o no, rotura de la capa de pasivación en el medio estudiado.

De las medidas entonces realizadas pudo deducirse que existía una estrecha relación entre los resultados electroquímicos y el comportamiento del acero a lo largo del tiempo, de tal forma que, cuando se detectaba con los métodos acelerados un  $E_r$  próximo al potencial de corrosión,  $E_{\text{CORR}}$ , el acero conservado en el mismo medio se solía atacar en forma de picaduras en un espacio de tiempo inferior a los 15 días. En cambio, cuando no se detectaba con los métodos electroquímicos rotura alguna de la capa de pasivación del acero, éste permanecía inalterado durante los tres meses que se prolongó el ensayo.

En el presente trabajo se continúa la línea iniciada anteriormente (1) con objeto de profundizar sobre el tipo de correlación existente entre los resultados de los métodos electroquímicos acelerados (ensayos potencioestático y galvanostático) y el comportamiento del acero en condiciones naturales de corrosión. Se complementan las anteriores técnicas con la determinación de la velocidad instantánea de corrosión, para cada conjunto de circunstancias, por el método de resistencia de polarización (2) y (3). Procedimiento este último que, si bien es desaconsejado por diversos autores (2-4) para estimar el ataque de un material cuando éste sufre corrosión localizada, pues se desconoce el área

\* J. A. González. Dr. en Química Industrial. Dpto. de Corrosión y Protección del CENIM.  
C. Andrade. Dr. en Química Industrial. Dpto. de Química del IETcc.

real atacada, es siempre valioso, ya que permite evaluar con seguridad, como se mostrará más adelante, la cuantía del deterioro, aunque no dé información sobre qué porcentaje del mismo corresponde a las picaduras y cuál a una corrosión generalizada.

En el presente trabajo se han realizado los ensayos en disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En una próxima publicación se presentarán los efectuados sobre probetas de mortero.

## 2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

En la figura 1 se presenta un esquema de la célula de corrosión utilizada para los ensayos en disolución saturada de hidróxido cálcico. Tales células eran de polietileno, más resistentes que las de vidrio frente a medios tan alcalinos como el empleado. Sobre la disolución se extendió una capa de aceite, con la finalidad doble de evitar la carbonatación del hidróxido y el efecto de la línea de agua (interfase triple metal-aire-disolución). La carbonatación puede generar diferencias de pH sobre distintas zonas del acero y la línea de agua, al ser un lugar de ataque preferencial, también contribuye, frecuentemente, a falsear los resultados, sin que la agitación de la disolución, remedio propuesto por muchos autores, resulte una solución eficaz en el presente caso. Con la adición de aceite se soslayan los dos inconvenientes simultáneamente.

