

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

**CORROSION BAJO TENSION DE ALAMBRES DE
ACERO PRETENSADO EN MEDIOS NEUTROS CON
 HCO_3^- Y ALCALINOS CON $\text{SO}_4^{=}$**

MIGUEL ACHA HURTADO

DIRECTORA: DRA. M^a CRUZ ALONSO ALONSO

MADRID, 1993

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION
"EDUARDO TORROJA" C.S.I.C.

A mis padres

Esta Tesis ha sido realizada en el Departamento Ciencias de Materiales dentro del grupo de Corrosión y Protección de armaduras del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del C.S.I.C., bajo la dirección de la Dra. Dña. M^a Cruz Alonso Alonso, a quien deseo expresar mi agradecimiento por su continuo estímulo y apoyo, así como por el tiempo compartido durante el desarrollo del trabajo y las valiosas aportaciones, que han hecho posible la realización de la misma.

Igualmente, deseo expresar mi agradecimiento a la Dra. Dña. M^a Carmen Andrade Perdrix por haberme acogido en su grupo de trabajo, y por el apoyo y estímulo brindado para iniciar la Tesis Doctoral.

De la misma manera, deseo testimoniar mi agradecimiento al Departamento de Ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense (Madrid), en especial al Dr. Enrique Otero Huerta por su ayuda, y al Dr. Angel Pardo Gutiérrez del Cid por aceptar su ponencia.

Asimismo, agradezco a los Dres. J.R. Galvele y G. Duffo de la Comisión Nacional de Energía Atómica de Buenos Aires (Argentina) por las discusiones y críticas al trabajo que tanto me han ayudado en la concepción final del mismo.

Quiero también agradecer a Dña. Esperanza Menéndez Méndez de la sección de Microscopía y a todo el personal de Delineación, Fotografía, Ordenador, Talleres y Reprografía por la aportación brindada en el desarrollo y confección de este trabajo. Igualmente a todos mis compañeros del grupo con los cuales he compartido este tiempo.

Por último, quiero expresar mi agradecimiento al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja por los medios e instrumentación facilitada a través de la Unidad Estructural de Investigación "Ciencias de la Construcción y sus Materiales" donde se ha desarrollado la investigación de la presente memoria.

INDICE

RESUMEN	1
I. INTRODUCCION	4
I.1. El cemento y el hormigón como materiales de Construcción	5
I.1.1. Fase acuosa. Composición y evolución.....	5
I.2. Corrosión de las armaduras embebidas en el hormigón: Factores desencadenantes. Morfología del ataque	7
I.2.1. Corrosión generalizada.....	8
I.2.1.1. Comportamiento de los iones HCO_3^- y $\text{CO}_3^{=}$ en la corrosión del acero.....	12
I.2.2. Corrosión localizada.....	13
I.2.2.1. Ataque por picaduras. Mecanismos.....	15
a) Imperfecciones y defectos en la película de óxido pasivante.....	16
b) Migración del ión agresivo y contaminación de la película de óxido.....	16
c) Teoría de la adsorción competitiva.....	17
d) Teoría de la concentración crítica de iones agresivos.....	17
e) Formación de películas de sales y picaduras	17
f) Acidificación localizada.....	18
I.2.2.2. Ataque en Resquicios.....	22
I.2.2.3. Contribución de los iones $\text{SO}_4^{=}$ a la corrosión localizada.....	22

II

I.3. Fenómeno de Corrosión Bajo Tensión (CBT)	25
I.3.1. Mecanismos propuestos sobre Corrosión Bajo Tensión.....	27
I.3.1.1. Disolución anódica.....	29
a) Camino activo preexistente.....	29
b) Camino activo generado por deformación (disolución en bandas de deslizamiento)...	30
c) Ruptura de la capa de óxido.....	32
I.3.1.2. Modelo clivaje inducido.....	32
a) Mecanismo de Adsorción.....	33
b) Mecanismo de Disolución selectiva (dealeados).....	34
c) Mecanismo de Clivaje inducido por una película.....	34
I.3.1.3. Movilidad superficial.....	35
I.3.1.4. Fragilización por hidrógeno.....	38
a) Modelo de Presión.....	39
b) Modelo de Decohesión.....	39
c) Modelo de Adsorción.....	40
d) Modelo de formación de hidruros.....	41
e) Según la teoría de Movilidad Superficial..	42
I.3.2. Fenómeno de CBT en acero pretensado.....	43
I.3.2.1. Causas de la CBT.....	43
a) Tipo de acero.....	43
b) Medio agresivo.....	44
I.3.2.2. Mecanismos propuestos.....	45

III

I.3.3.	Incidencia de la presencia de los aniones sulfato, carbonato y bicarbonato, en los fenómenos de CBT de aceros.....	46
a)	Medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	46
b)	Medios carbonatados.....	47
I.4.	Los inhibidores como método de protección frente a la corrosión de armaduras	49
I.4.1.	El empleo del NO_2^- como inhibidor de la corrosión.....	50
I.4.2.	Empleo de inhibidores en la Corrosión Bajo Tensión.....	51
I.5.	Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión de armaduras	52
I.5.1.	Registro del Potencial de Corrosión.....	53
I.5.2.	Resistencia de Polarización.....	53
I.5.3.	Curvas de Polarización.....	56
I.5.3.1.	Empleo de las curvas de Polarización para la determinación del ataque localizado (picaduras y en resquicio).....	57
I.6.	Métodos de estudio de la Corrosión Bajo Tensión	60
I.6.1.	Métodos físicos para el estudio de la CBT.....	60
a)	Ensayos de carga constante.....	60
b)	Ensayos de deformación total constante....	61
c)	Ensayos a velocidad de deformación constante.....	61
I.6.2.	Métodos electroquímicos de estudio de la CBT.....	62
a)	Caída de corriente.....	63
b)	Polarización Potenciodinámica.....	63
c)	Elongación de electrodo.....	65

IV

I.6.3.	Determinación de la velocidad de propagación de la fisura mediante movilidad superficial.....	67
I.6.4.	Estudio de la propagación de fisuras, aplicando la mecánica de la fractura.....	68
I.6.5.	Métodos utilizados para determinar la susceptibilidad a la CBT en acero pretensado.....	70
II.	OBJETIVOS DEL TRABAJO	71
III.	METODO EXPERIMENTAL	74
III.1.	Materiales	74
III.1.1.	Agua.....	74
III.1.2.	Aceros.....	74
III.1.3.	Productos Químicos.....	75
III.1.4.	Disoluciones ensayadas.....	75
III.1.5.	Medidas de pH.....	76
III.2.	Método experimental para los ensayos electroquímicos.....	76
III.2.1.	Preparación de los aceros.....	76
III.2.2.	Tipo de célula de corrosión.....	78
III.2.3.	Medios de conservación.....	78
III.2.4.	Técnicas electroquímicas empleadas para la evaluación de la corrosión.....	78
-	Medidas del potencial de corrosión...	78
-	Método basado en la Resistencia de Polarización y cálculo de las pérdidas electroquímicas.....	80
-	Curvas de Polarización.....	82
a)	Curvas Potenciodinámicas.....	82
b)	Curvas Potenciostáticas.....	83
III.2.5.	Pérdidas de peso Gravimétricas.....	85

III.3.	Ensayos de Corrosión Bajo Tensión	85
III.3.1.	Preparación de los aceros.....	85
III.3.2.	Tipo de célula para ensayos de la CBT.....	88
III.3.3.	Máquina de velocidad de tracción lenta....	90
III.3.4.	Condiciones de trabajo.....	93
III.3.5.	Microscopía óptica. Metalografía.....	94
III.3.6.	Microscopía electrónica.....	95
IV.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	96
IV.1.	Resultados de los ensayos electroquímicos en medios carbonatados.....	96
IV.1.1.	Medidas del Potencial de Corrosión (Ecorr).....	97
IV.1.2.	Medidas de la velocidad de Corrosión (Icorr).....	98
IV.1.3.	Observaciones visuales y correlación entre las pérdidas gravimétricas y las calculadas a partir de las medidas de velocidad de corrosión.....	99
IV.1.4.	Resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas.....	100
IV.1.5.	Resultados de las curvas de polarización potencioestáticas y observación visual de los aceros ensayados	104
IV.2.	Resultados de los ensayos electroquímicos en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	110
IV.2.1.	Medidas del potencial de corrosión (Ecorr).....	110
IV.2.1.1.	Registro continuo del potencial de corrosión.....	110
IV.2.1.2.	Medidas discontinuas del potencial de corrosión.....	113

VI

IV.2.2.	Medidas de la velocidad de corrosión (Icorr).....	115
IV.2.3.	Observaciones visuales y correlación entre las pérdidas gravimétricas y las calculadas a partir de las medidas de velocidad de corrosión.....	117
IV.2.4.	Resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas.....	118
IV.2.4.1.	Resultados en condiciones aireadas.....	118
IV.2.4.2.	Resultados en condiciones desaireadas.....	123
IV.2.5.	Resultados de las curvas de Polarización potencioestáticas y observación visual de los aceros ensayados.....	126
IV.2.5.1.	Resultados en condiciones aireadas.....	126
IV.2.5.2.	Resultados en condiciones desaireadas y convección.....	133
IV.2.5.3.	Observaciones visuales de los aceros ensayados.....	137
IV.3.	Resultados de los ensayos electroquímicos en presencia de nitrito (medios carbonatados y alcalinos con sulfatos).....	145
IV.3.1.	Medidas del potencial de Corrosión (Ecorr).....	145
IV.3.1.1.	Resultados en medios carbonatados.....	145
IV.3.1.2.	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	146
IV.3.2.	Medidas de la velocidad de corrosión (Icorr).....	148
IV.3.2.1.	Resultados en medios carbonatados.....	148
IV.3.2.2.	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	149

VII

IV.3.3.	Observaciones visuales y correlación entre las pérdidas gravimétricas y las calculadas a partir de las medidas de velocidad de corrosión.....	150
IV.3.3.1.	Resultados en medios carbonatados.....	150
IV.3.3.2.	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	151
IV.3.4.	Resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas.....	152
IV.3.4.1.	Resultados en medios carbonatados.....	152
IV.3.4.2.	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	155
a)	Resultados en condiciones aireadas.....	155
b)	Resultados en condiciones desaireadas.....	159
IV.3.5.	Resultados de las curvas de polarización potencioestáticas y observación visual de los aceros ensayados.....	164
IV.4.	Resultados de los ensayos de Corrosión Bajo Tensión	169
IV.4.1.	Características mecánicas y microscópicas del acero ensayado al aire (patrón).....	169
a)	Propiedades mecánicas.....	170
b)	Características microscópicas de la fractura patrón.....	173
IV.4.2.	Resultados de los ensayos de CBT en medios carbonatados.....	178
IV.4.2.1.	Resultados de los parámetros mecánicos....	178
IV.4.2.2.	Observación de la superficie de fractura mediante microscopía electrónica (SEM)....	184
a)	Aspecto de las fracturas generales.....	184
b)	Observación detallada de la fractura.....	187
c)	Superficies laterales.....	192

VIII

IV.4.3.	Resultados de los ensayos de CBT en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	197
IV.4.3.1.	Resultados ensayos de CBT a velocidad de tracción de $3 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$	198
IV.4.3.1.1.	Resultados de los ensayos de CBT en presencia de oxígeno y sin agitación.....	199
a)	Resultados de los ensayos de tracción lenta.....	204
b)	Resultados de las observaciones realizadas sobre la superficie de fractura mediante microscopía electrónica (SEM).....	204
c)	Resultados de la observación de los perfiles de fractura mediante microscopía óptica.....	214
IV.4.3.1.2.	Resultados de los ensayos de CBT en ausencia de oxígeno.....	217
a)	Resultados de los ensayos a tracción lenta.....	218
b)	Resultados de las observaciones realizadas sobre la superficie de fractura, mediante microscopía electrónica (SEM).....	221
IV.4.3.2.	Resultados de los ensayos de CBT a velocidad de tracción de $3 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$	225
a)	Resultados de los ensayos a tracción lenta.....	229
b)	Resultados de las observaciones sobre la superficie de fractura, mediante microscopía electrónica (SEM).....	231
IV.4.4.	Resultados de los ensayos de CBT en presencia de nitrito (medios carbonatados y alcalinos con sulfatos).....	231
IV.4.4.1.	Resultados de los ensayos a velocidad de tracción lenta.....	231

IX

a)	Resultados en medios carbonatados....	231
b)	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	235
IV.4.4.2.	Resultados de la observación de la superficie de fractura, mediante microscopía electrónica (SEM).....	239
V.	DISCUSION DE RESULTADOS	240
V.1	Viabilidad de los estudios en disolución sobre corrosión de armaduras.....	240
V.2	Valoración de las distintas Técnicas Electroquímicas empleadas	242
V.3	Comportamiento electroquímico del acero pretensado en medios carbonatados	246
V.4	Corrosión del acero pretensado en medios alcalinos conteniendo sulfatos	250
V.5	Efecto inhibidor del NO_2^- frente a la corrosión del acero pretensado en los medios agresivos estudiados.....	257
V.6	Viabilidad del empleo de la Técnica de Tracción Lenta para los estudios sobre CBT en probetas cilíndricas de acero pretensado	258
V.7	Limitación de las Técnicas electroquímicas empleadas para predecir la CBT de armaduras para pretensado.....	261
V.8	Proceso de fragilización propuesto para el acero de pretensado en los medios estudiados	268
V.9	Influencia de variables que afectan al proceso de corrosión en la fragilización del acero pretensado..	276
V.10	Consecuencias de la investigación en la CBT de estructuras pre o postensadas	279
VI.	CONCLUSIONES.....	281
VIII.	BIBLIOGRAFIA	286

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral aborda la posible incidencia que determinados medios, factibles de encontrarse en una estructura de hormigón armado, pueden ejercer en un fallo por Corrosión Bajo Tensión (CBT), fenómeno al que el acero para pre o postensado ha resultado ser susceptible.

La mayoría de los fallos ocurridos y atribuidos a CBT de elementos estructurales de hormigón pre o postensado se ha asociado a hormigones de mala calidad, así como a la presencia de agentes agresivos causantes del inicio del proceso de corrosión.

En la actualidad uno de los mayores problemas que presentan los estudios en este campo, ha sido el tratar de reproducir en el laboratorio las condiciones ambientales que dan origen a este tipo de fallo. A pesar de los muchos intentos que se han realizado en los últimos años simulando las condiciones que más se asemejen a esta realidad, aun hoy, sigue sin encontrarse una explicación satisfactoria capaz de justificar todos los aspectos relacionados con la fractura del acero para pre o postensado, como consecuencia de un fenómeno de fragilización del mismo.

Como es conocido, además de los iones cloruros existen otras causas que pueden desencadenar el proceso de corrosión en las armaduras, como son la carbonatación del recubrimiento o la presencia de iones sulfatos.

Estudios realizados por otros investigadores ponen de manifiesto que en determinadas condiciones de humedad y contenido de oxígeno, los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- presentes en la fase acuosa de un hormigón carbonatado resultan agresivos para las armaduras embebidas.

Así también, hay evidencias que indican que los iones SO_4^{2-} , pueden tener una influencia perjudicial en la película de óxido que se forma sobre la superficie del metal y en los trabajos que se ha estudiado el comportamiento electroquímico del acero en disoluciones con sulfato, no se ha abordado la problemática en un medio que simule la fase acuosa contenida en los poros del hormigón.

En el hormigón los iones SO_4^{2-} se encuentran, al menos en una etapa inicial en concentraciones tales, que se podría pensar -y hasta ahora no se ha estudiado-, que pueda tener algún tipo de influencia perjudicial en las armaduras embebidas.

También a edades muy elevadas es posible que los iones sulfato se encuentren formando parte de la fase acuosa en cantidades apreciables, bien por descomposición de la etringita para dar lugar al monosulfoaluminato, o pueden provenir del exterior, cuando la estructura se encuentre expuesta en un medio que los contenga.

Por lo que en el presente trabajo las disoluciones estudiadas que simulan la fase acuosa contenida en los poros del hormigón de los medios agresivos, son:

- Medios neutros carbonatados ($\text{pH} = 8$), 0.1 y 0.05 M de NaHCO_3 y 0.01 M de Na_2CO_3 , en condiciones aireadas.
- Medios alcalinos (Ca(OH)_2 sat. y $\text{pH} = 12.5$), con diferentes concentraciones de SO_4^{2-} (0.01, 0.025, 0.05, 0.1 y 0.2 M), en condiciones aireadas y desaireadas con agitación en algunos casos.
- Los medios anteriormente mencionados (neutros y alcalinos) pero con una adición de 0.05 M de $\text{Ca(NO}_2)_2$ como inhibidor de la corrosión, en condiciones aireadas y desaireadas con agitación en algunos casos.

La metodología de ensayo seguida para el desarrollo de la Tesis Doctoral ha sido:

- 1^{ra}) Comportamiento electroquímico del acero de pretensado en los medios descritos anteriormente.
 - Estudio de la cinética de corrosión a partir de la estimación de la velocidad de corrosión, mediante la aplicación de la Técnica de Resistencia de Polarización (R_p).
 - Análisis de la morfología del ataque y estudio de las características de la película de óxido que se forma sobre la superficie del metal, mediante la aplicación de la Técnica de Curvas de Polarización.
 - Establecimiento de las regiones de potencial donde cabría esperar una susceptibilidad a la fragilización, definidas a partir de los ensayos potenciodinámicos (10 y 1000 mV/min) y potenciostáticos.
- 2^{da}) Ensayos para determinar la susceptibilidad a la fragilización, aplicando la Técnica de velocidad de deformación constante con la máquina de tracción lenta, en los alambres de acero de pretensado ensayados en los medios descritos anteriormente.

Estudiando la influencia sobre las características mecánicas del acero de pretensado ensayado, de la velocidad de tracción aplicada, contenido de oxígeno y agitación, potencial de ensayo y la adición de un inhibidor de la corrosión (NO_2^-).

- 3^{ro}) Observación detallada de las superficies de fractura obtenidas en los ensayos a tracción lenta, mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), contrastando siempre el aspecto de estas con la obtenida en el ensayo al aire (patrón) y relacionándolas con los resultados de los parámetros mecánicos obtenidos de los aceros ensayados en cada una de las condiciones estudiadas.