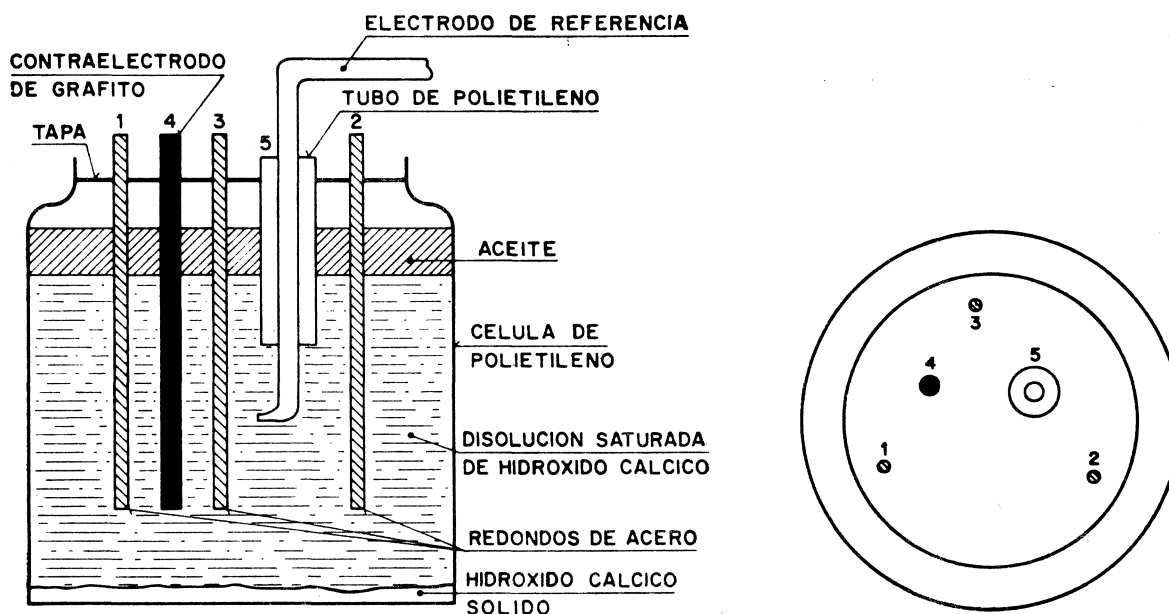


Fig. 1.—Célula de corrosión utilizada en los ensayos en disolución saturada de hidróxido cálcico.

Los aceros fueron del mismo tipo (un acero para pretensado) que los utilizados en (1) y se prepararon de igual forma que la allí descrita. En una célula de corrosión se introducían tres redondos iguales para los ensayos de corrosión espontánea (medida de la  $R_p$ ) y en otra, dos redondos para los ensayos acelerados, uno para el trazado de la curva potenciocinética y otro, de la galvanostática.

Como aditivos se utilizaron cloruro potásico y formiato cálcico; el primero en concentraciones de 0,1 y 0,72 mol/l y de 0,05 y 0,3 mol/l el segundo.

El trazado de las curvas potenciocinéticas (50 mV/min) y galvanostáticas (10  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>) se inició a partir de los 10 ó 30 minutos de introducir los aceros en la solución, utilizando siempre probetas nuevas para cada ensayo. La  $R_p$  se midió una vez al día, por espacio de un mes, comprobando que mucho antes de finalizar este período de tiempo se establecía una línea de conducta que se mantenía estable.

### 3. RESULTADOS

En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos por medida de la  $R_p$  para los dos casos extremos de fuerte ataque y pasividad. La  $I_{corr}$  es la correspondiente al área total embebida en el mortero, 11 cm<sup>2</sup>, y se ha calculado a partir de la fórmula de Stern (5):  $I_{corr} = B/R_p$ , eligiendo como valor de la constante B uno intermedio de  $2,6 \times 10^{-2}$  V.

La curva A refleja el comportamiento de uno de los redondos sumergidos en la disolución saturada de hidróxido cálcico a la que se añadió 0,72 mol/l de Cl<sup>-</sup>. Los otros dos redondos se comportaban análogamente, lo mismo que dos de los tres redondos ensayados en la disolución con 0,3 mol/l de formiato cálcico. La curva B reproduce el comportamiento de dos de las tres probetas ensayadas en la solución con 0,05 mol/l de formiato, aunque ha sido trazada con los datos correspondientes a una sola de ellas.

Los resultados obtenidos en disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub>, sin aditivo alguno, dan una curva de trazado similar a la B.

Cuando se obtienen datos similares a los que han servido para construir la curva A se produce, desde el comienzo del ensayo, un fuerte ataque del acero, con formación de picaduras apreciables a simple vista. En cambio para  $I_{corr}$  pequeñas, como en el caso de la curva B, el acero se mantiene pasivado, también desde los primeros momentos, y la observación visual no denota ataque alguno.

Estos comportamientos tan dispares pueden deducirse a partir de la variación del  $E_{corr}$  con el tiempo, también representado en la citada figura 2, en su parte inferior. Un ataque acentuado se traduce en unos potenciales de electrodo más negativos de -400 mV, medidos con respecto al electrodo de calomelanos saturado, y la ausencia de corrosión en otros potenciales mucho más nobles, que inicialmente se sitúan alrededor de -200 mV para ir haciéndose más anódicos con el transcurso del tiempo.

En la figura 3 se representan dos situaciones intermedias a las anteriores. La curva C corresponde al tercero de los aceros sumergidos en la disolución con 0,3 mol/l de formiato e indica un ataque importante que, sin embargo, desaparece al cabo de un cierto período de tiempo, no superior a una semana, manteniéndose luego la pasividad adquirida hasta el final del ensayo. Comportamientos idénticos muestran dos de los tres redondos sumergidos en la solución que contiene 0,1 mol/l de Cl<sup>-</sup>. Por el contrario, al tercero de los aceros ensayados con esta concentración de Cl<sup>-</sup> le corresponde la curva D que es, asimismo, representativa de una de las probetas ensayadas frente al 0,05 mol/l de formiato cálcico. La curva D refleja una alternancia entre períodos de fuerte corrosión, quizás debidos a la formación de nuevas picaduras, y períodos de muy baja velocidad de corrosión, causados probablemente por la pasividad de las picaduras existentes.

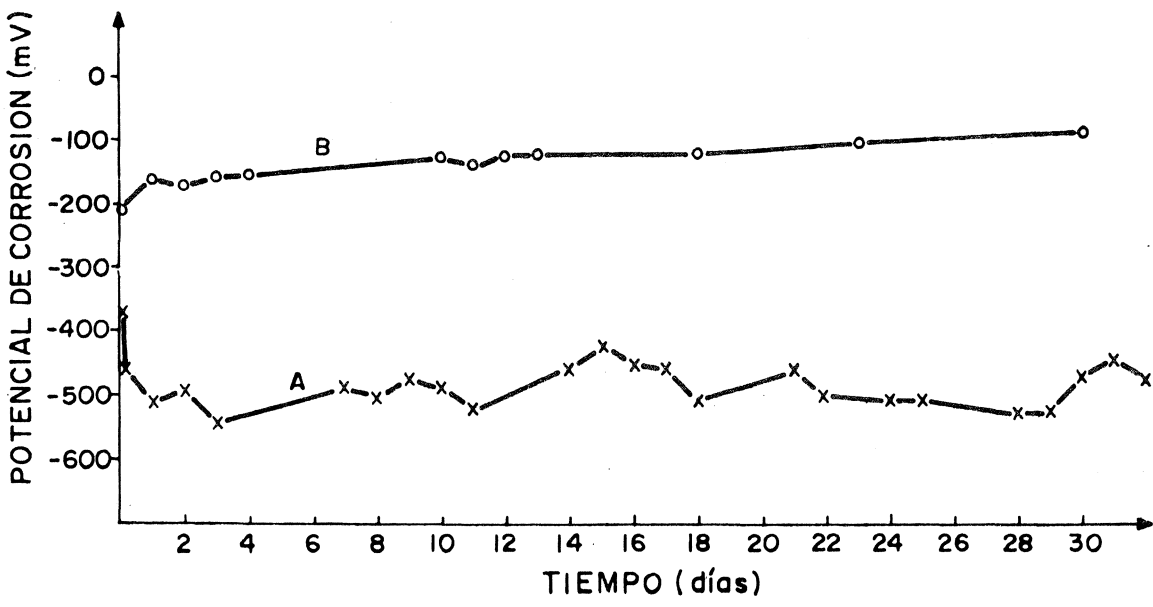
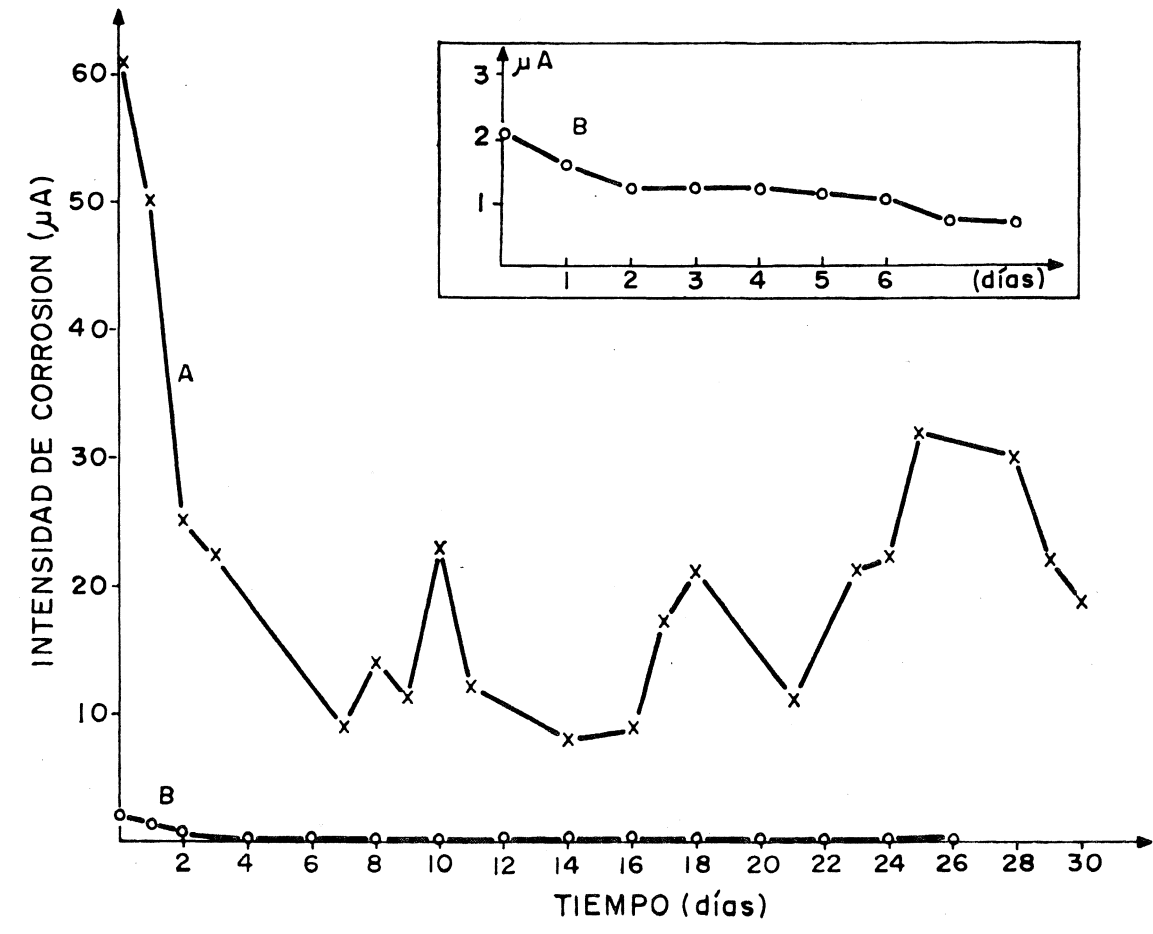