Como conclusiones del presente trabajo se puede considerar:

- El acero para pre o postensado es susceptible de sufrir fragilización, tanto en los medios neutros carbonatados como en los alcalinos con sulfatos, siendo esta potencial dependiente.
- La susceptibilidad a la CBT parece estar relacionada con el desarrollo activo de corrosión y con la forma en que esta se manifiesta, como es el caso del ataque localizado.
- La etapa inicial del fenómeno de fragilización parece estar relacionado con un proceso de disolución anódica y la propagación fundamentalmente a un proceso de fragilización por hidrógeno.
- El método potencioestático (modificado), registro de la respuesta en intensidad de corriente a potencial constante, se ha manifestado como el más apropiado para predecir la susceptibilidad a la fragilización, en los medios estudiados.
- La adición de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ como inhibidor de la corrosión, fue capaz de reducir considerablemente, si no de eliminar, el ataque provocado sobre las armaduras evitando así la posterior fragilización del acero de pretensado en los medios estudiados.

I - INTRODUCCION

El hormigón es un conglomerado artificial de aspecto pétreo que se logra mediante la mezcla adecuada de áridos, cemento y agua. Debido a su propiedad de aumentar su resistencia con el tiempo y de aceptar la forma que en cada caso convenga al proyectista, se ha convertido en uno de los materiales de mayor utilidad en el campo de la Construcción. El hormigón puede considerarse como un conglomerado apto para resistir esfuerzos a compresión, pero no a tracción, dificultad que se supera asociando acero y hormigón, lo que llevó a la aparición a principios de siglo de un nuevo material: el hormigón armado. Cuando el hormigón armado se encuentra bajo carga, las fuerzas de tensión son transmitidas al acero en virtud de la excelente adherencia entre ambos materiales.

En la primera década del siglo surge el hormigón pretensado, como una forma de evitar la fisuración que ocurre en el hormigón armado, producto de su retracción y fluencia. El hormigón pretensado, es un material compuesto basado en embeber alambres de acero de alta resistencia en un hormigón de excelente calidad, donde el acero es tensado previamente (70-80% de su carga de rotura) a la puesta en servicio del elemento estructural.

El hormigón ejerce además sobre el acero embebido en él una acción protectora de doble naturaleza lo que contribuye a las buenas cualidades, que frente a la durabilidad se han encontrado en la mayoría de los casos en los que se han empleado ambos materiales conjuntamente.

Esta acción protectora es debido:

- a) Por una parte, al propio recubrimiento de hormigón, ya que supone una barrera física a la penetración de la humedad y agentes agresivos en general. Sin embargo, el hormigón endurecido está dotado de una cierta porosidad, que permite una determinada permeabilidad a los líquidos y gases.
- b) Y por otra parte, a la elevada alcalinidad de la fase acuosa del cemento hidratado que queda ocupando los poros. A estos valores tan elevados de pH y en presencia de una cierta cantidad de oxígeno, las armaduras se mantienen pasivas, por favorecerse la formación sobre la superficie del acero, de una capa de óxidos submicroscópica, transparente, adherente y compacta según algunos autores (1), (2).

Como consecuencia de esta acción protectora del hormigón, muchas estructuras se muestran exentas de corrosión, incluso después de períodos prolongados de servicio, aún en presencia de elevadas humedades en el hormigón.

I.1 - EL CEMENTO Y EL HORMIGON COMO MATERIALES DE CONSTRUCCION

Los cementos pueden definirse como compuestos conglomerantes capaces de unir materias sólidas en un todo compacto, al adicionar agua y mezclar el conjunto.

La hidratación del cemento Portland es una secuencia de reacciones químicas, entre los componentes del clinker, el yeso y el agua que conducen al fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento. Químicamente, la hidratación es un proceso complejo de disolución-precipitación, en el que las distintas reacciones de hidratación se producen simultáneamente a diferentes velocidades, influenciándose unas a otras.

El resultado de estos procesos es una fase sólida, básicamente formada por Silicatos bicálcicos y tricálcicos hidratados, aluminatos y ferrito aluminatos tetracálcicos hidratados e hidroxido cálcico. Esta fase acuosa albergan en su seno una fase acuosa.

I.1.1 - FASE ACUOSA. COMPOSICION Y EVOLUCION

Para la obtención de un hormigón de trabajabilidad adecuada es necesario adicionar una cantidad de agua mayor que la necesaria para la hidratación completa del cemento anhidro utilizado, esto supone que queda una cantidad de agua en exceso o agua libre, formando una red de poros (entramado de canalículos y capilares no siempre comunicados entre sí), como el esquema simplificado de la figura 1. Esta agua lleva disueltos los componentes solubles del cemento hidratado, constituyendo la llamada "fase acuosa que rellena los poros del hormigón". Dicha fase acuosa evoluciona en composición a medida que también lo hacen las reacciones de hidratación.

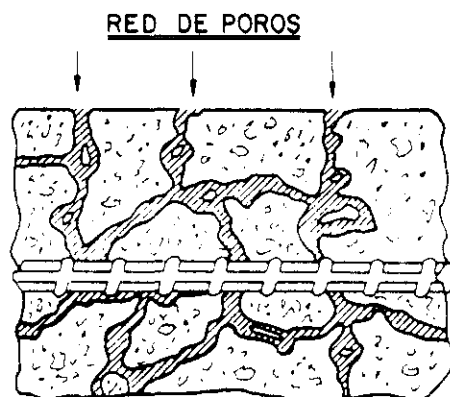


Figura 1.- Esquema simplificado del sistema de poros del hormigón.

A los pocos minutos de contacto del cemento con el agua, se inicia un intercambio de especies iónicas entre los sólidos y la fase líquida, de forma que la alta solubilidad de algunos de sus componentes, conduce a un aumento rápido de la concentración en la fase líquida de aluminatos, sulfatos y álcalis.

Se puede decir que, la contribución iónica a la fase acuosa proviene de las distintas fases sólidas del cemento anhidrido, así en la hidratación de los Silicatos cálcicos se formarían los iones Ca^{2+} , OH^- , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Los Aluminatos cálcicos darían lugar a Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. De la disolución del Sulfato cálcico provendrían Ca^{2+} , SO_4^{2-} y de los Sulfatos alcalinos K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} .

La concentración inicial de cada ión en la fase acuosa, depende de las características de cada cemento y de la relación agua/cemento empleada.

Los iones Ca^{2+} , OH^- , K^+ , Na^+ y SO_4^{2-} (3) son los que fundamentalmente definen dicha disolución; el Ca^{2+} y OH^- provienen del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se forma como resultado de la hidratación de las fases silicatos y que al liberarse el Ca^{2+} en gran cantidad supera el límite de saturación y precipita (la llamada "reserva alcalina") dando lugar al carácter alcalino del hormigón.

Los álcalis Na^+ y K^+ provienen de las materias primas utilizadas en la fabricación del clinker (arcillas y calizas) y los SO_4^{2-} pueden provenir tanto del azufre que contienen los combustibles utilizados en el horno, estando como Na_2SO_4 y K_2SO_4 como del yeso

dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adicionado al clinker para regular el fraguado del cemento.

Esta disolución intersticial y su evolución en el tiempo ha sido estudiada por diferentes autores mediante medios analíticos (3 - 6). Por dichos trabajos se sabe que a medida que pasa el tiempo, la basicidad de la fase acuosa aumenta llegando a alcanzar un valor de pH 14. En estas condiciones Ca^{2+} se encuentra casi completamente precipitado, y el contenido de dicha fase acuosa es básicamente NaOH y KOH, junto con pequeños proporciones de $\text{Ca}(\text{OH})^+$.

En cuanto a los sulfatos, inicialmente se encuentran en la fase acuosa en concentraciones bastante elevadas, aunque poco a poco van disminuyendo a medida que avanzan las reacciones de hidratación del cemento.

I.2 - CORROSION DE LAS ARMADURAS EMBEBIDAS EN EL HORMIGON: FACTORES DESENCADENANTES, MORFOLOGIA DEL ATAQUE

El conocimiento preciso de los procesos y de la cinética de corrosión de armaduras embebidas en el hormigón se dificulta ante un electrolito (fase acuosa), que se encuentra encerrado en los poros de una estructura pétrea que impide el seguimiento visual del fenómeno que está ocurriendo en su interior. Electrolito, que como ya se explicó previamente, no contiene una composición fija y fácilmente reproducible en todos sus componentes, debido a que evoluciona constantemente en el tiempo en relación a la hidratación progresiva del cemento.

En el diagrama de Pourbaix para el hierro a 25°C (figura 2) se observa que al pH propio del hormigón (≥ 12.6) y a los potenciales que exhiben las armaduras, los estados termodinámicamente posibles son el de inmunidad o el de pasivación. Lo más habitual es el estado de pasivación, debido a la capa de óxido pasivante que se forma en la superficie de la armadura y que la preserva de cualquier signo de corrosión, mientras el hormigón sea de buena calidad, no presente fisuras y no cambie sus características físicas o químicas.

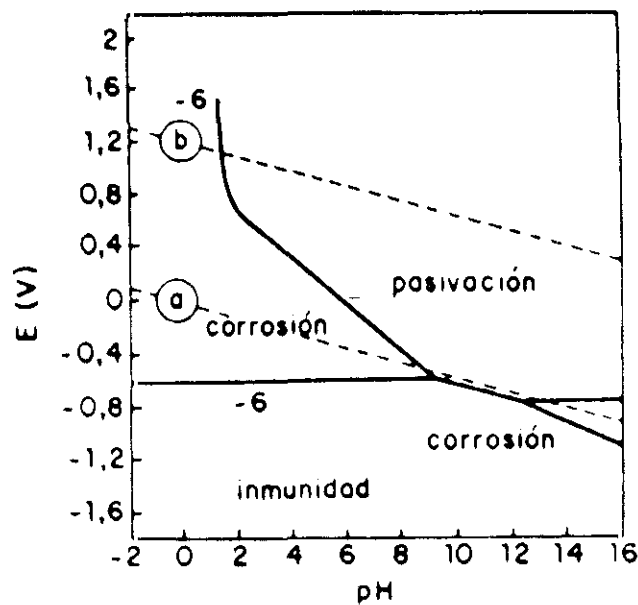


Figura 2.- Diagrama simplificado de Pourbaix para el Fe a 25°C.

Un hormigón armado correctamente dosificado y ejecutado garantiza la pasividad de las armaduras y por ende la durabilidad de dicho hormigón. No obstante, es un hecho conocido que existen determinadas circunstancias mediante las cuales la pasividad natural de las armaduras embebidas en el hormigón puede perderse, y producirse un deterioro acelerado de las estructuras. Para que esto ocurra es necesario la presencia de algún factor "desencadenante" de la corrosión que provoque la transición pasividad-actividad.

Aunque teóricamente son muy numerosos los factores que influyen en la iniciación de la corrosión de las armaduras, dos son las causas más habituales de esta transición: 1) la verificación de procesos como el de la neutralización del hormigón (disminuye el pH de la fase acuosa) ó 2) por efecto y la presencia de iones despasivantes. Dependiendo de los factores que intervengan en el proceso, tendrá lugar un tipo u otro de ataque en la superficie de la armadura.

I.2.1 - CORROSION GENERALIZADA

Este tipo de corrosión ocurre en las armaduras, cuando se ha producido previamente un descenso del pH normal en el hormigón y entonces el acero se desplaza de la zona de pasividad a la zona de corrosión en el diagrama de Pourbaix (figura 2).

Un descenso de la alcalinidad en el hormigón puede tener lugar por un "deslavado" como consecuencia de la acción continuada de aguas ácidas sobre el hormigón, o por efecto de lixiviación del Ca(OH)_2 , debido a la acción de aguas muy puras (7) (8).

En la atmósfera los responsables del descenso del pH del hormigón son fundamentalmente el CO_2 y el SO_2 , desempeñando el CO_2 el papel principal, por lo que el proceso de reducción de la alcalinidad se le llama genéricamente "carbonatación".

El proceso de carbonatación consiste en la reacción de los componentes ácidos del medio con la fase acuosa saturada en hidróxido de calcio (9) del hormigón y en los compuestos hidratados del cemento en equilibrio con dicha fase líquida, una simplificación de dicho proceso se esquematiza en la figura 3.

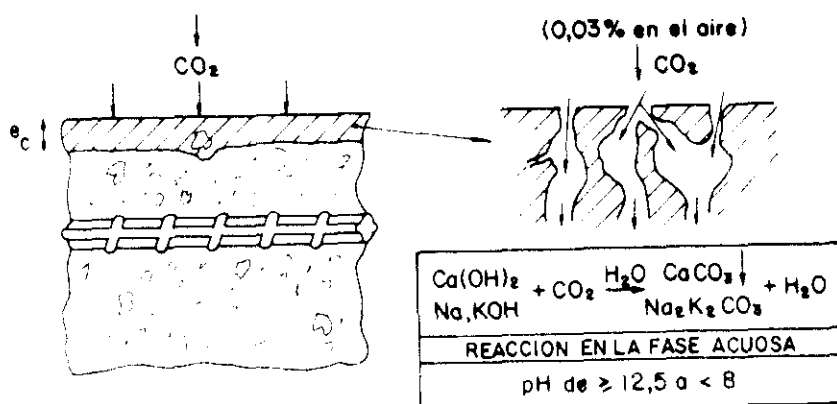
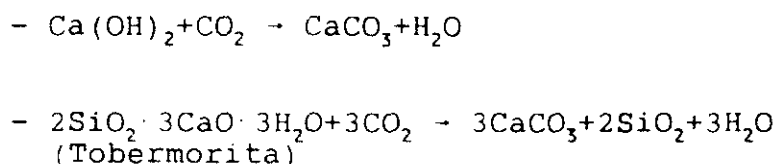


Figura 3.- Carbonatación del recubrimiento de hormigón.

Venuat y Alexandre (10) proponen para la carbonatación de los cementos Portland, las reacciones siguientes:



- Los aluminatos dan lugar a : $\text{CaCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Y los sulfoaluminatos a las mismas sustancias, más sulfato cálcico.

Otros autores (11) han tenido en cuenta, en el proceso de carbonatación de la fase acuosa, además de la existencia del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la presencia de los álcalis. Nils Aschan (12) propone un mecanismo de carbonatación de la fase acuosa donde considera la formación de carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-), sin embargo no tiene en cuenta la presencia de los álcalis. Tuutti (13), considerando la presencia de los álcalis, plantea que éstos pueden reaccionar con el CO_2 , dando lugar a carbonatos y bicarbonatos de dichos álcalis.

Desde el punto de vista de la corrosión lo más importante es la existencia de un "frente" de avance del proceso de carbonatación que separa dos zonas en el hormigón con valores de pH muy diferentes, por lo general una de $\text{pH} < 8$ y otra con $\text{pH} > 13$. Cuando el frente de carbonatación alcanza la armadura éstas pasan del estado pasivo, como se indica en el punto p de la figura 4, a la zona de corrosión según el diagrama de Pourbaix, quedando toda la superficie de la armadura expuesta al ataque.

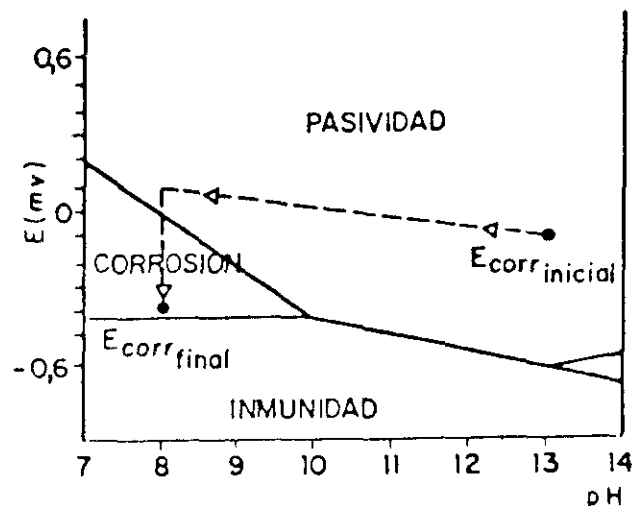


Figura 4.-

Evolución del Potencial de armadura al carbonatarse el hormigón que la recubre y descender el pH.

La carbonatación en hormigones muy húmedos o muy densos, es muy lenta, generalmente los fallos de estructuras a causa de la carbonatación suelen presentarse asociados a hormigones porosos, de mala calidad y sometidos a humectaciones y secados periódicos.

La carbonatación del hormigón, en sí misma, no produce en las armaduras, una cinética de corrosión considerable, siendo necesaria una humedad relativa ambiental superior al 60% (14). Se puede decir, que las armaduras embebidas en un hormigón carbonatado no se corroerán, en condiciones de medio ambiente secos, sin embargo, dichas condiciones se convertirán en agresivas al aumentar la humedad y entonces se podrán corroer de forma generalizada (15).

Por tanto, algunos autores argumentan que para que la carbonatación sea un agente desencadenante de la corrosión de las armaduras, es necesario la presencia de un mínimo de humedad sobre dicha superficie, junto con la existencia de una determinada cantidad de oxígeno para que pueda producirse la semireacción catódica (16).

Durante el proceso de carbonatación, se produce un descenso brusco del potencial de corrosión que se ha atribuido (21) a la destrucción de la capa pasiva. El valor de pH al cual tiene lugar este hecho concuerda con el valor dado por Pourbaix (22), en sus explicaciones sobre la destrucción de la capa pasiva del acero.

Los estudios realizados (20 - 23) para tratar de explicar los mecanismos que tienen lugar en el hormigón, durante el proceso de carbonatación del mismo, han llevado a pensar que la fase acuosa del hormigón carbonatado podría contener los iones: CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , Ca^{+2} , Na^+ y K^+ , con un valor del pH final que depende de varios factores como:

- Contenido en álcalis del cemento.
- Proporción y grado de hidratación de los silicatos del cemento.
- Humedad relativa ambiental.
- Presión parcial del CO_2 en el aire o en el agua.

Donde, además, la concentración de los iones HCO_3^- y CO_3^{2-} , dependerá fundamentalmente del contenido inicial de álcalis del cemento o del contenido en CO_2 de la atmósfera.

La importancia del fenómeno de carbonatación de un hormigón, por su incidencia en la corrosión de armaduras y en la durabilidad de las estructuras le ha convertido en un tema de interés para ser estudiado por numerosos investigadores (10) (17) (18) (19). La velocidad de corrosión de las armaduras embebidas en un hormigón carbonatado fue determinado por vez primera de forma cuantitativa, por Andrade y colaboradores.

Estos autores estudiaron el fenómeno frente a diversas variables, tales como: tipo de cemento (20), presencia de cloruros (19), humedad relativa ambiental (14) y el uso de inhibidores de corrosión (8), concluyendo que si el tipo de cemento podrá influir en la velocidad de carbonatación, una vez que el frente carbonatado llega a la armadura en presencia de humedad suficiente, la armadura se disuelve independientemente del tipo de cemento. La presencia conjunta de cloruros aumenta en un orden la velocidad de corrosión. Y que un 3 % de nitrito es capaz de evitar o reducir sensiblemente la velocidad de corrosión.

I.2.1.1 - COMPORTAMIENTO DE LOS IONES HCO_3^- Y CO_3^{2-} EN LA CORROSION DEL ACERO

Alonso (21), en sus estudios de corrosión con los aceros de construcción (armaduras corrugadas o de pretensado) en disoluciones conteniendo HCO_3^- y CO_3^{2-} , ha señalado el doble carácter que pueden presentar dichos iones frente a la corrosión. Concordando sus resultados, con los obtenidos por otros autores (23) (24) sobre otro tipo de acero.

Este mismo autor (171), define también una concentración límite que separa dos tipos de comportamientos: 0.1 M para disoluciones de HCO_3^- y 0.01 M para las de CO_3^{2-} , donde a concentraciones superiores a las dadas el acero no es atacado, mientras que a concentraciones inferiores, es atacado de forma generalizada, aunque con ataques más localizados en algunas zonas.

Davies (25) estudiando el efecto del bicarbonato sobre el hierro en disoluciones a $\text{pH} = 8.8$, encuentra que el HCO_3^- acelera la disolución del hierro en las regiones activas y prepasivas, y dice que esto es debido a la formación de un anión complejo, soluble y estable el $[\text{Fe}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. También ha encontrado corrosión por picaduras en condiciones donde ocurre la formación del complejo debido al ataque producido por el HCO_3^- sobre la capa de FeCO_3 que se ha formado. Añade que si aumenta el potencial hasta

la región donde se forma Fe(III) , se consigue la pasividad del hierro en dicho medio, donde no se observa corrosión por picaduras.

Jallerat y colaboradores (26) trabajando en disoluciones desaireadas conteniendo cloruros, obtienen que los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- inhiben la corrosión por picadura, cuando sus actividades son mayores que un valor dado, el cual viene determinado por una ecuación matemática en función del contenido de Cl^- . Concluyen que esto ocurre debido a la acción competitiva entre los iones cloruros y los HCO_3^- y CO_3^{2-} actuando como inhibidores. La efectividad del CO_3^{2-} es mayor, debido al mayor valor de pH de la disolución que lo contiene y al tener una carga eléctrica mayor. Estos estudios concuerdan con otros realizados por Pourbaix (27) el cual señala que la resistencia a la picadura se mejora en disoluciones de cloruros que contienen bicarbonato.

A pesar de los trabajos realizados en estos medios, siguen siendo insuficientes los conocimientos que se tienen tanto respecto de la cinética como de la morfología de la corrosión. La necesidad de profundizar en estos estudios toma mayor interés cuando el problema se extiende a la corrosión de las armaduras en hormigón carbonatado.

I.2.2 - CORROSION LOCALIZADA

Este tipo de ataque se caracteriza porque sólo actúa sobre áreas determinadas de la superficie de la armadura, es decir que la capa pasivante que las cubre se rompe en zonas puntuales, a este tipo corresponde la corrosión bajo tensión y por picaduras, ó en zonas de extensión limitada produciendo corrosión localizada ó corrosión en resquicio. En todas ellas actúan de ánodo las zonas atacadas, frente al resto de la superficie que permanece pasiva y actúa de cátodo. Esta forma de ataque tiende a propagarse en profundidad, llegando en ocasiones a la fractura del acero.

Además de las características particulares de cada sistema metal-medio, se considera que cuanto menor sea la relación área anódica/área catódica, mayor será la velocidad de avance del deterioro en la armadura y por tanto mayor la penetración del ataque.

Entre los factores que pueden producir la aparición y/o desarrollo de este tipo de ataque de las armaduras, así como a la distribución de las áreas afectadas, están:

1. Formación de pilas de pH, que causa el ataque de la armadura en el área de menor pH (28), y de pilas de aireación diferencial que causa el ataque del metal en las áreas menos expuestas al oxígeno (29). Se deben fundamentalmente a la existencia de fisuras, o coqueras en el hormigón o a que la armadura se encuentra en contacto con medios diferentes.
2. La presencia de iones despasivantes (30) que provocan la ruptura de la capa pasiva del metal y pueden provenir de adiciones al cemento, de las materias primas de fabricación del hormigón o del ambiente exterior.
3. Cuando el acero está sometido a esfuerzos mecánicos y existen las condiciones que propician la corrosión bajo tensión (29).
4. Zonas de ataque preferencial como Heterogeneidades microscópicas de la superficie del metal, tales como: inclusiones (31 - 33), límites de grano (34) (35), rayaduras (29), etc. También puede aparecer si la capa pasivante que se forma no es homogénea, conteniendo especies que se disuelven o partículas incorporadas de la disolución más activas que los óxidos (29).
5. La formación de pilas galvánicas, cuando entran en contacto dos metales de distinta composición.
6. Las corrientes erráticas, debido a fuerzas eléctricas externas al sistema (28).

La situación más agresiva y la responsable del mayor número de casos de corrosión de armaduras, es la presencia de iones cloruros. Los sulfuros y sulfatos son también agresivos, pero menos frecuentes. El resto de los factores enumerados tienen una incidencia más limitada, aunque son responsables en ocasiones de importantes deterioros.

Los iones Cl^- tienen la propiedad de destruir de forma puntual la capa pasiva de las armaduras, lo que provoca una corrosión por picaduras y pueden estar en el hormigón, bien por que se adicionen con sus componenetes (aditivos, agua, etc.), o bien porque penetren desde el exterior a través de la red de poros. Esto último ocurre cuando la estructura se encuentra en ambientes marinos o cuando se utilizan sales de deshielo en zonas de muy bajas temperaturas en invierno.

A pesar de ser numerosos los trabajos realizados sobre éste tema, no existe acuerdo generalizado sobre el umbral de Cl^- , que puede llevar a la despasivación de las armaduras, ya que este límite depende de numerosas variables entre ellas: de la proporción y tipo de cemento empleado (36), de la relación Cl^-/OH^- (267), si el cloruro se adiciona en el amasado o penetra desde el exterior (14)(37) y finalmente, la agresividad depende también del contenido en humedad de los poros del hormigón (38).

I.2.2.1 - ATAQUE POR PICADURAS. MECANISMOS

El ataque por picaduras es un caso límite de la corrosión localizada, ya que se encuentra en áreas muy reducidas de la superficie pasiva del metal.

Existen claras evidencias (30) (39) (40) de que la ruptura de la película pasivante es la que nuclea el inicio de la picadura. Anteriormente se consideraba que el metal estaba aislado del medio corrosivo por una película de óxido, y que dicha película permanecía estática en función del tiempo. Ahora se cree que el estado pasivo es un proceso en el cual la película pasivante está sometida a un proceso continuo de ruptura y repasivación. Según esto, si se trabaja a potenciales por debajo del potencial de picadura, cuando se produce la ruptura de la película pasivante, ésta se regenera y el metal se pasiva de nuevo. En cambio, por encima del potencial de picadura, una vez producida la ruptura de la película pasivante, ésta no puede volver a formarse y se desarrolla el ataque local del metal (41).

Según Smialowska (39) la susceptibilidad de los metales a las picaduras depende de la capacidad de la película de óxido pasivante a ser destruida localmente y de la capacidad del metal expuesto para ser repasivado. Donde la repasivación depende de las propiedades de los productos de corrosión que se formen. Si éstos son semiprotectores, la repasivación se ve impedida y las picaduras se desarrollan.

Varios son los mecanismos propuestos para explicar el inicio y desarrollo del ataque por picaduras y que aún siguen en discusión, existiendo evidencias experimentales a favor y en contra de cada uno de ellos. Entre dichos mecanismos caben destacar los siguientes:

a. Imperfecciones y defectos en la película de óxido pasivante

Las imperfecciones y defectos en la película pasivante pueden preexistir ó producirse. G. Okamoto y colaboradores (42) (43) sugieren que a potencial constante en presencia o ausencia de iones agresivos existe en la película pasivante un balance dinámico entre ruptura y repasivación.

Existen razones teóricas por las cuales una película pasivante puede sufrir un proceso de ruptura continua. Sato (44) demuestra que la adsorción de iones en la superficie de un óxido produce fenómenos de electrostricción, generando suficientes tensiones como para deformar plásticamente y romper una película pasivante. Fromhold (45) demostró que la migración de iones a través de una película anódica compacta produce tensiones mecánicas capaces de deformar y romper mecánicamente la película pasivante.

Abd Rabbo y colaboradores (46) sugieren que las picaduras comienzan en los defectos que existen en la película de óxido cuando se sumerge el metal en la disolución agresiva.

Sin embargo, experimentalmente se ha demostrado (47) (48) que la presencia de los defectos en el óxido es una condición necesaria pero no suficiente para iniciar la picadura. Si el potencial de trabajo está por debajo del potencial de picadura, ni la preexistencia de defectos o la rotura mecánica de la película pasiva explica por sí mismo la nucleación y desarrollo de las picaduras en el proceso de despasivación electroquímica.

b. Migración del ión agresivo y contaminación de la película de óxido

Algunos autores (49) (50) sugieren para el caso del ión cloruro, que éste entra a formar parte de la capa de óxido pasivante mediante un proceso de sustitución en determinados puntos, cuando el metal pasivo se expone a la acción de iones agresivos. Sin embargo otros (46) no detectan la presencia del ión cloruro en el interior de la película pasivante. Vetter y Strehblow (50) señalaron que no se concebía la migración de aniones agresivos poliatómicos tales como SO_4^{2-} , ClO_4^- o SCN^- a través de una capa sólida.

Los trabajos publicados son contradictorios, ya que algunos autores observan contaminación de la película de óxido, mientras que otros no detectan dicha contaminación.

Actualmente se profundiza en el campo de los procesos de contaminación, mediante la aplicación de nuevas técnicas de análisis de superficie (51) (46).

c. Teoría de la adsorción competitiva

Otros autores han propuesto, que la adsorción competitiva entre los iones agresivos y el oxígeno sobre la superficie del metal, es una condición importante para la iniciación de la picadura, al desplazar los iones agresivos a las especies pasivantes (oxígeno) adsorbidas (52). Estas ideas han perdido bastante interés desde que se conoce que la pasividad no va acompañada por la presencia de una monocapa de óxido, sino por la formación de películas tridimensionales de dicho óxido (53).

Existen casos en los que un proceso de adsorción superficial puede tener un efecto importante sobre el inicio de la picadura de un metal. Como es el caso del molibdeno que inhibe el ataque localizado del acero inoxidable en cloruro, sólo cuando dicho acero contiene cromo (54).

d. Teoría de la concentración crítica de iones agresivos

Algunos autores (55) proponen que sólo cuando se excede localmente una concentración crítica de cloruros es cuando se inicia la picadura. Sin embargo, la idea de un cambio significativo en la concentración de los iones cloruros en el estado inicial de la picadura, no está de acuerdo con los cálculos de transporte estimados para picaduras pequeñas (56).

Aunque no está claramente probado que una acumulación local de iones cloruros sea la causa de la iniciación de la picadura, Hisamatsu y colaboradores (57), sí que han comprobado que tienen un efecto importante, acelerando la propagación de la misma.

e. Formación de películas de sales y picaduras

Otros autores (58), han encontrado que la iniciación de las picaduras está íntimamente relacionada con la formación de una capa de sal sobre la superficie del metal. Smialowska (59) trabajando en sistemas como el Fe en una disolución de

0.05 M Na_2SO_4 (pH = 6 a 10) y potenciales $< -500\text{mV}$ (ENH), encuentra que se forma una película no protectora.

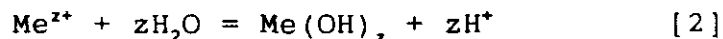
f. Acidificación localizada

Es uno de los mecanismos más aceptados sobre el inicio de la picadura que se aplican a despasivación electroquímica. Postula que la picadura comienza como resultado de una acidificación localizada en la interfase metal-disolución, lo que interfiere con el proceso de repasivación (60).

Van Muylder, Pourbaix y Van Laer (61) propusieron un mecanismo de acidificación localizada, teniendo en cuenta que cuando un metal se disuelve en un electrolito conteniendo aniones de ácido fuerte, tienen lugar:

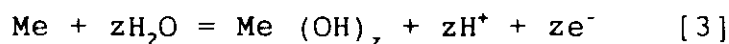


seguida por:



Si la disolución es alcalina no tamponada, el pH de la disolución junto al ánodo disminuirá y vendrá dado por el equilibrio de la reacción [2].

Considerando el sistema $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$ (figura 5), si a es el pH inicial de la disolución y b el pH de la disolución localmente acidificada, la picadura se producirá únicamente cuando la reacción [1] se haga termodinámicamente posible, o sea a potenciales superiores a a_2 . Entre a_2 y a_1 la única reacción posible será:



Por lo que el metal se repasivará a $E > a_2$, la acidificación localizada producto de la reacción [3] posibilita que la reacción [1] se inicie. Esta reacción seguida por la reacción [2] mantendrán la acidificación en la interfase metal-disolución. De acuerdo con la figura 5 el potencial de picadura (E_p) del metal estará dado por el potencial de equilibrio de la reacción [1]. Dicho mecanismo fue propuesto para el potencial de picadura del cobre, pero falla cuando se aplica a metales cuyo potencial de equilibrio se encuentre fuera del rango de estabilidad del agua o cuando el medio contiene iones que puedan sufrir óxido-reducción.

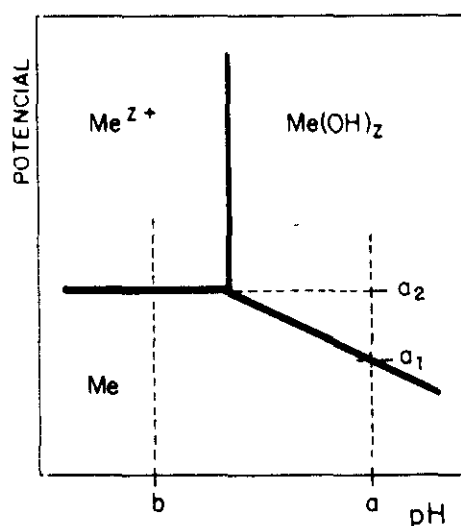
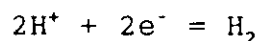


Figura 5.- Diagrama Potencial-pH para el sistema Me-H₂O. a: pH de la disolución inicial; a₁-a₂: zona pasiva; a₂: potencial al que podría iniciarse el picado; b: pH de la zona localmente acidificada.

Este mecanismo de formación de picaduras fue modificado posteriormente por Galvele y colaboradores (30) (47) (56) (62). El punto clave del mismo es que además de la existencia en la interfase metal-disolución de una acidificación localizada, ésta debe permanecer como condición necesaria para mantener el proceso de disolución.

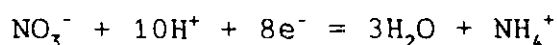
La modificación aplicada tiene en cuenta, además de las ecuaciones anteriormente consideradas [1, 2 y 3], que:

- a) fuera del rango de estabilidad del agua, se produce la reacción de desprendimiento de hidrógeno



- b) la difusión de los protones desde el interior de la picadura hacia el seno de la disolución, y

- c) en presencia de iones tales como el nitrato toma en consideración reacciones del tipo:



Galvele (47) (56), usando un modelo unidireccional de una picadura (figura 6), considerando la hidrólisis completa del metal y el transporte por difusión de todas las especies presentes en la picadura, encontró que los cambios de pH en el período inicial de la picadura son muy importantes.

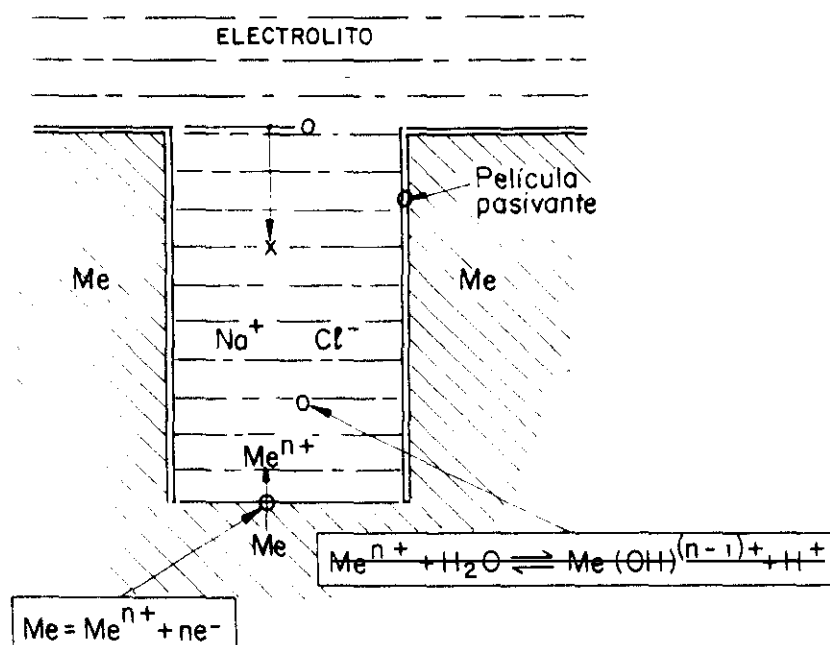


Figura 6.- Modelo de picadura unidireccional (Galvele).

De los diagramas de concentración calculados para los iones en el interior de la picadura, determina las condiciones de iniciación de la picadura, a un valor seleccionado de una concentración crítica de H^{+} , por encima del cual comienza la picadura. La acidificación crítica se asumió igual a un valor del pH, al cual la película pasivante de óxido está en equilibrio con una concentración de $10^{-6}M$ de los iones del metal.

En los casos ensayados se llega a que la acidificación crítica se alcanza para valores de $x.i$ aproximadamente igual a $10^{-6}A/cm$, siendo:

x el camino de difusión en la picadura en cm.

i la densidad de corriente en la picadura en A/cm^2

Densidades de corriente del orden de $1 A/cm^2$ y un camino de difusión de $10^{-6}cm$, serían suficientes para que en el fondo de una fisura en el óxido se alcance un nivel de acidificación tal (acidificación crítica) que impida la repasivación en el interior de dicha fisura.

Dicha teoría parece ser la más completa para la explicación del proceso de formación de picaduras, así como la influencia de determinadas condiciones sobre el potencial de inicio de la picadura.

La explicación que se da para la existencia de un potencial de repasivación (E_r) es la siguiente (47): cuando se expone el metal en una disolución, la capa de óxido pasivante sufre continuas rupturas y la densidad de corriente que circula en esas picaduras será una función del potencial del electrodo, es decir, para cada potencial la picadura en la capa de óxido tendrá un valor característico $x \cdot i$ (figura 7a), cuando el sistema alcanza el valor crítico $x \cdot i = 1$ la picadura comenzará a crecer. A partir de entonces la densidad de corriente (i) se mantendrá constante si el potencial se mantiene constante pero x crecerá con el tiempo y entonces $x \cdot i = 2$ (figura 7b). Si el potencial disminuye, la densidad de corriente decrecerá, pero la picadura continúa creciendo mientras el valor de $x \cdot i > 1$ (esto explica el por qué la picadura continúa desarrollándose a potenciales menores que el potencial de iniciación).