Fig. 2.—Variación de  $i_{corr}$  (área expuesta al ataque: 11 cm<sup>2</sup>) y de  $E_{corr}$  con el tiempo. Curva A: fuerte ataque y curva B: pasividad.

Como puede verse en la parte inferior de la figura 3 la evolución del potencial con el tiempo revela los mismos comportamientos descritos, manifestándose la alternancia de estados de fuerte y débil corrosión por oscilaciones considerables del  $E_{corr}$ .

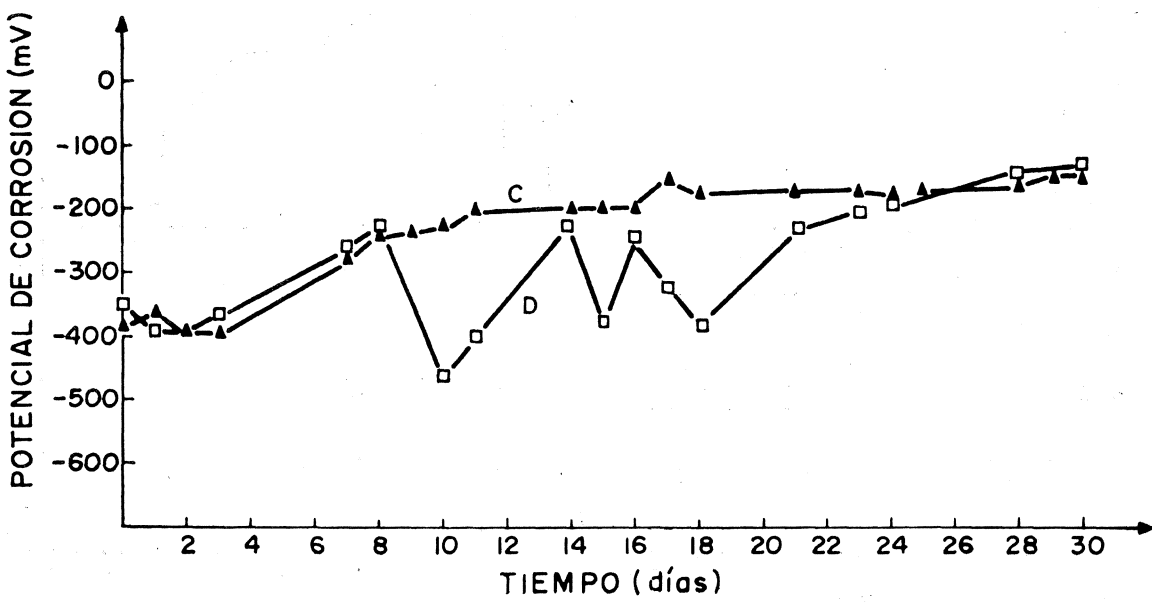
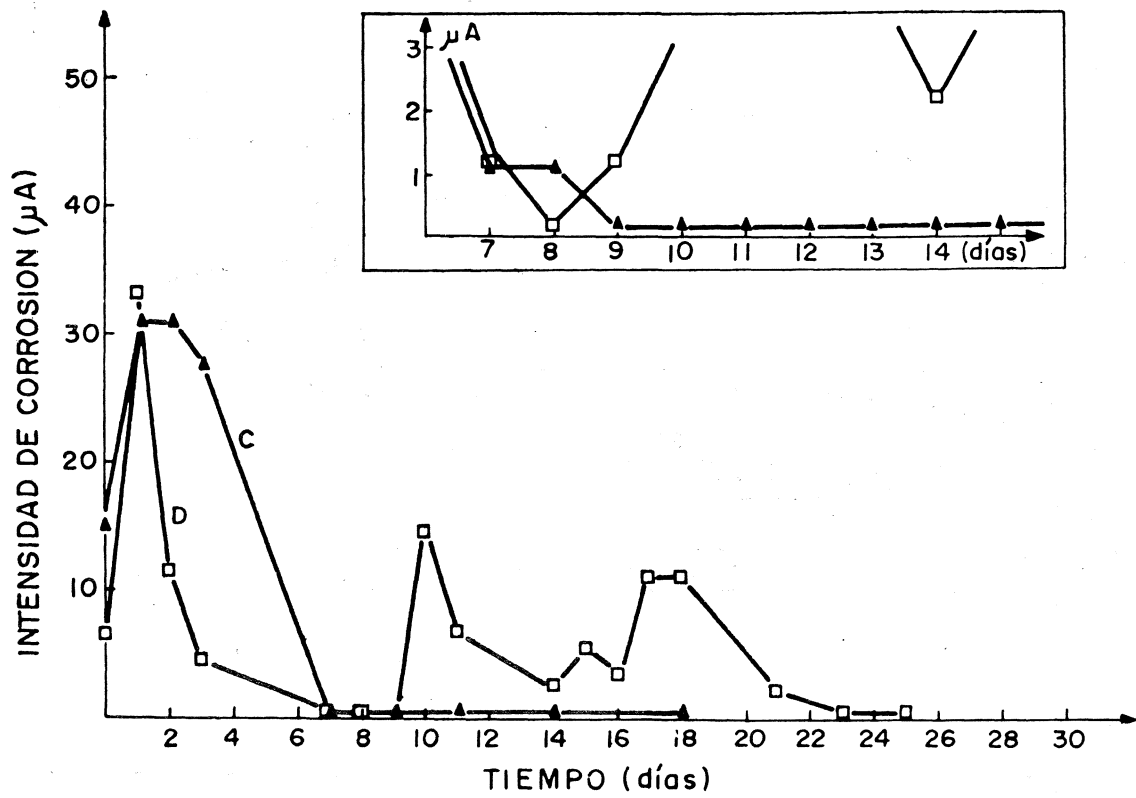


Fig. 3.—Variación de  $I_{corr}$  (área expuesta al ataque: 11 cm<sup>2</sup>) y de  $E_{corr}$  con el tiempo. Curva C: fuerte ataque inicial y posterior pasividad y curva D: ciclos alternativos de pasividad-corrosión.

La figura 4 incluye las curvas potenciocinéticas y galvanostáticas de los cinco casos considerados: disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> sola y con adiciones de 0,1 y 0,72 mol/l de Cl<sup>-</sup>, y de 0,05 y 0,3 mol/l de formiato cálcico.