Finalmente la picadura dejará de crecer cuando el valor de $x \cdot i < 1$ (figura 7c) o debido a que el potencial del electrodo sea menor que E_c^* , donde E_c^* es el potencial de corrosión libre del metal en una disolución que simule la disolución ácida en el interior de la picadura.

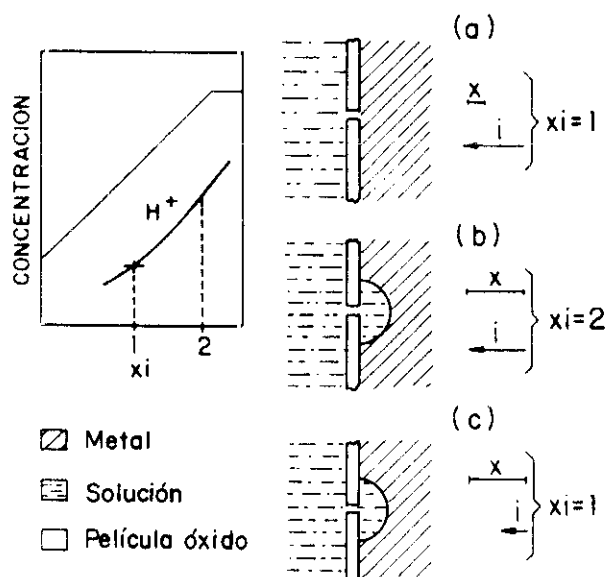


Figura 7.- Procesos que conducen a la medición de un potencial de repasivación (E_r) diferente del potencial de picaduras (E_p).

I.2.2.2 - ATAQUE EN RESQUICIO

El ataque por corrosión en resquicios es también un tipo particular de corrosión localizada. La causa de dicho ataque está relacionada con el desarrollo de una diferencia de composición de la disolución en el interior y exterior del resquicio (63), esta diferencia de composición está generalmente basada en una diferencia de la oferta de oxígeno en la zona cubierta con el resquicio, respecto a la que está en contacto libre con el electrolito. La existencia de una aireación diferencial lleva a la polarización de zonas adyacentes, obligando a la más aireada a actuar de cátodo, favoreciéndose el comportamiento anódico en la menos aireada.

Algunos autores (64) han encontrado que la corrosión en resquicio comienza a potenciales menores que los de picadura, y la iniciación se atribuye también a la acidificación localizada (30) (59) (65), por lo que ambos procesos: el de picaduras y el de corrosión en resquicios se relacionan y son tratados mediante el mismo mecanismo de propagación.

Como ya se mencionó y siguiendo el modelo de acidificación localizada propuesto por Galvele (56) para el caso de las picaduras, para que la acidificación localizada sea tal que no se produzca la repasivación se debe cumplir que $x \cdot i > 10^{-6} \text{ A/cm}$, lo que supondría una densidad de corriente de 1 A/cm^2 en el interior de la picadura. En algunos metales es posible que no se alcance ese valor de la densidad de corriente, entonces se dice que el metal no es susceptible de atacarse por picaduras. No obstante el valor crítico de $x \cdot i$ puede ser alcanzado con una densidad de corriente pequeña, cuando hay presente una trayectoria de difusión lo suficientemente larga, produciéndose entonces un ataque en resquicio.

La diferencia, entre ataque por picadura y en resquicio estará en el tamaño inicial de la trayectoria de difusión (área despasivada) y la densidad de corriente de disolución del metal.

I.2.2.3 - CONTRIBUCION DE LOS IONES SO_4^{2-} A LA CORROSION LOCALIZADA

Como se mencionó anteriormente, ciertos iones son capaces de generar corrosión localizada. En el caso del hormigón, la presencia de dichos iones despasivantes, puede provenir de las materias primas utilizadas o del medio ambiente en que se encuentre situada la estructura.

Los iones que más frecuentemente se encuentran en las inmediaciones de las armaduras son los cloruros, sulfatos y sulfuros. Sobre la acción de los cloruros como iones despasivantes, son numerosos los trabajos publicados al respecto (66 - 68), ya que la mayoría de las estructuras de hormigón deterioradas por corrosión de armaduras han estado en un medio contaminado por este anión. En el presente trabajo no se abordará éste caso, debido a que el objetivo del mismo es estudiar la acción de los iones sulfatos sobre la corrosión de las armaduras, sistema en el que se han encontrado muy pocos trabajos (91) (268) publicados y en los que no se han tenido en cuenta la cinética y mecanismo de corrosión, desconociéndose prácticamente por tanto su efecto sobre las armaduras.

En otros medios diferentes al hormigón, diversos autores (69-84) han estudiado la agresividad del anión sulfato (SO_4^{*}), indicando que éste puede tener una influencia perjudicial, en la formación de la película pasivante del metal. Incluso algunos (71 - 74), llegan a establecer una clasificación de agresividad relativa de varios aniones hacia la película pasivante, estableciendo el siguiente orden:

sulfatos > cloruros > nitratos

Ya en 1908 Heyn y Baver (75), determinaron potenciales del acero en disoluciones de dichos iones, y mostraban el mismo orden de agresividad.

La mayor aceleración de la cinética de disolución en presencia de sulfatos y cloruros, comparadas con las observadas en las disoluciones con nitratos (76), se debe a que los primeros son capaces de romper la película sobre la superficie del metal, probablemente de la forma propuesta por Hackermann y Stephens (71), encontrando además en el ión sulfato un mayor efecto de adsorción en comparación con los iones cloruros.

Algunos autores (77 - 80), trabajando con aceros inoxidables austeníticos en disoluciones conteniendo sulfato, han observado que la corrosión localizada tiene lugar en un rango de potenciales cercano a la región de disolución activa del metal, entre -325 y -100 mV (ECS).

Mitrovic (81) plantea que los datos anteriormente obtenidos, pueden sugerir que el ataque localizado en una disolución de sulfatos es diferente de lo típicamente observado en el ataque producido en el acero inoxidable por los cloruros, donde se promueve el ataque a potenciales más nobles del rango de pasividad. Pero de sus resultados concluye, que la morfología de las picaduras observadas en disoluciones con sulfatos, son similares a las asociadas con ataque de cloruros. Señala también

que la corrosión localizada del acero inoxidable es difícil de iniciar y se propaga lentamente, en las disoluciones con sulfatos.

Sin embargo, otros autores (59) (82 - 84), determinan la ocurrencia de picaduras en disoluciones con sulfatos, en un rango de potenciales comprendidos en la región de transición activa/pasiva. Siendo interpretados tales resultados, como el resultado de la competición entre la disolución y pasivación que ocurre en la superficie del metal (39).

Kodama (82), trabajando en disoluciones de borato conteniendo sulfatos ($\text{pH} = 8.5$), encontró que al aumentar la concentración de sulfatos, los potenciales de picadura se hacen menos nobles, aumentando la densidad de corriente.

Keitelman y Galvele (84), trabajando en una disolución de 0.5 M Na_2SO_4 ($\text{pH} = 10$) determinaron los potenciales de picadura e inhibición del hierro, siendo éstos de -400 mV y $+500 \text{ mV}$ (ENH) respectivamente, lo cual concuerda con el mecanismo de acidificación localizada (56), ya que al trabajar en una disolución de 0.5 M de Na_2SO_4 pero con $\text{pH} = 2.7$ (simulando la disolución en el interior de la picadura), encontraron valores de potenciales para la disolución y pasivación del hierro de -410 y $+500 \text{ mV}$ (ENH) respectivamente. Destacando que los potenciales de picado e inhibición de picadura de un metal en una disolución neutra o alcalina se determina del comportamiento anódico del mismo metal en una disolución ácida semejante a la del interior de la picadura. Siendo los potenciales de picado e inhibición del metal en una disolución, los correspondientes a los potenciales de disolución y pasivación del metal en una disolución ácida que simule la del interior de la picadura.

Estos autores (84) determinan además en un rango de potenciales de -540 a $+1200 \text{ MV}$ (ENH), tres zonas diferenciadas, cuando trabajan en la disolución de 0.5M Na_2SO_4 a $\text{pH} = 10$, las cuales son:

- I) Desde -540 a -400 mV , donde no se observa ataque por corrosión, encontrándose a -400 MV la transición de pasiva a corrosión.
- II) Desde -400 a $+500 \text{ MV}$, donde se observan ataques por picaduras, encontrándose a $+500 \text{ MV}$ la transición a la zona siguiente.

III) A potenciales mayores de +500 MV, se observa que la superficie se mantiene pasiva, pero con ataque en los bordes, o sea, se encuentra corrosión en resquicio.

Según la opinión de diversos autores (59) (85 - 87) trabajando en disoluciones que contienen sulfatos ($\text{pH} = 8$), la película que se forma sobre la superficie del hierro, es menos protectora, debido a que los iones SO_4^{2-} adsorbidos forman un sulfato de hierro hidratado que compite con la capa de óxido pasivante. Smialowska (59) mediante estudios elipsométricos encontró que en la transición activa/pasiva del hierro están presentes la película de óxido y la de sulfato.

Salvarezza y colaboradores (88) (89) proponen la existencia de dos mecanismos para el crecimiento de la capa pasiva en presencia de sulfatos, relacionándose con la doble estructura de la película pasiva y con la nucleación y crecimiento de las picaduras cuando el potencial aplicado excede al potencial de ruptura, siendo ambos mecanismos igualmente probables.

Mediante dichos mecanismos se explica, el por qué no se observan picaduras cuando el ión sulfato se encuentra presente posterior a la pasivación del acero, en contraste con lo que ocurre, cuando la película pasiva se forma en presencia de dichos iones agresivos. Esto concuerda con los resultados obtenidos por otros autores (90) (77).

Trabajos realizados (92) (96) en disoluciones que simulan la fase acuosa contenida en los poros del hormigón [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat, $\text{pH} = 12.5$], encuentran que el ión sulfato activa la corrosión del acero y que un incremento en el contenido de SO_4^{2-} lleva a un incremento en la velocidad de corrosión, sugiriendo que la presencia de sulfatos conduce a una modificación de la película pasivante original, dando lugar a una capa menos protectora.

Otros autores (93) (94), han obtenido también resultados experimentales parecidos, en condiciones de trabajo similares, sobre la agresividad del ión sulfato y en concordancia con lo obtenido por Salvarezza y colaboradores (88).

I.3 - FENOMENO DE CORROSION BAJO TENSION

La Corrosión Bajo Tensión (CBT) es una de las causas que puede afectar a la durabilidad de las armaduras en el hormigón, detectándose este tipo de fallo solamente en el hormigón pre o postensado.

La CBT es uno de los tipos de corrosión localizada con mayor impacto en las diferentes ramas de la industria (Química, Naval, Aeroespacial, Construcciones, Nuclear, etc.) debido a que los fallos que se producen tienden a ser catastróficos e imprevisibles.

Desde la aparición de los primeros casos ocurridos, hace poco más de un siglo, explosiones en calderas de vapor, se observó que las fracturas se producían cuando las piezas estaban sometidas a esfuerzos mecánicos inferiores a los necesarios para ocasionar la rotura de la pieza y que además, no siempre, iba acompañado por signos de corrosión visible.

El fenómeno de CBT se caracteriza porque en la superficie del metal donde comienza la fisuración se incuba una microgrieta que progresa en profundidad a veces sin casi pérdida de material, orientada perpendicularmente a la dirección de aplicación de la fuerza. El fenómeno lleva a la rotura sin estricción del metal, como si fuera un material frágil, produciendo finalmente un desgarró brusco, cuando la grieta ha alcanzado una profundidad crítica.

La fisura puede ser ramificada o no, aunque siempre hay una principal, pudiendo existir grietas secundarias por encima o debajo del plano de fractura. Dependiendo del sistema: aleación-medio agresivo, la trayectoria de la grieta puede ser intergranular o transgranular.

La superficie de fractura a menudo aparece quebradiza y plana, con formas características o facetas cristalinas diferentes a la superficie rugosa de una fractura dúctil.

Para que un fenómeno de Corrosión Bajo Tensión (CBT) pueda tener lugar, deben conjugarse simultáneamente varios factores: un metal o aleación capaz de sufrirlo, un nivel de tensiones adecuado y un medio ambiente agresivo específico. El estudio de la CBT para un sistema dado (metal + tensión + medio) es complejo, por la variedad de factores que intervienen, y no fue sino 100 años después de producirse los primeros casos, en que Parkins (95), mediante técnicas de tracción lenta, logra reproducir en el laboratorio, la fisuración caústica del hierro.

La aparición de un fallo por CBT en un metal, para un medio determinado, no presupone su existencia para otro medio agresivo. Son muy numerosos los sistemas susceptibles de sufrir fenómenos de fragilización, y que aún siguen apareciendo, como consecuencia de la utilización de nuevas aleaciones en condiciones cada vez más adversas y a niveles tensionales crecientes.

I.3.1 - MECANISMOS PROPUESTOS SOBRE CORROSION BAJO TENSION

Un fenómeno de fisuración por CBT, se puede subdividir en tres etapas: 1) incubación de la fisura, 2) propagación de la misma y 3) avance exclusivamente mecánico hasta la rotura.

- 1) "El Período de Incubación de la Fisura", se ha relacionado, con el desarrollo de un proceso de corrosión localizado y de una concentración, también local, de tensiones. También se le asocia con la falta de uniformidad estructural o superficial del metal, como: inclusiones, bordes de grano, muescas, marcas de mecanizado, entalladuras, etc. Las heterogeneidades en un metal, además de promover el ataque localizado, actúan de elementos concentradores de esfuerzos.

Algunos autores piensan (96) que la coincidencia entre la formación de una picadura y la iniciación de la fisura, se debe a factores electroquímicos y no a que la picadura actúe como un concentrador de tensiones.

También en ocasiones (97), se ha relacionado la iniciación de la fisura con un fenómeno de corrosión en resquicio, llevando éste a la transición del estado pasivo al activo (98).

- 2) En cuanto al mecanismo de " Propagación de la Fisura", han sido varios los modelos propuestos para tratar de explicar lo que ocurre en un sistema dado, desde que en 1919 Rosenhain y Archbutt (99) propusieron un modelo en el que suponían la existencia de un cemento amorfo a lo largo de los límites de grano (figura 8) y que cuando se le aplicaba una tensión dichos granos eran separados.

Al igual que en este modelo, en el que no se tenían en cuenta factores como la acción del medio corrosivo, el que las fisuras eran intergranulares y que los límites de grano no se unen mediante un cemento amorfo, otros muchos mecanismos han quedado descartados.

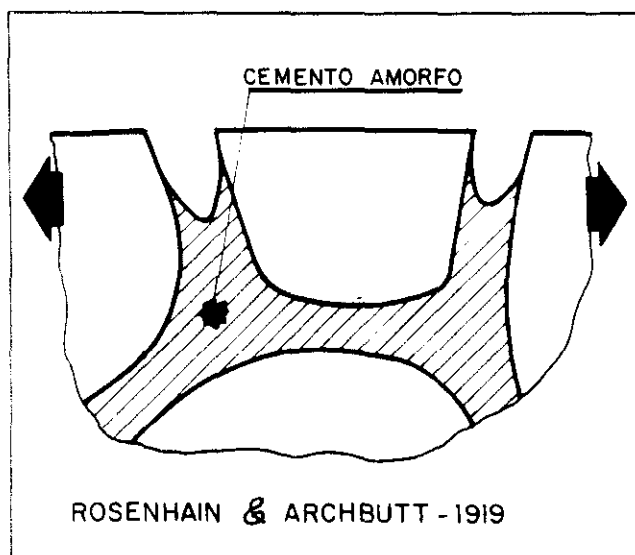


Figura 8.- Mecanismo primitivo de propagación de fisura por CBT.

Parkins (100) propuso que los sistemas metal/medio estaban comprendidos en un espectro de mecanismos, que abarcaban desde procesos controlados por disolución hasta procesos dominados por la tensión. Sin embargo, la posición relativa de un sistema dado en dicho espectro no viene dada por la influencia relativa de la tensión y corrosión, ya que puede ser alterada cambiando las condiciones tales como la composición de la disolución, temperatura, pH y la microestructura y superficie final de la aleación.

Según opinión de algunos autores (101 - 103) existen dos grupos principales en los cuales se pueden agrupar los mecanismos que en la actualidad tienen más vigencia. Un primer grupo asegura que las fisuras se propagan en forma continua, por disolución anódica en el fondo de la fisura, y un segundo grupo plantea que las fisuras se propagan en forma discontinua, lo cual supone que la disolución anódica no es suficiente y sugieren pasos intermedios de ruptura mecánica.

Los modelos de propagación de fisura por corrosión bajo tensión más aceptados según lo aparecido en las últimas publicaciones y congresos sobre el tema (Gordon Conference 1988) (104) se agrupan en:

1. Modelos de Disolución Anódica.
2. Modelos de Clivaje.
3. Movilidad superficial.
4. Fragilización por Hidrógeno.

I.3.1.1 -MODELOS DE DISOLUCION ANODICA

Estos modelos se basan en lo propuesto por Champion (105) y Logan (106), consisten esencialmente en un proceso de disolución anódica localizado intenso, que ocurre en los metales y aleaciones protegidos por una película pasivante. Donde la velocidad de propagación de la fisura (V) estará relacionada con la velocidad de disolución a través de la ley de Faraday (107).

$$V = \frac{i_a A}{ZF\rho}$$

i_a → densidad de corriente anódica.

A → peso atómico del metal o aleación.

Z → n° e⁻ asociados con el proceso de disolución.

F → constante de Faraday.

ρ → densidad del metal o aleación.

Scully (108) destaca en sus trabajos, que el fenómeno de CBT es un mecanismo controlado por disolución, que tiene lugar cuando una serie de reacciones cinéticas alcanzan lo que sería un balance crítico. Donde el valor del potencial en el fondo de la fisura controlará los procesos electroquímicos de disolución y repasivación, mientras que la tensión controlará la velocidad de deformación en el fondo de la fisura.

a. Camino activo preexistente

Fue propuesto por Dix (109) y lo define como consecuencia de una disolución preferencial a lo largo de una trayectoria continua, que usualmente son los límites de grano, dando lugar a una celda galvánica, donde las segregaciones en equilibrio y el crecimiento de los precipitados son reacciones favorecidas (100), pudiendo actuar éstos como ánodo o cátodo, causando la disolución de la matriz del metal adyacente (110). La función de la tensión, según el modelo, es abrir las paredes de la grieta, exponiendo así el metal desnudo al medio corrosivo. Este tipo de ataque da lugar a una corrosión bajo tensión intergranular. Un esquema del proceso se ilustra en la figura 9.

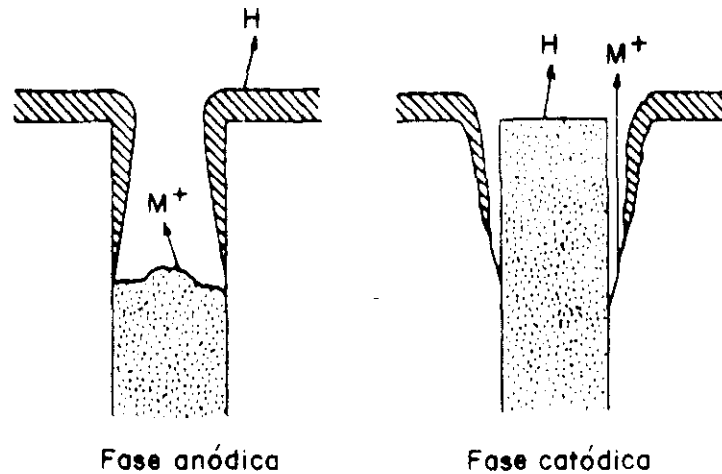


Figura 9.- Mecanismo de CBT por disolución anódica basado en la preexistencia de zonas activas.

b. Camino activo generado por deformación (disolución en bandas de deslizamiento)

Este modelo fue propuesto inicialmente por Logan (106) y Champion (105) como un mecanismo de propagación continua de la grieta. El modelo inicial fue modificado por el aporte de varios autores (107) (108) (111 - 114) , y aparece recopilado en un trabajo de Staehle (115). Se definen tres etapas a través de las cuales tiene lugar el proceso de CBT, como se aprecia en la figura 10.

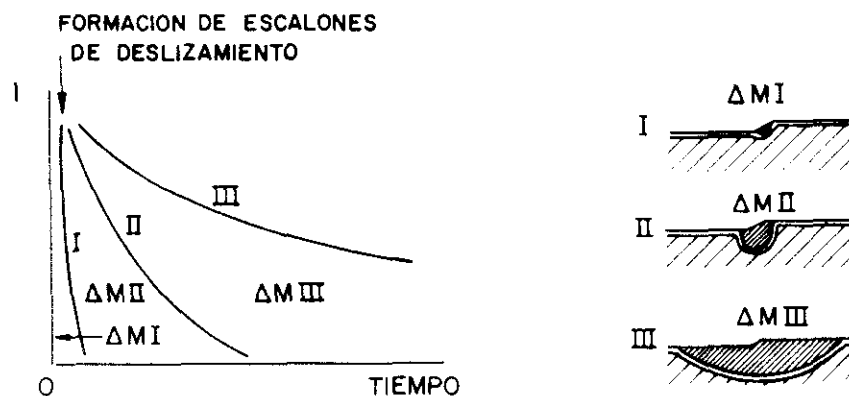


Figura 10.- Mecanismo de CBT por disolución anódica basado en la formación de escalones de deslizamiento.

El mecanismo supone que en un metal o aleación en estado pasivo, cuando está sometido a una tensión mecánica, la capa pasivante se rompe debido a la afloración de las dislocaciones en la superficie, formando escalones de deslizamiento del tipo de los representados en la figura 11. El metal desnudo queda así expuesto a la disolución, y posterior repasivación.

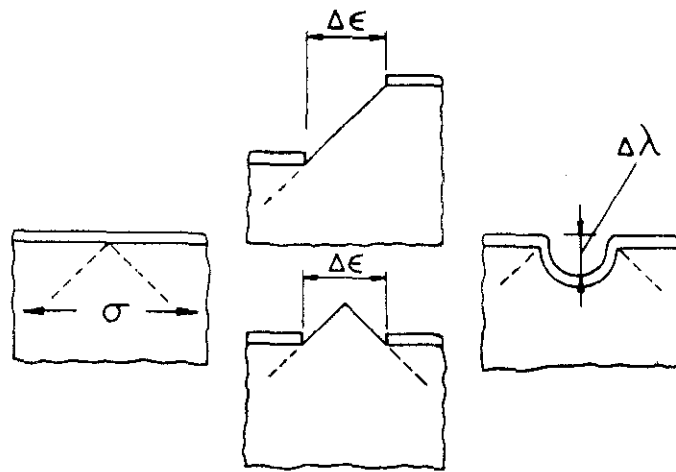


Figura 11.- Rotura de la película de óxido al deformarse el metal, lo que localiza el ataque.

Según la figura 10, la velocidad de repasivación crítica puede ser muy rápida (caso I), y no ocurre nada. Si la repasivación es muy lenta tendría lugar un ataque generalizado (caso III) y sólo a valores de velocidad de repasivación intermedia (caso II) es donde se puede dar un balance crítico con la velocidad de disolución del metal desnudo. En este caso se localiza el ataque en el fondo de la fisura, manteniéndose pasivas las paredes de la misma. La propagación de la fisura tiene lugar por procesos reiterados de: ruptura de la capa pasiva en el fondo de la misma, disolución del metal desnudo y una nueva repasivación.

c. Modelo de ruptura de la capa de óxido

Este mecanismo teórico ha sido propuesto para explicar la CBT en algunos sistemas dados (116). Según este modelo, el metal o aleación se oxida en presencia del medio agresivo y bajo la acción de la tensión posteriormente la capa de óxido gruesa y frágil se fractura, dejando a descubierto el metal desnudo, el cual se ataca y regenera una nueva película de óxido. Este modelo difiere del de disolución en escalones de deslizamiento, en que no requiere la acción de una disolución localizada para la propagación de la fisura, sino que esto ocurre a través de la película de óxido, como se representa en la figura 12.

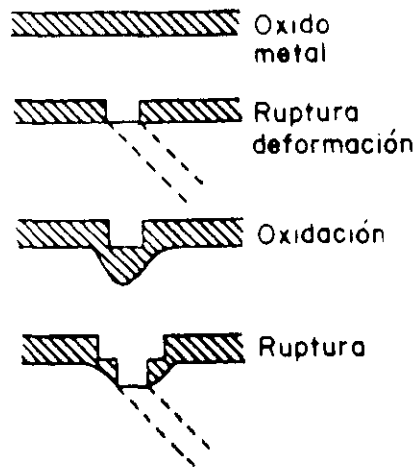


Figura 12.- Mecanismo de CBT por disolución anódica basado en el modelo de ruptura de la capa de óxido.

I.3.1.2 - MODELOS DE CLIVAJE INDUCIDO

Se basan en mecanismos de propagación frágil de la fisura y que en opinión de algunos autores (117 - 121) dan lugar solamente a la Corrosión Bajo Tensión transgranular, donde la fisura avanza de forma discontinua.

a. Mecanismos de adsorción

Según este modelo teórico (122) la fractura se produce debido a la adsorción de ciertas especies en los enlaces tensionados del fondo de la fisura, debilitando la unión mecánica. Los enlaces se rompen por lo tanto, bajo la acción de la tensión aplicada (figura 13), ocurriendo la fragilización en la superficie. El modelo supone fracturas transgranulares, en este tipo se han incluido las observadas en aceros inoxidables austeníticos (123).

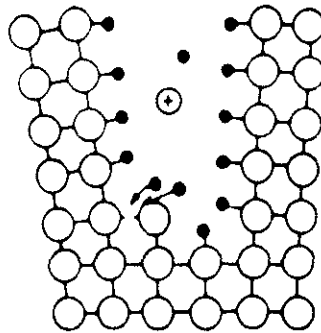


Figura 13.- Mecanismo de CBT por clivaje basado en el modelo de adsorción.

Lynch ha sugerido un modelo de adsorción de forma diferente (124), en el cual las fracturas en forma de clivaje no resultan de una fractura frágil, sino de un proceso de generación de dislocaciones en la punta de la grieta debido a la adsorción en los enlaces. El modelo considera que mientras la superficie de fractura transgranular es frágil macroscópicamente, exhibe además finos escalones de deslizamiento y unos hoyuelos poco profundos, extremadamente pequeños que son característicos de la fractura dúctil.

b. **Mecanismo disolución selectiva (dealeados)**

La disolución selectiva ocurre en disoluciones sólidas de metales o compuestos intermetálicos en los que existe una gran diferencia de reactividad entre sus componentes.

Edeleanu (117) y Forty (118), destacaron la importancia del proceso de disolución selectiva, con la propagación de la fisura en los sistemas que ellos estudiaron (Laton- α), consideraron que se forma una capa porosa de naturaleza frágil sobre la superficie del metal, que permite la formación de la fisura, ya que se limita la deformación plástica, y que posteriormente se propaga por la tensión aplicada.

Pickering y Swann (120), sugirieron que la disolución selectiva en algunos sistemas, conduce a la formación de túneles de corrosión sobre la superficie del metal y el agrietamiento resulta del desgarramiento mecánico de los ligamentos entre túneles paralelos.

Sieradzki y Newman (121) señalan en sus trabajos, que una capa fina porosa formada por disolución selectiva en puntos con dislocaciones móviles, provoca zonas de microclivaje en algunas aleaciones.

El proceso mediante el cual la película porosa nuclea microclivajes, es aún objeto de estudio y plantean que pueden ocurrir dos posibilidades:

1. La capa porosa podría sufrir desgarramientos ductiles a gran velocidad, los cuales podrían iniciar el microclivaje.
2. El comportamiento mecánico de las uniones metálicas comprendidas en la capa porosa pueden ser significativamente diferentes de los del seno del material.

c. **Mecanismo de clivaje inducido por una película**

Newman y Sieradski (125), basados en los estudios de Rice y Thomson (126) sobre la estabilidad atómica de una fisura aguda en el sólido, plantean que una película frágil de unos nm. de espesor fuertemente enlazada al metal o aleación, al sufrir una ruptura mecánica, induce una ruptura frágil, siempre y cuando la velocidad de propagación sea lo suficientemente rápida.

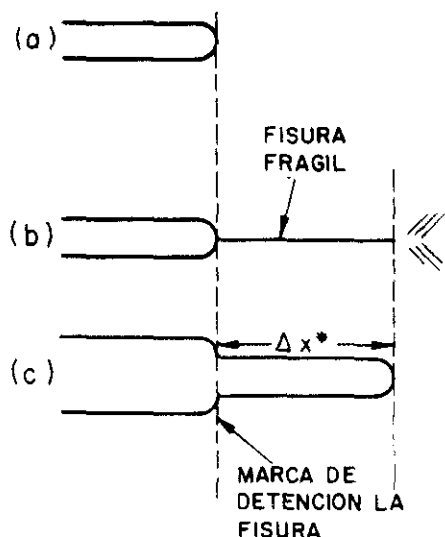


Figura 14.- Mecanismo de CBT basado en el modelo de clivaje inducido por una película.

Esta película frágil se forma de nuevo rápidamente y el proceso se repite, produciendo la fractura por clivaje del material a altas velocidades.

El proceso de clivaje inducido por una película, se representa en la figura 14.

I.3.1.3 - MOVILIDAD SUPERFICIAL

Los mecanismos expuestos han tenido como principal objetivo el poder explicar los fallos inducidos por el medio ambiente en un material tensionado, reproduciéndolo en el laboratorio y determinando los sistemas susceptibles de sufrir dicho ataque, sin embargo, ninguno es capaz de predecir nuevos casos de Corrosión Bajo Tensión. En este sentido existen datos experimentales (103) (104) que contradicen los mecanismos de disolución anódica y clivaje propuestos.

Todos los procesos por los que un metal puede relajar tensiones mecánicas mediante el desarrollo de fisuras como son: CBT, fragilización por hidrógeno, fragilización en metales líquidos y fragilización inducida por metales sólidos, desde un punto de

vista morfológico los fallos resultantes tienen una gran similitud, y según la opinión de algunos autores (127) (128) están relacionados entre sí.

Galvele (129) (130) tomando en consideración lo mencionado anteriormente propone un mecanismo de Corrosión Bajo Tensión basado en la movilidad superficial. Parte de la idea de que un proceso de fisuración es una relajación de tensiones que sufre el material, al igual que la deformación plástica y deslizamiento, limitando de esta forma el rango de trabajo donde sólo ocurrirá CBT: tensiones $<$ punto fluencia, para que no exista deformación plástica muy rápida y temperaturas $< 0.5 \times$ Temperatura absoluta de fusión del metal, para que no haya deslizamiento muy rápido.

El mecanismo parte de que los metales y aleaciones tienen una estructura cristalina con defectos, en particular las vacantes, cuya concentración depende de la temperatura y de los esfuerzos mecánicos aplicados, aumentando ésta si los esfuerzos aplicados son de tracción. Para que estos cambios ocurran es necesario que los átomos difundan a lo largo de la red cristalina, siendo la movilidad de los átomos dependiente de la temperatura y se vuelve significativamente mayor a valores de temperaturas superiores a $0.5 \times$ Temperatura absoluta de fusión.

Un esquema del modelo propuesto, se representa en la figura 15.

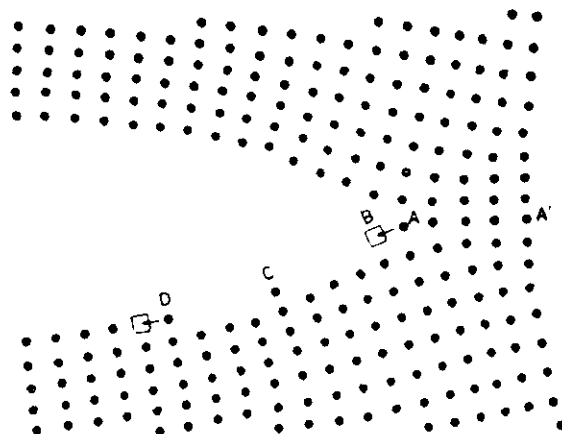


Figura 15.- Esquema del mecanismo de CBT basado en el modelo de movilidad superficial. Las tensiones que actúan en el vértice de la grieta favorecen el intercambio de A hacia B, introduciendo una vacante en el fondo de la fisura y la grieta avanza una distancia atómica.

Galvele considera los siguientes postulados para el desarrollo del modelo:

1. La fragilización por el medio ambiente ocurre siempre por debajo de $0.5xT_m$ del metal, donde la movilidad superficial predomina y depende de la temperatura y punto de fusión del metal o contaminante (si el metal se encuentra contaminado superficialmente), siendo mayor ésta mientras menor sea el punto de fusión.
2. La acción del medio ambiente consiste en producir sobre la superficie del metal un compuesto determinado. Si el punto de fusión de dicho compuesto es bajo, se produce la movilidad superficial que lleva a la fragilización por el medio ambiente.
3. Establece que la diferencia en la concentración de vacantes en el fondo de la fisura, en ausencia de tensiones (C_0) y en presencia de tensiones (C_v), es la fuerza impulsora del proceso de Corrosión Bajo Tensión (figura 16)

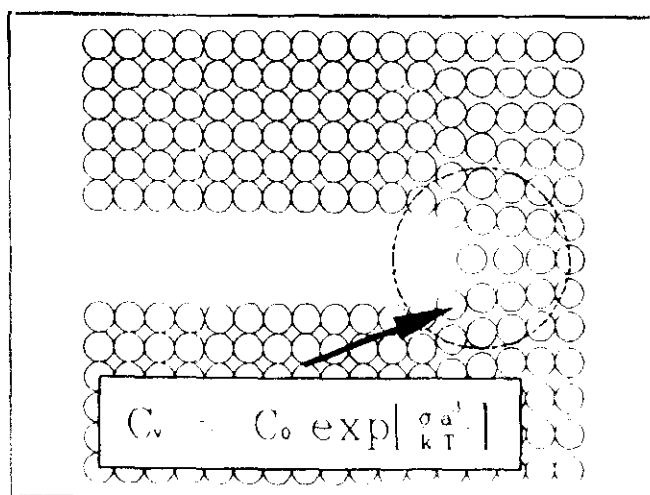


Figura 16.- Concentración de vacantes en equilibrio en el fondo de una grieta, al aplicar una tensión.

llegando a la siguiente expresión matemática para la velocidad de propagación de la fisura:

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left[\exp \frac{\sigma a^3}{KT} - 1 \right]$$

donde,

V_p → velocidad de propagación de la fisura, en m/seg.

D_s → coeficiente de difusión superficial, en m^2 /seg.

L → distancia de difusión de los adátomos o vacantes, en m.

σ → la tensión de tracción en el fondo de la fisura, en Nw/m^2

a → tamaño del átomo, en m.

K → constante de Boltzman, en J/K.

T → la temperatura, en K.

Mediante este modelo, se puede predecir la velocidad de propagación de las fisuras, a partir de los valores de la tensión aplicada (σ), del punto de fusión del contaminante superficial (ya que permite calcular el coeficiente de difusión superficial, D_s) y de la temperatura del metal (T).

Lo atractivo de este modelo es que puede explicar los fenómenos de Corrosión Bajo Tensión, fragilización por metal líquido y algunos casos de fragilización por hidrógeno. Además, mediante dicho mecanismo es posible determinar los compuestos que pueden llevar a CBT y los que pueden inhibir este fenómeno en un sistema dado.

En los casos estudiados (130 - 132), las predicciones obtenidas de la velocidad de propagación de la fisura, mediante el modelo de movilidad superficial, han sido satisfactorios con los resultados experimentales.

I.3.1.4 - FRAGILIZACION POR HIDROGENO

La fragilización por hidrógeno es conocida como el resultado de la disminución de las propiedades mecánicas de un metal o aleación, debido a la evolución de la concentración de hidrógeno dentro de la red cristalina del material.

Las fuentes de hidrógeno pueden ser numerosas, desde el hidrógeno retenido en la fundición del material, pasando por la reducción de hidruros, hasta los protones presentes en una disolución acuosa. El hidrógeno puede ser generado en un amplio rango de condiciones electroquímicas, desde la polarización catódica a las reacciones de hidrólisis localizadas bajo condiciones anódicas (133). El hidrógeno puede inducir en los materiales, fisuras bien definidas intergranulares y transgranulares, incluso en materiales de una alta ductilidad intrínseca (134).

Son varios los mecanismos propuestos para explicar este fenómeno en los sistemas estudiados (135).

a. Modelo de presión

Propuesto por Zapffe y Sims (136), los cuales consideraron el efecto del hidrógeno molecular precipitado en las vacantes u otros defectos internos de la red cristalina del metal, impidiendo su posterior difusión a través del material.