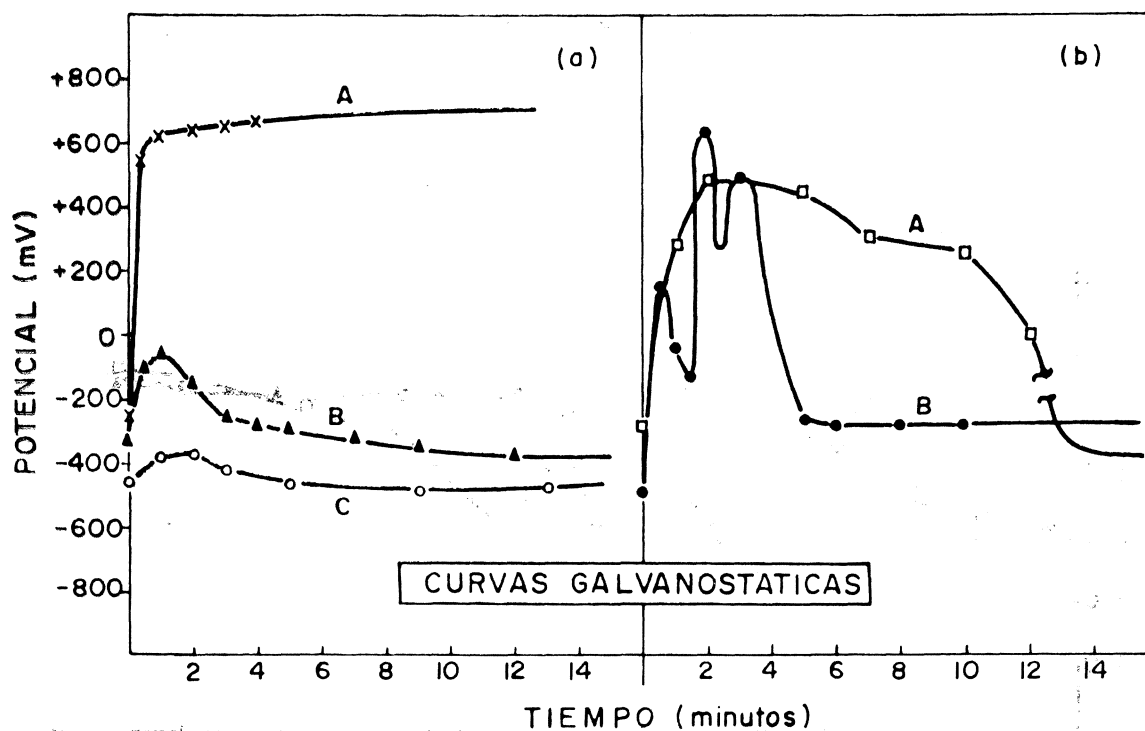
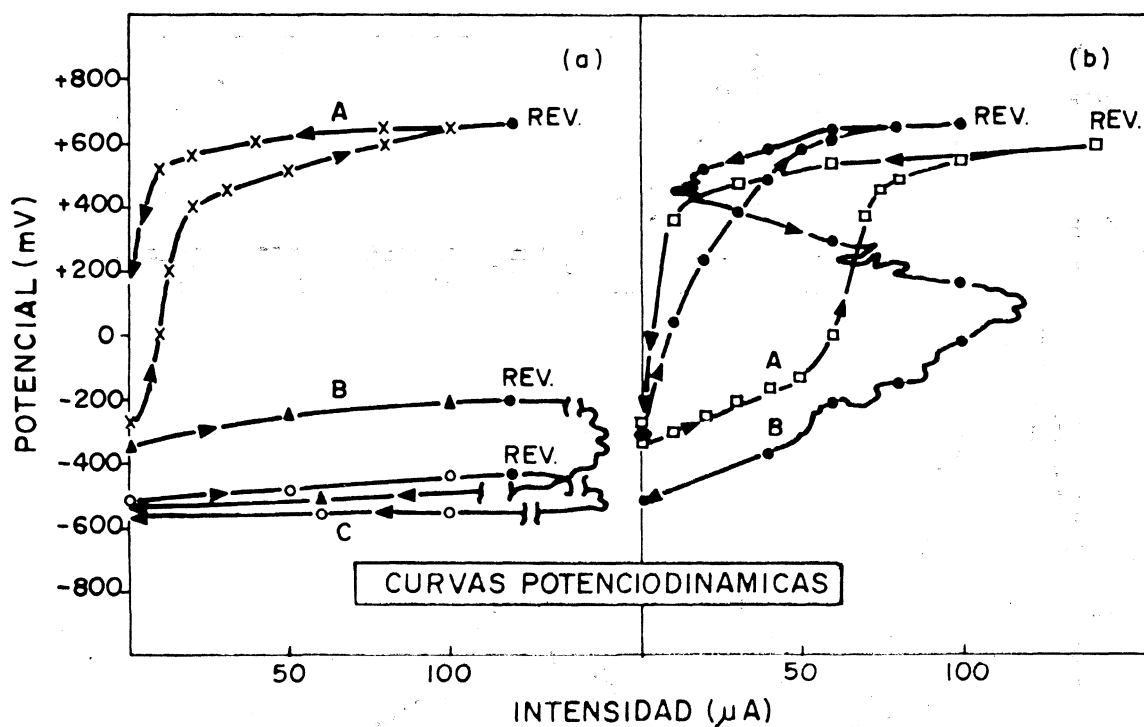


Fig. 4.—Curvas potenciodinámicas (50 mV/min) y galvanostáticas (10  $\mu$  A/cm<sup>2</sup>) correspondientes a las disoluciones ensayadas (a) curvas A: disolución sat. Ca(OH)<sub>2</sub>, curvas B: 0,1 M Cl<sup>-</sup> y curvas C: 0,72 M Cl<sup>-</sup> y (b) curvas A: 0,3 M de formiato y curvas B: 0,05 M de formiato.

La curva A, en las figuras situadas a la izquierda, corresponde a la disolución saturada de hidróxido sin aditivo alguno y pone de relieve que, en tales circunstancias, se produce una rápida pasivación, alcanzándose el potencial de desprendimiento de oxígeno sin que aparezca ningún  $E_r$ . Por el contrario, para adiciones de 0,1 mol/l (curva B) y 0,72 mol/l de Cl<sup>-</sup> (curva C) aparecen unos  $E_r$  bastante próximos al potencial de corrosión, y tanto más negativos cuanto mayor es la concentración de la sustancia agresiva.

Las figuras de la derecha se refieren al caso en que se adicionó formiato en lugar de  $\text{Cl}^-$ . Puede observarse en ellas que los  $E_r$  están situados muy por encima de los  $E_{\text{corr}}$  respectivos y que, incluso, no aparecen  $E_r$  en las curvas potenciocinéticas, si bien en la curva de retorno correspondiente a 0,05 mol/l de formiato el aumento de intensidad para potenciales decrecientes revela la aparición de picaduras.

Finalmente se ofrecen en la Tabla I las pérdidas de peso totales medidas por vía gravimétrica al finalizar los ensayos y las calculadas electroquímicamente a partir de los valores de la resistencia de polarización. Cada resultado es la media aritmética de las pérdidas sufridas por los tres redondos ensayados, y, si se exceptúa la solución con 0,05 mol/l de formiato, para todas las otras se ha obtenido una concordancia muy aceptable entre los datos de los ensayos gravimétricos y los calculados.

TABLA 1

Comparación entre las pérdidas de peso por corrosión medidas y calculadas

Solución agresiva Corrosión	0,1 mol/l $\text{Cl}^-$	0,72 mol/l $\text{Cl}^-$	0,3 mol/l $\text{HCOO}^-$	0,05 mol/l $\text{HCOO}^-$
	Pérdida de peso gravimétrica (mg)	2,66	8,6	13,86
Pérdida de peso calculada electroquímicamente (mg)	2,28	11,9	12,00	0,10

#### 4. DISCUSION

El conocimiento del  $E_{\text{corr}}$  no aporta, por sí solo, indicaciones cinéticas; sin embargo, su consideración conjunta con la  $I_{\text{corr}}$  permite un mejor conocimiento del proceso de corrosión.

Ya se hacía constar en el trabajo anteriormente aludido (1) el significado polivalente del  $E_{\text{corr}}$ . Cuando en el medio no existen sustancias despasivantes, cuanto más noble es el potencial, más perfecta es de esperar que resulta la pasivación. Este es el caso de la curva B de la figura 2 con valores de  $E_{\text{corr}}$  más positivos de  $-200$  mV, a los que corresponden valores de la  $I_{\text{corr}}$  (parte superior de la figura 4) casi inapreciables.

Ahora bien, cuando en el medio están presentes iones despasivantes en cantidad suficiente, un  $E_{\text{corr}}$  muy positivo indica, contrariamente, un grave peligro de aparición de nuevas picaduras, y como ejemplo de ello puede servir la curva D en la figura 3, en la que toda variación hacia potenciales más anódicos va acompañada primero de una disminución de  $I_{\text{corr}}$  y luego, cuando se sobrepasa el  $E_r$  del sistema bajo estudio, de un aumento brusco de  $I_{\text{corr}}$ , al tiempo que  $E_{\text{corr}}$  se desplaza hacia valores mucho más negativos, comprendidos entre  $E_r$  y  $E_p$ , es decir, en la zona de propagación de las picaduras. Estos ciclos pasivación-corrosión que ponen de manifiesto la competitividad existente entre las tendencias pasivante del medio alcalino y agresiva de ciertos aditivos, cesaron al cabo de 20 días de exposición, tomando a partir de entonces valores cada vez más nobles  $E_{\text{corr}}$ , y valores muy pequeños y estables  $I_{\text{corr}}$ , indicando, quizá debido a un desplazamiento del  $E_r$  hacia valores más nobles, una pasivación estable de las picaduras.