La presión desarrollada por la acumulación del hidrógeno, es adicionada a la tensión aplicada al material, fracturándose éste a una tensión aparente menor. Este modelo ha sido aplicado al estudio del agrietamiento favorecido por el hidrógeno, en sulfuro de hidrógeno gaseoso, donde la formación de la grieta por presurización supone la precipitación del hidrógeno como hidrógeno molecular en la interfase inclusión/matriz (137).

b. Modelo de decohesión

En este modelo se considera que el hidrógeno atómico se difunde hacia el interior del metal, acumulándose en la región de la red cristalina de elevada tensión triaxial (la punta de avance de la fisura), lo que produce una decohesión de los átomos (debido a la interacción electrónica producida por la acumulación de hidrógeno), y la nucleación de la grieta frágil. Estas fisuras avanzan dentro del metal más allá del área afectada por el hidrógeno y se detiene por deformación plástica. El primer modelo de decohesión fue propuesto por Troiano y colaboradores (138), los cuales plantearon que el hidrógeno atómico difundido incrementaba el espaciado interatómico de la red cristalina afectada aumentando la repulsión entre dichos átomos. Un esquema de este modelo es el de la figura 17.

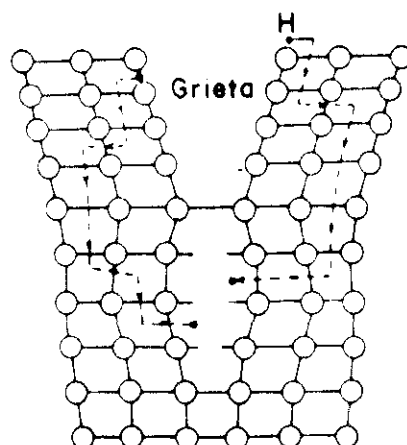


Figura 17.- Mecanismo de fragilización por H_2 basado en el modelo de decohesión.

c. Modelo de Adsorción

Este modelo fue propuesto por Petch (139) y considera que el hidrógeno atómico adsorbido en el fondo de la fisura cuando está en una concentración crítica, reduce la energía superficial de la pared atómica y como consecuencia disminuye la tensión de fractura, lo cual facilita la propagación de la fisura. Este modelo ha sido usado para explicar el crecimiento de las fisuras en aceros de alta resistencia.

Bernstein y Thompson (134) suponen que el hidrógeno se adsorbe preferencialmente sobre una interfase o límite de grano, facilitando la separación interfacial mediante el proceso anteriormente explicado.

Lynch y Ryan (140) observando la similitud entre la fisuración en presencia de hidrógeno y la debida a la fragilización por metal líquido, propusieron que el mismo mecanismo actúa en ambos casos.

Un esquema de este modelo se representa en la figura 18.

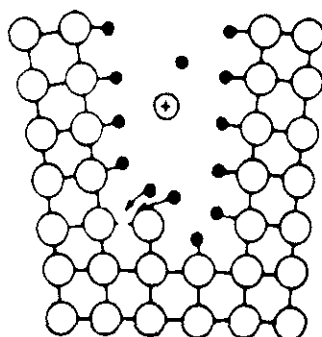


Figura 18.- Mecanismo de fragilización por H_2 basado en el modelo de adsorción.

d. **Modelo de formación de hidruros**

En este modelo, se considera que el hidrógeno difunde dentro del metal y reacciona para formar una fase rica en hidrógeno cuyas propiedades mecánicas difieren de las de la matriz. Pugh (113) sugiere la formación de una zona frágil compuesta por partículas de hidruros delante de la punta de avance de la grieta, dando lugar a una trayectoria para la fractura frágil, como la representada en la figura 19. Se piensa que de este modo ocurre la fisuración en algunas aleaciones no ferrosas, incluyendo las de titanio.

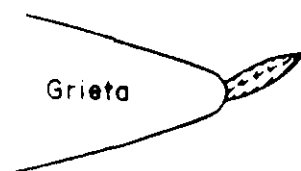


Figura 19.- Mecanismo de fragilización por H_2 basado en el modelo de formación de hidruros.

e) Según la teoría de Movilidad Superficial

De acuerdo con la teoría de movilidad superficial (104), la presencia de hidrógeno en el proceso de corrosión bajo tensión, trae como consecuencia la aceleración del proceso, o sea, un aumento de la velocidad de propagación de la fisura.

Galvele, tomando como base los estudios realizados por diversos autores, que determinan:

- 1) La existencia de una energía de interacción entre las vacancias y el hidrógeno que se difunde, que trae como consecuencia que la energía de formación de vacancia disminuya.
- 2) Que la concentración de H es preferencialmente superior en la zona más tensionada (vértice de la fisura), lo cual facilitará la formación de vacancias en la punta de avance de la grieta.

Por lo que la ecuación determinada anteriormente para el mecanismo de movilidad superficial:

$$V_p = \frac{D_s}{L} [\exp \frac{\sigma a^3}{KT} - 1]$$

se transforma en:

$$V_p = \frac{D_s}{L} [\exp \frac{\sigma a^3 + \alpha E_b}{KT} - 1]$$

cuando se tiene en consideración la energía de interacción de la vacancia, además de la tensión aplicada.

siendo: E_b energía de interacción vacancia-hidrógeno, y α una constante que va desde 0 (cuando la [H] es nula), hasta 1 (cuando las vacancias se encuentran saturadas de hidrógeno).

Según Galvele (104), el mecanismo de movilidad superficial plantea que si se tiene un sistema que se está fisurando y que hay una movilidad lenta, la presencia de hidrógeno la acelera.

I.3.2 - FENOMENO DE CBT EN ACERO PRETENSADO

Los fallos atribuidos a la Corrosión Bajo Tensión en estructuras de hormigón pre o postensadas han sido recogidas y evaluadas por la Federación Internacional del Pretensado en sus congresos (142).

Entre los fallos más típicos cabe destacar el de la cubierta del Palacio de Congresos en Berlín que tuvo lugar en 1982. Una inspección detallada de la estructura (143) puso de manifiesto defectos de proyecto, en la fase de construcción y escaso mantenimiento de la obra. Tras un análisis fractográfico de las superficies de fractura de los tendones rotos, se llegó a la conclusión de que el fallo fue debido a fragilización por hidrógeno, y que la rotura frágil de tendones en puntos singulares fué la que provocó el colapso de la estructura.

Otro ejemplo, son las roturas ocurridas en las tuberías de pretensado, siendo en este campo donde se han producido la mayor parte de los fallos por CBT en nuestro país (144) (145). En la mayoría de los casos ocurridos se detectaron problemas en las uniones, debido a defectos de proyecto, construcción y manipulación.

Las roturas de forjados pretensados en aparcamientos (146) y las detectadas en los tableros de algunos puentes (142), han sido atribuidas a la presencia de cloruros (147) más que a un problema de CBT, ya que se observa el desarrollo simultáneo de varias formas de corrosión, lo que ha dificultado el diagnóstico del problema y la observación de la fractura.

I.3.2.1 - CAUSAS DE LA CBT

Nürnberg (142) en una revisión de fallos ocurridos en estructuras pretensadas, considerando el tipo de acero utilizado normalmente, aceros trefilados, templados o revenidos, encontró que las causas de la mayor parte de las roturas, estaban asociadas con un hormigón de mala calidad y con defectos en el acero (en diseño, ejecución y mantenimiento), combinado con un medio ambiente húmedo y agresivo.

a. Tipo de acero

En la técnica del hormigón pretensado, los aceros utilizados son generalmente del tipo C-Mn, eutectoide, trefilados, que se caracterizan por su alta resistencia mecánica (1800 ~ MPa) y una mayor resistencia a la propagación de las fisuras, lo que resulta más ventajoso en

comparación con los aceros templados y revenidos (que ya han dejado de usarse). Los aceros al carbono templados y revenidos son más susceptibles a la CBT, debido a la mayor apertura e isotropía de su microestructura (148), que los trefilados, por tener una microestructura orientada con granos distorsionados y alargados en el sentido del trefilado y con estructura perlítica fina.

En el acero trefilado, un mayor tiempo de revenido, así como un buen estado superficial (sin defectos de trefilados, mordeduras, etc.) son factores que influyen en una menor sensibilidad a la CBT (149).

Sánchez Galvez y Elices (150) en un estudio sobre la influencia de las tensiones residuales en la fragilización por hidrógeno de los aceros eutectoides trefilados, destacan que la presencia de dichas tensiones residuales de tracción, aumentan la susceptibilidad de la CBT, mientras que por el contrario las tensiones residuales de compresión lo hacen más resistente.

b. Medio agresivo

Las opiniones aportadas por algunos autores (151 - 153), según los resultados obtenidos en el laboratorio en medios alcalinos conteniendo cloruros son contradictorios, ya que mientras unos atribuyen (151) (152) la rotura a la formación de picaduras y rápida propagación de la corrosión causada por los cloruros, otros (153) (154), dicen haber detectado roturas atribuidas a fallos por CBT.

Rieche (155) sugiere que estas diferencias en la actuación del cloruro, están estrechamente relacionadas con las condiciones de ensayo. McGuinn y colaboradores (156) (157) han encontrado, trabajando en medios alcalinos conteniendo cloruros, una dependencia del mecanismo de actuación de dicho ión con el pH, tal que, a pHs bajos la rotura del acero es debida a CBT, mientras que, a pHs muy alcalinos se debe al ataque localizado provocado por los cloruros.

En los ensayos de laboratorio, los medios agresivos utilizados para simular la fase acuosa del hormigón han sido diversos, teniendo en cuenta que los aceros pueden estar expuestos a diferentes condiciones como son: un hormigón carbonatado, un medio ambiente agresivo con cloruros, sulfatos, presencia de sulfuros, etc.

Se han realizado ensayos de aceros traccionados y embebidos en mortero (158), en disolución acuosa con pasta de cemento endurecida y triturada (159), en agua destilada (160), en ácido sulfúrico (161), en disolución de tiocianato amónico (162), en disoluciones carbonatadas (163), en medios alcalinos con y sin cloruros (159) (151) (164 - 167), y a pesar de que se han obtenido fracturas por CBT en algunos casos, muchos de estos medios agresivos sólo reproducen en parte la situación real de la armadura pretensada o se alejan sustancialmente, como es el ensayo con tiocianato amónico.

I.3.2.2 - MECANISMOS PROPUESTOS

Hasta el momento no existe un acuerdo en cuanto al tipo de mecanismo, así como las causas y la influencia del medio ambiente en el fallo de una estructura atribuido a CBT, puesto que en la mayoría de los casos la superficie de fractura observada contiene productos de corrosión de un proceso de disolución normal, lo cual dificulta el análisis de las fracturas.

Algunos autores (148) (168), atribuyen la causa de las fracturas por CBT del acero pretensado, fundamentalmente a un proceso de fragilización por hidrógeno, máxime cuando además se sabe, que al aumentar el contenido en carbono de un acero, aumenta su susceptibilidad a sufrir fenómenos de este tipo.

Otros como Cherry y Price (169), plantean que el hidrógeno adsorbido, solamente incide en el proceso de fractura, justo antes de alcanzar la carga máxima de rotura, y que la fisura hasta entonces se propaga esencialmente por un mecanismo de fractura dúctil.

Así, Elices (165) sugiere que aunque la etapa de propagación de la fisura puede ser debida a fragilización por hidrógeno, en la etapa de iniciación puede existir un mecanismo de disolución anódica.

Tanaka y colaboradores (170) han detectado procesos de disolución anódica en las fracturas debidas a CBT.

La gran mayoría de los ensayos realizados en laboratorio, han tratado de reproducir un tipo de fractura real. Sin embargo, a pesar de los muchos estudios realizados (152) (168), hasta el momento no se tiene una idea clara del problema. Las dificultades aparecen, al intentar simular las condiciones agresivas para una estructura pretensada en una situación donde el hormigón no está sano y el medio ambiente es húmedo y agresivo. Sin embargo no deben ser excluidos, mecanismos de fisuración combinados.

En los estudios realizados por Elices (165) (166) (156) (159), en medios alcalinos en presencia de cloruros, se definen dos regiones donde aparecen fenómenos de CBT dependientes del potencial, una a valores inferiores a -900 MV (ECS) aproximadamente, para todos los valores del pH, la cual parece estar relacionada con la difusión del hidrógeno en el acero, por no depender del pH y estar situada en la zona de inmunidad en el diagrama de Pourbaix y por debajo de la línea de desprendimiento de H_2 . La otra se sitúa a potenciales superiores a -600 MV (ECS) aproximadamente, cuando el potencial se encuentra por encima del potencial de picadura, esta región se relaciona con un proceso de disolución, sin descartar la posible influencia, además, de la fragilización por hidrógeno una vez iniciada la grieta.

En los estudios realizados por otros autores (163) (171) en medios carbonatados, también se planteó que, al menos la propagación de la fisura, podía ser debida a fenómenos de fragilización inducida por la presencia del hidrógeno y que ésta era potencial dependiente.

I.3.3 - INCIDENCIA DE LA PRESENCIA DE LOS ANIONES SULFATO, CARBONATO Y BICARBONATO, EN LOS FENOMENOS DE CBT DE ACEROS

a. Medios alcalinos conteniendo sulfatos

Como se ha mencionado en el capítulo I.2.3, el ión sulfato es capaz, en determinadas condiciones, de provocar corrosión localizada. A pesar de que dicho ión se puede encontrar en la fase acuosa del hormigón y de haberse detectado fallos de CBT en presencia de iones sulfatos (147), su estudio a nivel de laboratorio no ha sido prácticamente considerado.

Rehm y colaboradores (147) analizando el fallo ocurrido en pretensado, encontraron en los productos de corrosión de las áreas cercanas a la zona de la fractura, la presencia de cloruros y sulfatos, estando este último en mayor proporción, los cuales provenían de un aditivo añadido al agua de amasado. Al observar la superficie de fractura de los aceros rotos, se encontraron una zona inicial de la fisura, de hasta unos 0.1 mm. de profundidad, de tipo intergranular, contigua a los productos de corrosión depositados sobre la superficie del acero y una zona hacia el interior de fractura frágil debida a la fragilización inducida por el hidrógeno que se forma en las reacciones de corrosión.

De los ensayos realizados en laboratorio por estos mismos autores (147) con alambre de pretensado en disoluciones conteniendo SO_4^{2-} , Cl^- y SCN^- , concluyen que el comportamiento de los aceros es más desfavorable en los ensayos en condiciones alcalinas, respecto de los ensayos en disoluciones neutras. Encontrándose siempre la fractura en las disoluciones alcalinas, como consecuencia del comienzo de una grieta por corrosión con depósitos de productos de corrosión en sus alrededores donde la alcalinidad de la grieta se reduce, según ellos. Destacan que los fallos encontrados se producían fundamentalmente en presencia del SCN^- , y que el proceso se encontraba favorecido por la presencia de cloruros y fundamentalmente de sulfatos.

Gilchrist y Narayan (172) trabajando con alambres de acero eutectoide en diferentes medios, determinan que el sulfato provoca fracturas intergranulares a bajos pHs (2-3), y proponen que dichos fallos ocurren por un mecanismo de fragilización por hidrógeno, cuando se polariza catódicamente a potenciales inferiores de -0.5V (ECS), respecto del potencial libre de corrosión y mediante un mecanismo de disolución anódica (camino activo), cuando se polariza anódicamente a potenciales superiores a 200 mV (ECS).

Eickmeyer (164) plantea que el crecimiento de una fisura inducida por corrosión de los aceros de alta resistencia en disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} = 12,1 - 12,5$) se observa solamente cuando la concentración del ión despasivante (sulfato) excede un valor crítico, el cual depende de la intensidad de la carga mecánica aplicada.

Gouda y colaboradores (167), trabajando en un medio alcalino ($\text{pH} = 12,1$), demuestran que el proceso corrosivo se intensifica cuando el acero se encuentra tensionado en presencia de iones agresivos, como el SO_4^{2-} , respecto de un acero no tensionado.

b. Medios carbonatados

Como también se ha mencionado en el capítulo I.2.4, existen otras condiciones agresivas, como es el caso del acero embebido en un hormigón carbonatado, que contiene en su fase acuosa, entre otros, a los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- .

Numerosos han sido los estudios realizados en medios conteniendo dichos iones (173)(174)(123)(176), sobre todo a partir del fallo en servicio en tuberías de conducción en U.S.A., donde se puso de manifiesto el posible inicio de la

grieta, tanto para aceros de bajo contenido en carbono no aleados, o de baja aleación, debido a la presencia de carbonatos (173). Parkins y colaboradores (176) han demostrado que disoluciones de carbonatos y/o bicarbonatos son capaces de propiciar fenómenos de corrosión bajo tensión en tuberías de acero.

Algunos autores (173)(174)(123) han determinado la existencia de un fenómeno de corrosión bajo tensión intergranular, en aceros dulces, limitado a un rango de potenciales crítico, el cual se encuentra en la región donde subsisten una alta densidad de corriente de disolución, con una pequeña densidad de corriente de pasivación, siendo éste el rango de potenciales donde la película adherente que se forma contiene una mayor proporción de magnetita (Fe_3O_4). También encontraron que a potenciales más negativos ocurría una corrosión transgranular, relacionada con la formación de una película menos protectora con mayor contenido de FeCO_3 , y a potenciales más negativos aún, encontraron fragilización por hidrógeno, debida a la fuerte evolución de este elemento y posterior difusión en la red de átomos del acero. A potenciales menos negativos del rango crítico, no detectaron fenómenos de fisuración, lo cual está relacionado con la formación de una película de óxido de mayor valencia (Fe_2O_3). La mayor parte de los ensayos fueron hechos en disoluciones muy concentradas de CO_3^{2-} y HCO_3^- y en un rango de temperaturas entre 20 y 90°C.

Lunarska (177) trabajando con tuberías de acero de baja aleación en diferentes medios agresivos, encontró que la absorción de hidrógeno por los aceros tiene lugar tanto para una polarización catódica como anódica, y determinó que ocurre una fuerte absorción especialmente en medios carbonatados ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) en la región activa-pasiva de potenciales, concluyendo que el hidrógeno produce fragilidad en el acero cuando se trabaja en estas condiciones.

También se han realizado algunos ensayos de corrosión bajo tensión del acero pretensado en medios carbonatados. Así Gilchrist (178), realizó los ensayos en disoluciones de NaHCO_3 sin y con adición de H_2S , encontrando un fenómeno de CBT a potencial libre de corrosión en presencia de H_2S ; sin embargo en ausencia de H_2S no detectó dicho fenómeno, detectando solamente fenómeno de fragilización por hidrógeno, cuando trabajaba a potenciales inferiores a -900 mV (ECS).

Kaesche (179) trabajando con aceros de pretensado (endurecidos en frío, templados y revenidos) en diferentes medios (pH = 7 - 12,6), mediante ensayos de tracción lenta,

no encontró indicios de CBT en las disoluciones no carbonatadas ($\text{pH} = 12,6$), sin embargo encontró CBT en disoluciones parcialmente carbonatadas ($\text{pH} = 9,5$) y en ausencia de oxígeno, en un pequeño rango de potenciales para los aceros templados y revenidos. No observando en las condiciones ensayadas indicios de fragilización por hidrógeno.

Alonso y colaboradores (163)-(269), trabajando con acero de pretensado en medios carbonatados, encontraron que el acero pretensado era susceptible de sufrir fallos por corrosión bajo tensión en disoluciones de NaHCO_3 , siendo esta potencial dependiente. Determinando entonces una concentración crítica de NaHCO_3 (0.1 M) para la cual la susceptibilidad era máxima. Encontrando además, que la propagación de la fisura parecía relacionarse con un fenómeno de fragilización por hidrógeno.

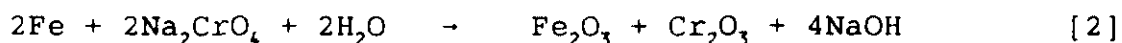
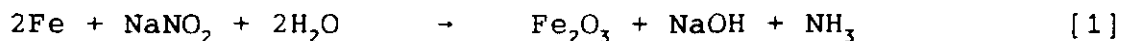
I.4 - LOS INHIBIDORES COMO METODO DE PROTECCION FRENTE A LA CORROSION DE ARMADURAS

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que se agregan al electrolito en contacto con el metal, y que por uno u otro mecanismo disminuyen la velocidad de corrosión.

Su eficacia depende:

- Del tipo de metal a proteger.
- Del medio en el que opera el metal.
- De las condiciones en las que se opera: pH, temperatura, etc.
- De la concentración a la cual se encuentre, ya que si está por debajo de la crítica puede dar lugar a un aumento de la velocidad de corrosión.

En el caso de los inhibidores anódicos del acero, el control de la reacción anódica se atribuye a la formación de una capa protectora sobre el metal, cuyo espesor aumenta en forma logarítmica y desciende a un valor muy bajo la velocidad de corrosión, el efecto de la formación de esta capa es proporcionar una elevada resistencia en el proceso de la reacción anódica. Entre los inhibidores anódicos se pueden citar, los que incluyen aniones oxidantes como cromatos y nitritos, cuyo mecanismo de actuación propuesto, en medios alcalinos y neutros, según bibliografía (180), es el siguiente:



En el primer caso el amoníaco, que es soluble, contribuye ligeramente junto con la NaOH al mantenimiento de las condiciones alcalinas. En el segundo caso el óxido crómico queda incorporado a la película en su crecimiento.

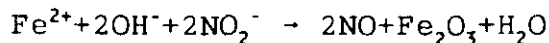
Los inhibidores de corrosión han sido utilizados en la práctica como método de protección de las armaduras, para lo que son adicionados al hormigón como aditivos, en el agua de amasado (181 - 183).

I.4.1 - EL EMPLEO DEL NO_2^- COMO INHIBIDOR DE LA CORROSION

Los nitritos (NO_2^-) son los inhibidores más estudiados en la corrosión de armaduras, ya que no alteran significativamente las propiedades físico-químicas del hormigón (resistencias mecánicas, tiempo de fraguado, etc.) (184) siempre que se añadan en proporciones inferiores al 3-4 % en peso de cemento. Como inhibidor anódico, sus propiedades han sido estudiadas ampliamente tanto en medios neutros como alcalinos (66) (186) (187).

Algunos autores (188) (189) recomiendan la utilización del $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ sobre el NaNO_2 , porque mejora la consistencia del hormigón, ya que introduce más iones calcio en el sistema, reduciendo así la acción expansiva del ión sodio.

Se han propuesto diversos mecanismos de actuación de los nitritos sobre el proceso de pasivación de la corrosión de armaduras, entre ellos destacan el propuesto por Rosemberg y Gaidis, que señalan que los nitritos reaccionan con los iones ferrosos según el siguiente proceso:



Inozentzev y Ratinov (190) proponen que los nitritos aceleran el fraguado en las primeras etapas y protegen las armaduras contra la acción corrosiva de los cloruros. Ratinov y colaboradores (191) señalan que para relaciones $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2/\text{CaCl}_2$ iguales a 1, la inhibición puede ser muy eficaz. Rosemberg y colaboradores (192) proponen que utilizando relaciones $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ iguales a 2, la corrosión provocada por los iones cloruros puede no llegar a iniciarse, cuando el hormigón se encuentra sumergido en una disolución saturada de NaCl.

J.A. González , C. Andrade y C. Alonso (187) (193) (194) encuentran que los nitritos son inhibidores efectivos contra la corrosión del acero provocada por la presencia de cloruros o la carbonatación del hormigón. Incluso cuando no se puede evitar completamente el ataque, lo reduce considerablemente alargando la vida en servicio de la estructura. Estando su efectividad en dependencia de la relación a la cantidad del Cl^- presente y de la humedad ambiental.

C. Alonso (21) determinó que una concentración alrededor de un 3% de inhibidor, en relación al peso del cemento, era suficiente para inhibir o retardar la corrosión de las armaduras en un hormigón carbonatado. Este mismo autor (37), ha encontrado que una relación $[\text{NO}_2^-] / [\text{Cl}^-] = 1$ es eficaz para retardar o eliminar el efecto perjudicial del cloruro cuando éste se adiciona en el agua de amasado, dependiendo también del tipo de cemento empleado. Ahora bien, cuando el cloruro difunde del exterior, se ha visto (38) que retarda el proceso de corrosión, pero una vez superado el límite crítico en las cercanías de la armadura estas empiezan a corroerse.

Actualmente ha surgido una fuerte controversia en cuanto al uso de inhibidores anódicos de la corrosión de armaduras, esencialmente nitritos, en la que se discute sobre el hecho de que dosis insuficiente de inhibidor, aunque disminuyan el área atacada, pueden sin embargo localizarla de forma más intensa en algunos puntos (195).

I.4.2 - EMPLEO DE INHIBIDORES EN LA CORROSION BAJO TENSION

El empleo de inhibidores para prevenir los fallos de corrosión bajo tensión ha sido poco usual, debido fundamentalmente al desconocimiento sobre la eficacia inhibidora de una sustancia determinada y/o al mecanismo de actuación de dicho compuesto.

Se ha sugerido (196), que los inhibidores frente a éste fenómeno actúan mediante uno de los mecanismo siguientes:

- a) Cambiando el balance crítico entre actividad/pasividad
- b) Actuando sobre la posible acción de una celda galvanica local
- c) Desplazando el potencial a valores no críticos
- d) Evitando la entrada de hidrógeno al metal

De la bibliografía revisada, no se ha encontrado referencias sobre el uso del nitrito (NO_2^-) como inhibidor de la corrosión bajo tensión.

Sin embargo, sí ha sido determinado el efecto inhibidor de determinados compuestos. Así, Jaberí (197) encuentra que los K_2CrO_4 y NaOOC_6H_5 reducen la velocidad de propagación de la fisura e incrementan el valor de K_{Isc} para aceros de alta resistencia en medios acuosos, actuando como inhibidores anódicos de adsorción. Parkins (196), encuentra que la adición de KAsO_2 inhibe el fenómeno de la corrosión bajo tensión en aleaciones de Latón, trabajando en agua destilada.

Todos estos autores en general consideran necesario el empleo de concentraciones de inhibidor superiores para prevenir un fallo de CBT, que las necesarias para evitar una corrosión general (198).

I.5 METODOS ELECTROQUIMICOS DE ESTUDIO DE LA CORROSION DE ARMADURAS

Uno de los principales problemas para la aplicación de las técnicas electroquímicas al estudio de la corrosión de las armaduras embebidas en hormigón, es la complejidad de éste como electrolito, ya que está contenido en una estructura rígida, con relativamente baja difusión al agua y al oxígeno, siendo su elevada resistencia eléctrica la principal dificultad, para medir directamente sobre la armadura. Estas dificultades hacen que las técnicas electroquímicas habituales no hayan tenido una gran difusión en este campo concreto de la corrosión. No fue hasta 1959, en que se comenzaron a aplicar técnicas electroquímicas en probetas de hormigón armado (199 - 201). Dando lugar a una rama de la electroquímica aplicada que ha sido estudiada posteriormente por numerosos autores (202-204). Algunas técnicas se han empezado a usar de una forma más amplia en los últimos años en laboratorio y ya se están intentando aplicar algunas de ellas directamente in situ.

Las mayores dificultades de las técnicas gravimétricas clásicas, son que al ser integrales, proporcionan una velocidad media de ataque, relativa a un cierto espacio de tiempo y necesita un gran número de probetas para conocer la evolución del proceso. Además de que para los materiales que presentan una elevada resistencia óhmica, como es el caso del hormigón, gravimétricamente se dificulta la determinación de la velocidad del ataque, mientras que electroquímicamente se puede llegar a una estimación en tiempos más cortos y reduciendo considerablemente el número de probetas a ensayar.

Al aplicar las técnicas electroquímicas se induce una perturbación al sistema, si dicha perturbación es producto de una polarización grande se puede producir una alteración irreversible del equilibrio, invalidándose la probeta para medidas posteriores, la técnica es entonces destructiva. Sin embargo otros métodos utilizan polarizaciones tan pequeñas, que el electrodo no se altera prácticamente en el proceso de medida, lo que permite obtener en una misma probeta, la evolución del proceso de corrosión con el tiempo, estas son las llamadas técnicas no destructivas.

Las técnicas más frecuentemente aplicadas al hormigón o a sistemas que lo simulan son: el Registro del Potencial de Corrosión, Curvas de Polarización, Resistencia de Polarización y Medida de Impedancia con corriente alterna. En la última década se han comenzado a aplicar otras técnicas como el registro del ruido electroquímico (205) (206), el análisis de armónicos (207), así como métodos culostáticos (208).

Se van a desarrollar aquí solamente, aquellas técnicas que se han empleado en la presente Tesis Doctoral, aunque las condiciones de su aplicación sólo se describirán en la fase experimental.

I.5.1 - REGISTRO DEL POTENCIAL DE CORROSION

Kaesche (200) fue el primero en utilizar esta técnica de medida de potenciales a lo largo del tiempo para un acero embebido en hormigón. Posteriormente Berthier (209) la aplicó para un acero sumergido en una disolución de hidróxido de calcio.

El uso de la medida del Potencial de Corrosión, como control de la misma, tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva y de fácil aplicación, no precisando para su aplicación de equipos caros y complicados. Presenta la desventaja de que sólo da una idea relativa y aproximada del proceso de corrosión que tiene lugar sobre la armadura, y no se obtiene de su registro ningún dato cuantitativo, por lo que no informa sobre la cinética del proceso que está ocurriendo.

I.5.2 - RESISTENCIA DE POLARIZACION

La resistencia de polarización, como técnica que permite la estimación de la velocidad de corrosión instantánea de un metal en un medio, fue descrita por Stern y Geary (210), pero los precursores del método en su forma actual, fueron Wagner y Traud (211). Stern y Geary lo aplicaron a la medida de la corriente

de intercambio de sistemas en equilibrio, y a la velocidad de ataque de sistemas que se corroen, y posteriormente a casos en los que una corriente límite o un fenómeno de pasivación, controlen el proceso de corrosión (212).

La estimación de la velocidad de corrosión instantánea, utilizando corriente continua, se realiza partiendo de la sencilla medida de la variación del potencial con la intensidad, en el entorno del potencial de corrosión, y a la relación de ambas se le conoce con el nombre de "Resistencia de Polarización" R_p .

$$R_p = \Delta E / \Delta I, \text{ siempre que } \Delta E \leq \pm 10-20 \text{ mV del } E_{\text{corr}}.$$

La intensidad de corrosión, se calcula a partir de la resistencia de polarización mediante la siguiente fórmula:

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \approx B \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

siendo

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)}$$

Donde B es una constante, que varía entre límites muy estrechos y según Stern Y Weisert (213) entre 0.013 y 0.052 Volt, siendo excepcionales los sistemas metal-medio que presentan valores de B, por encima o por debajo de estos límites.

En los casos en los que se hace difícil la determinación exacta del valor de la constante B, puede usarse un valor intermedio de $B = 0.026 \text{ Volt}$, de tal forma que el error cometido, estaría dentro de un factor de dos.

En los últimos años, numerosos autores han discutido las limitaciones de esta sencilla fórmula (214) (215) y han propuesto modificaciones (216) (217) que mejoran su exactitud y el cálculo o deducción de B (218) (219), la mayoría de los investigadores la usan en sus cálculos, en su expresión más simple habiéndose patentado numerosos sistemas y aparatos, que permiten la medida de la velocidad de corrosión instantánea en instalaciones industriales con electrodos específicos.

Con esta técnica, es posible conocer la velocidad instantánea en cada momento del ensayo, si se realiza la integración de las curvas resultantes, al representar los valores de intensidad de corrosión total, i_t :

$$i_t = \int_0^t I_{corr} dt$$

esta intensidad de corrosión total se puede introducir en la fórmula de Faraday y convertirla en mg/cm^2 (pérdida de peso electroquímica) y comparar con las pérdidas por gravimetría; siendo además un punto de contraste para aceptar la fiabilidad de la técnica.

Andrade (220), en 1973 aplicó por primera vez la resistencia de polarización en probetas de hormigón armado, llegando a una relación semicuantitativa entre las indicaciones de R_p y las observaciones visuales. La aplicación de esta técnica en probetas de hormigón armado tropieza con muchas dificultades, así, la elevada resistividad del medio introduce una elevada caída óhmica (R.I.) en las medidas, que exige, su evaluación indirecta o la utilización de potencióstatos que la eliminen instrumentalmente, ya que sino se pueden obtener valores sobreestimados de la R_p , porque:

$$R_p \text{ medida} = R \text{ óhmica} + R_p \text{ real}$$

y la intensidad de corrosión calculada, será más pequeña que la real.

Por otro lado, la imposibilidad práctica de medir experimentalmente en el hormigón la constante B de la fórmula de Stern, obliga a estimarla por vías indirectas.

Posteriores trabajos de Andrade y González (221), llegan a superar las dificultades aludidas, encontrando una relación cuantitativa aceptable entre las estimaciones electroquímicas y las gravimétricas. Debido a los buenos resultados obtenidos, otros autores han usado la resistencia de polarización en probetas de hormigón armado (222) (223).

Actualmente gracias a sus indicaciones, se ha podido conocer la influencia en la velocidad de corrosión de armaduras, de variables como: el tipo de cemento, su proporción en el hormigón y la acción de los cloruros (224), la influencia de la humedad relativa ambiental, los mecanismos de despasivación por carbonatación del hormigón, la corrosión del acero galvanizado (225) y se han hecho estimaciones en los errores cometidos por la técnica, cuando se aplica a bajas determinaciones de la

velocidad de corrosión (226). La Técnica también se hace aplicable a aceros en disoluciones, que simulan la fase acuosa encerrada en los poros del hormigón.

En la actualidad, es posible determinar la intensidad de corrosión de las armaduras en grandes estructuras de hormigón armado (vigas, tableros de hormigón), mediante la aplicación de la técnica de Resistencia de Polarización gracias a los trabajos de S. Feliú y colaboradores (227) (228), a través de los cuales se hacen las correcciones necesarias, teniendo en cuenta la superficie de la armadura sobre la que actúa la señal en continua que se aplica, para la determinación correcta de la intensidad de corrosión de dichas armaduras.

I.5.3 - CURVAS DE POLARIZACION

La llamada curva de polarización es la expresión gráfica de la función potencial vs. la intensidad de corriente.

El trazado de estas curvas, ampliamente usadas y conocidas, proporcionan información tanto sobre la intensidad de corrosión (método de intersección) y la morfología del proceso: corrosión generalizada o localizada.

La tendencia hacia el estado pasivo de un metal, se puede poner de manifiesto por el trazado característico de la rama anódica de las curvas de polarización de los materiales pasivables (229) (230), cualidad que hace posible, a su vez, una estimación electroquímica de la susceptibilidad a los diversos tipos de ataque localizado, que se presentan frecuentemente ligados al estado pasivo, tales como:

- Ataque por picaduras, y/o por resquicios (231).
- La corrosión intergranular, la cual ha sido estudiada más ampliamente en el caso de los aceros inoxidables austeníticos, en los cuales se ha establecido que el ataque puede ser producido debido a la segregación de solutos (Si, S ó P) (232), ó a la precipitación en los límites de grano de fases ricas en cromo, lo cual conlleva a un empobrecimiento en las regiones vecinas de ese elemento. Entre los ensayos propuestos para la determinación de la susceptibilidad a la corrosión intergranular de los inoxidables está el de Pourbaix y Vandervelden (233) que es potenciodinámico.

- La Corrosión Bajo Tensión, siendo uno de los primeros métodos propuestos para la susceptibilidad de los metales a sufrir este tipo de ataque. Parkins (234), es el autor que lo propone.

Estas técnicas de ensayo son cualitativa o semicuantitativas, ya que lo que interesa realmente es una estimación de la susceptibilidad de los materiales a sufrir tales tipos de ataque. El gran inconveniente es su carácter destructivo.

Las curvas de polarización en la corrosión de armaduras, fueron aplicadas por primera vez por Kaesche (199), Baumell y Engell (201) sobre armaduras en probetas de mortero endurecidas, con y sin diferentes adiciones de compuestos agresivos. Después ha sido una técnica muy usada tanto en probetas de hormigón armado (183) (185), como en aceros sumergidos en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturadas (235). Desde entonces, las curvas de polarización se han usado para comparar los efectos de los diferentes aditivos del hormigón (236).

I.5.3.1 - EMPLEO DEL LAS CURVAS DE POLARIZACION PARA LA DETERMINACION DEL ATAQUE LOCALIZADO (PICADURAS Y EN RESQUICIO)

Permiten estimar la susceptibilidad de los materiales metálicos a un ataque por picaduras o corrosión en resquicios, casos en los que la pérdida de peso casi no tiene validez, mientras que sí lo tiene, la presencia o ausencia de un cierto grado de susceptibilidad a estos tipos de ataques.

S. Brennert (237) (238), aportó la idea básica de la que se derivan los métodos electroquímicos de evaluación de la susceptibilidad al ataque localizado, esta idea se podría expresar como el valor del potencial de electrodo, al cual se manifiesta el ataque local.

Los potenciales críticos de corrosión por picaduras reciben diversos nombres en la bibliografía sobre el tema, Smialowska y Czachor (239) del análisis de los potenciales característicos de la corrosión por picaduras y de los resultados experimentales, concluyen la existencia de dos potenciales característicos, que denominan "potencial de nucleación de picaduras" (E_{np}) y "potencial crítico de picaduras" (E_{cp}). Donde E_{np} indica el límite por encima del cual se inicia la formación de picaduras, mientras que E_{cp} es el límite por debajo del cual, el metal permanece pasivo. Valores intermedios entre $E_{cp} < E < E_{np}$, no permiten la formación de nuevas picaduras, pero sí el desarrollo de las ya existentes.