Cuando los valores iniciales del ataque no se reducen con el paso del tiempo a valores despreciables, los valores de  $E_{\text{corr}}$  se mantienen en torno a  $-500$  mV, produciéndose una propagación constante de las picaduras y, como testimonia la curva A de la figura 2, una considerable  $I_{\text{corr}}$ .

De todo lo que antecede se deduce que tanto los iones  $\text{Cl}^-$  como los  $\text{HCOO}^-$  actúan como despasivantes del acero en medios alcalinos, creciendo su peligrosidad al hacerlo su concentración. Así, las tres probetas ensayadas en 0,72 mol/l de  $\text{Cl}^-$  desarrollan picaduras que no se repasivan, mientras que el ataque inicial se reduce rápidamente en 0,05 mol/l de formiato, acabando por mostrar un comportamiento similar al de las disoluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sin aditivo alguno.

Con 0,1 mol/l de  $\text{Cl}^-$  y 0,3 mol/l de formiato se ha obtenido una dispersión grande de resultados, debido quizá a que estas concentraciones estén próximas a las "límite", tomando entonces preponderancia indistintamente uno de los dos efectos contrapuestos: Pasivante, del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o despasivante, de los aditivos.

A conclusiones semejantes de las alcanzadas por medida de la velocidad instantánea de corrosión se llega por trazado de las curvas de polarización potencio-cinéticas y galvanostáticas (figura 4). A una  $I_{\text{corr}}$  elevada le corresponde un  $E_r$  en las curvas de la figura 4; mientras que cuando no aparece ningún  $E_r$ , se estiman una  $I_{\text{corr}}$  pequeñísimas.

El hecho de que para las adiciones de formiato no aparezca un  $E_r$  en las curvas potencio-cinéticas y sí en las galvanostáticas, puede deberse a un tiempo de nucleación de picaduras mayor del empleado en el trazado de las curvas potencio-cinéticas.

Puede deducirse por lo tanto que siempre que en los ensayos acelerados aparezcan potenciales de ruptura, el medio estudiado puede considerarse potencialmente agresivo, tanto más cuanto más cercano al  $E_{\text{corr}}$  resulte el  $E_r$  determinado.

## 5. CONCLUSIONES

A la vista de todos los resultados expuestos pueden deducirse las siguientes conclusiones:

- 1.ª) Los métodos electroquímicos (galvanostático y potencio-cinético) empleados para determinar la susceptibilidad al ataque por picaduras tienen un carácter de "ensayo acelerado", en cuanto que son capaces de predecir, con bastante aproximación, el comportamiento del acero en un determinado medio.
- 2.ª) La consideración conjunta de los valores de  $R_p$  y  $E_{\text{corr}}$ , junto con el trazado de curvas galvanostáticas v/o potencio-dinámicas, permite dilucidar el tipo de ataque sufrido por el acero en un determinado medio.
- 3.ª) Las pérdidas de peso calculadas electroquímicamente a partir de los valores de  $R_p$  concuerdan aceptablemente con los determinados gravimétricamente.
- 4.ª) Tanto los iones  $\text{Cl}^-$  como los formiatos, son sustancias despasivantes del acero en medios alcalinos, tanto más cuanto mayor sea su concentración.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dpto. de Corrosión y Protección del CENIM y al Dpto. de Química del IETcc las facilidades dadas para la realización del presente trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) ANDRADE, C. y GONZALEZ, J. A.: II Cong. de Corr. y Prot. Zaragoza. Mayo 1976.
- (2) STERN, M. y WEISERT, E.: Proc. ASTM; 59 (1959), 1280.
- (3) GONZALEZ, J. A. y FULLEA, J.: Corrosión y Protección; 5 (1974), 3.
- (4) PRAZAK, M.: Werk. u. Korf.; 25 (1974), 104.
- (5) STERN, M. y GEARY, A. L.: J. Electrochem. Soc.; 104 (1957), 56.