Los métodos electroquímicos para la determinación de los potenciales característicos de picadura resumidos en el trabajo (239) son los siguientes:

1. Registro de la curva de Polarización anódica E vs. I , método potenciodinámico (figura 20a y 20b).
2. Registro de la curva de Polarización anódica, E vs. I , método Intensiodinámico (figura 20c y 20d).
3. Registro de los cambios de potencial con el tiempo, a corriente constante (figura 20g y 20h).
4. Registro de los cambios de corriente con el tiempo, a potencial constante. Existen dos formas, en dependencia del potencial característico a determinar (E_{np} o E_{cp}).
 - a) Registro de I vs. t , trabajando a diferentes potenciales constantes, usando para cada ensayo (curva) una superficie nueva. Determinándose el valor de E_{np} .

Cuando el potencial es menor que E_{np} , la densidad de corriente decrece con el tiempo y la superficie del metal se mantiene pasiva, por otro lado si el potencial es mayor que E_{np} , habrá un incremento de la densidad de corriente debido a que el metal es susceptible de sufrir ataque por picaduras (figura 20e).

- b) Registro de I vs. t , trabajando a diferentes potenciales constantes, precedido por una activación de la muestra a un potencial anódico alto ($E > E_{np}$), de forma que se propicie la nucleación de las picaduras. Determinándose el valor de E_{cp} . Cuando el potencial es menor que E_{cp} , la densidad de corriente decrece con el tiempo, pasivándose la picadura, por otro lado si el potencial es mayor que E_{cp} , la densidad de corriente se incrementa con el tiempo, ocurriendo la propagación de las picaduras existentes (figura 20f).

Smialowska y Czachor (239) determinaron que el método 4a es el que da un valor más exacto del potencial de nucleación (E_{np}), mientras que para la determinación del potencial crítico de picaduras (E_{cp}) se pueden usar los métodos 4b, 3a y 3b. La ventaja de determinar el E_{np} por este método es la precisión del valor obtenido, el único inconveniente es el tiempo que se consume, ya que para potenciales cercanos al E_{np} dicho tiempo (tiempo de inducción) puede llegar a ser muy grande.

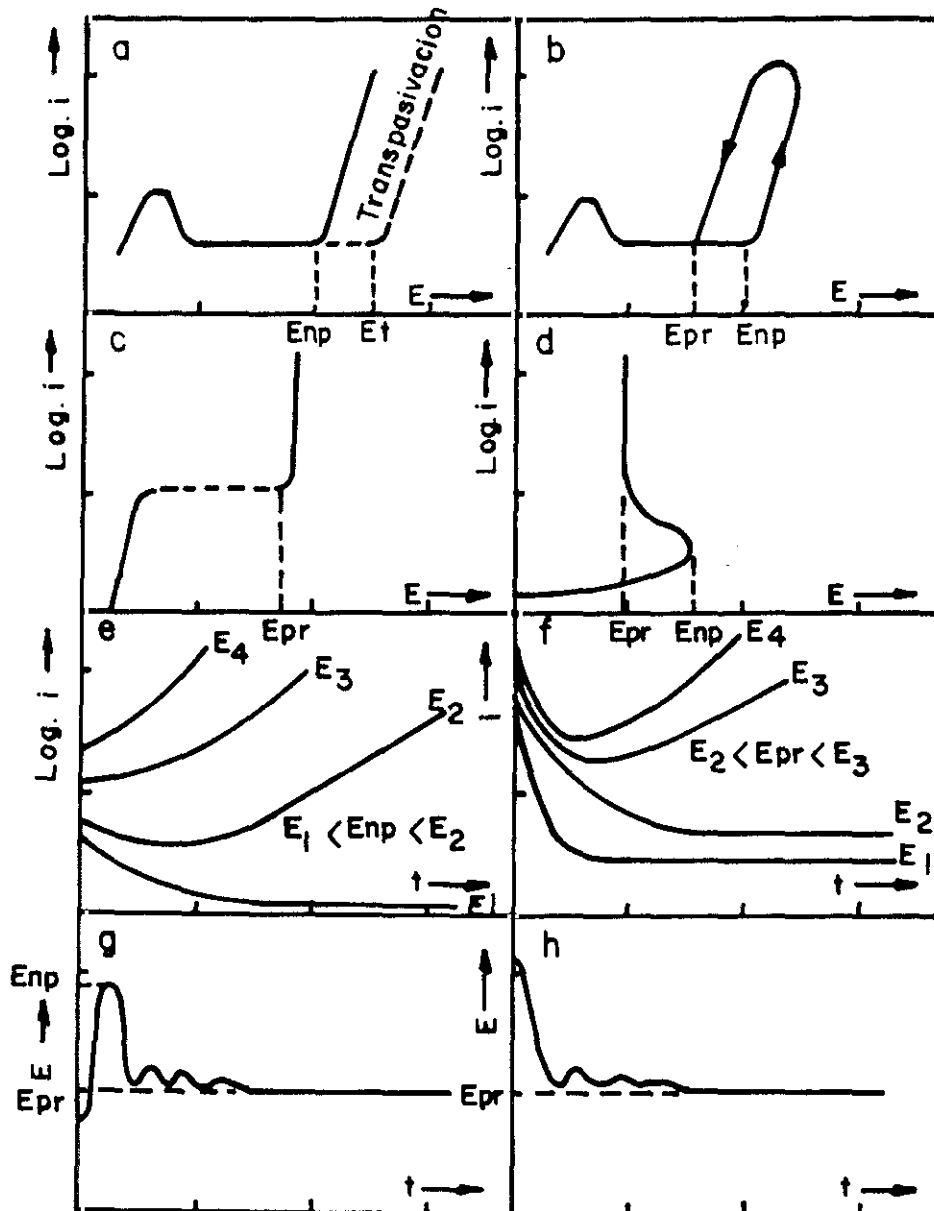


Figura 20.- Representación de los diferentes métodos utilizados para determinar los potenciales críticos de ataque por picaduras.

- (a) y (b) . Métodos potenciodinámicos. El (b) con trazado de la curva de retorno.
- (c) y (d) . Métodos Intensiostático e Intensiodinámico, respectivamente.
- (e) y (f) . Registro i vs. t a potencial constante, sin y con previa polarización a $E > E_{np}$.
- (g) y (h) . Registro del E vs. t a una densidad de corriente constante.

I.6 - METODOS DE ESTUDIO DE LA CORROSION BAJO TENSION

Son varios los métodos utilizados para determinar si un metal o aleación es susceptible o no de sufrir Corrosión Bajo Tensión en un medio ambiente específico, los cuales se pueden agrupar en Métodos Físicos y Métodos Electroquímicos.

I.6.1 - METODOS FISICOS PARA EL ESTUDIO DE LA CBT

Estos métodos parten de la idea de poder relacionar los datos que se obtienen en laboratorio con la experiencia en servicio de dichos materiales, lo cual apunta hacia la necesidad de realizar ensayos que simulen muy de cerca una situación práctica, especialmente respecto al tipo de material, el medio ambiente y la forma de aplicación de la carga. De esta forma se puede llegar a predecir el comportamiento de un metal o aleación en servicio.

Las muestras a ensayar pueden ser pulidas o pre-agrietadas, dependiendo del factor o etapa que se quiera estudiar, con esta última se acortan los períodos de ensayo y se hacen más reproducibles los resultados, ya que se elimina el proceso de iniciación de la fisura y se puede medir más fácilmente la velocidad de crecimiento de la misma.

Los métodos de ensayo teniendo en cuenta los diferentes sistemas de aplicación de la carga (240) son los siguientes:

a. Ensayos de carga constante

Estos ensayos son los más representativos de las condiciones de trabajo reales, en las que existe una carga externa aplicada. La mayor o menor susceptibilidad del metal a la CBT se mide por la relación entre la carga de rotura en el medio estudiado y la correspondiente en un medio inerte.

Son los más sencillos pero pueden dar un resultado equivocado, ya que este ensayo no distingue las etapas de iniciación y propagación de la fisura.

Cuando las probetas son lisas, el tiempo de rotura es la suma del tiempo requerido para los dos procesos.

Si para una aleación dada no se dan las condiciones necesarias para que se inicie la grieta, se obtiene un tiempo indefinido lo que no quiere decir, que dicha

aleación no sea susceptible de sufrir CBT. Aunque aplicando la mecánica de fractura y partiendo de probetas prefisuradas se puede estudiar la propagación de fisuras en un ensayo a carga constante.

b. **Ensayos de deformación total constante**

Estos ensayos son más representativos de las condiciones de servicio de piezas conformadas en frío y sometidas a tensiones residuales. Es muy útil para comparar los materiales, desde el punto de vista de su resistencia a la CBT, según sus tiempos de fallo para una tensión dada. Los problemas con este método están relacionados con la mala reproducibilidad de la tensión aplicada.

c. **Ensayos a velocidad de deformación constante**

En estos ensayos, a las muestras sometidas a esfuerzo de tracción, se les lleva a rotura mediante la aplicación de una velocidad de tracción constante. El más usado es el propuesto por Parkins, (241) en el cual la velocidad de tracción más habitual es la de 10^{-6} seg^{-1} (262). Con este método se eliminan las desventajas de los anteriores, ya que la fisura comienza a propagarse desde el primer momento en que el material comienza a deformarse y siempre se llega hasta la rotura, ya sea por un mecanismo dúctil o por CBT, siendo el tiempo de duración del ensayo menor que en los casos anteriores.

Al analizar la superficie de fractura obtenida mediante microscopía electrónica, se puede determinar el mecanismo que llevó a la fisuración del material.

Es un ensayo muy severo, capaz de detectar tendencias a CBT incluso en aleaciones poco susceptibles. El grado de susceptibilidad a la CBT se puede caracterizar mediante la comparación de parámetros tales como: el tiempo de rotura, elongación hasta rotura, reducción de área, carga máxima, área de la curva tensión-elongación; entre los obtenidos en el medio objeto de estudio y un medio inerte, ya que los fenómenos de CBT tienen una gran influencia sobre las propiedades mecánicas de los metales o aleaciones.

Sin embargo la velocidad de tracción a emplear es crítica, como se deduce de la figura 21, ya que si la velocidad de tracción que se usa es muy rápida, puede ocurrir una fractura dúctil del material antes de que tengan lugar las

reacciones de corrosión necesarias, y si es muy lenta, puede ocurrir que la velocidad de repasivación del metal sea más rápida que el tiempo de exposición del metal desnudo, dando lugar a una fractura dúctil también.

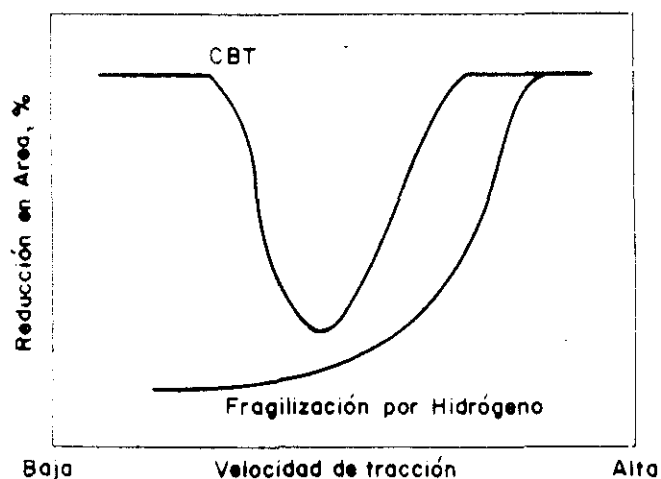


Figura 21.- Representación esquemática del efecto de la velocidad de tracción.

Velocidades de tracción rápidas ($V.T. = 10^1 \text{ sg}^{-1}$) son aplicables para el estudio de velocidades de repasivación de un metal.

I.6.2 - METODOS ELECTROQUIMICOS DE ESTUDIO DE LA CBT

Estos métodos han sido utilizados para predecir, cuando un metal o aleación es susceptible o no de sufrir CBT en un medio agresivo específico.

Como se ha señalado (242), la CBT involucra una reacción electroquímica heterogénea que consta de varias etapas. Una de las posibles es la disolución anódica, la cual en numerosos sistemas es una etapa de velocidad controlante, siendo a la vez potencial dependiente y según algunos autores requiere de una determinada intensidad a medida que la grieta crece (243). La evaluación de dicha intensidad, puede hacerse mediante técnicas electroquímicas, los métodos más usados son los siguientes:

a) Caída de corriente.

En este método se asume que la susceptibilidad a la CBT, está relacionada con la cantidad de corrosión, que ocurre después de la rotura de la capa pasiva, en la punta de la fisura y antes de que ésta se repasive de nuevo, es decir, vendrá caracterizado por la transición activa-pasiva en la superficie del metal desnudo expuesto al medio agresivo. La densidad de corriente involucrada en el proceso de disolución del metal, debería disminuir con el tiempo (244).

Cuando se han hecho estudios del transitorio de la densidad de corriente necesaria para la repasivación, se ha encontrado (245) que hay una rampa de velocidad de repasivación ($\log i / \log t = -0.5$) para lo cual ocurre CBT, sin embargo, comprobaron que esta condición electroquímica es necesaria pero no suficiente. A velocidades de repasivación altas ($\log i / \log t = -1$), usualmente existen condiciones de inmunidad. Tampoco ocurrirá CBT, a bajas velocidades de repasivación y altas densidades de corriente, debido a que son condiciones muy activas.

Este método puede ser aplicado, tanto tensionando al acero como sin tensionarlo. Cuando no se tensiona es necesario que la superficie del metal se encuentre libre de óxidos (247), y tensionando requiere el empleo de una velocidad de tracción rápida del orden de 10 seg.^{-1} , para que sea análogo a las condiciones de repasivación en el fondo de la fisura (246). En ambas situaciones es necesario conocer el rango de potenciales del sistema susceptible de sufrir CBT.

b) Polarización Potenciodinámica.

Parkins (234) (247), en sus estudios establece que a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas en sentido anódico, trazadas a velocidades de barrido rápida y lenta, se puede predecir el rango de potenciales, en el cual el metal es susceptible de fallar por Corrosión Bajo Tensión en un medio específico dado.

Esta técnica se basa fundamentalmente en la premisa de que las condiciones ambientales para que pueda ocurrir la Corrosión Bajo Tensión, corresponden a aquellas que promueven un balance crítico entre actividad y pasividad: actividad para mantener el crecimiento de la fisura y una inactividad relativa que asegure la geometría de la misma. Todo esto es partiendo de la hipótesis, que el mecanismo que controla la propagación de la fisura es por disolución, de forma tal que el vértice avance pasivándose sus costados.

Tras la comparación de las curvas de velocidad de barrido rápidas y lentas, se extraen los rangos comunes de potencial en los que puede existir riesgo de CBT, como se aprecia en la figura 22.

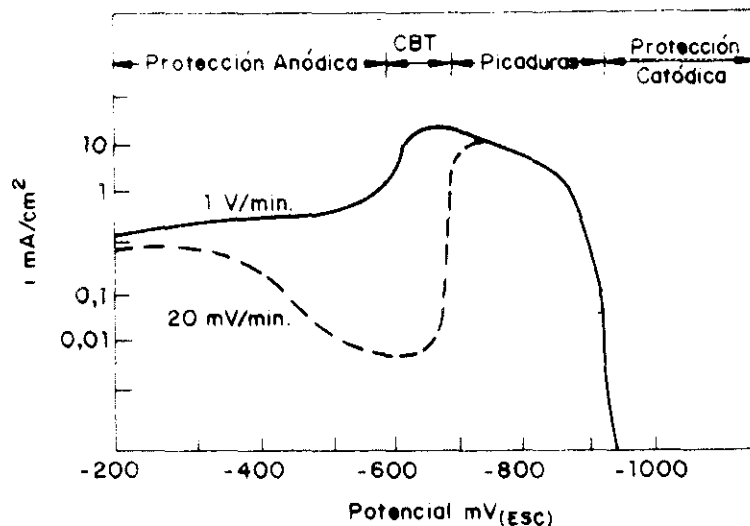


Figura 22.- Curvas de polarización donde se muestran los dominios del comportamiento dicho por las curvas.

La curva rápida indica regiones donde existe intensa actividad anódica y la curva lenta para indicar regiones de relativa inactividad.

Si las regiones existen y se cumplen en ellas una serie de condiciones según Parkins (234), sería posible definir, la susceptibilidad o no, del acero a sufrir Corrosión Bajo Tensión, en ese medio específico. Este autor considera que para estudiar la susceptibilidad, se deben realizar los siguientes pasos:

- Registro de la curva de polarización anódica a elevada velocidad de barrido (1000 mV/min).
- Si se detecta un pico anódico, repetir el ensayo a velocidad de barrido lenta (10 mV/min).
- Si la curva de polarización lenta muestra otro pico en una región diferente de potencial, verificar la relación:

$$\frac{\Delta I}{I_{lenta}}$$

donde $\Delta I = I_{rápida} (I_r) - I_{lenta} (I_l)$,

si $\Delta I/I_{lenta} > 1000$ e $I_{rápida} > 1\text{mA/cm}^2$, determinar donde la corrosión muestra una dependencia estructural.

- Si se cumple esta dependencia estructural de ataque, realizar los correspondientes ensayos de Corrosión Bajo Tensión, mediante la técnica de velocidad de deformación constante a los potenciales considerados como los de mayor riesgo.

c) Elongación de electrodo.

Este método fue propuesto por Hoar y colaboradores (248), se basa en la idea de un mecanismo de fisuración por disolución químico-mecánico. Se ha aplicado al análisis de algunos sistemas, en los que el metal era deformado potencioestáticamente bajo condiciones de velocidad de tracción intermedias (10^{-2}seg^{-1}).

Más recientemente Hoar y Galvele (249) calcularon la densidad de corriente sobre la superficie del metal desnudo durante la deformación y encontraron una buena correlación entre las velocidades de propagación calculadas y las evaluadas de ensayos de CBT mediante observaciones metalográficas.

Galvele (250) mostró que la razón entre las densidades de corriente sobre el metal desnudo y el metal estático ($A_r = i_b/i_s$) era un buen indicador de la morfología de la corrosión.

Este método supone la elección previa de la región de potenciales donde se quiere estudiar la susceptibilidad a la CBT. El registro de la densidad de corriente en estado estacionario al potencial de estudio, antes de la deformación (i_s), y la densidad de corriente cuando el metal se encuentra traccionado al 10% de elongación (i_v) permite predecir la velocidad de propagación V_p y la relación A_r mediante las siguientes ecuaciones:

$$i_y = (i_s \cdot A_s) + (i_b \cdot A_b)$$

$$V_p = i_b \frac{E_b}{Fd}$$

$$A_R = \frac{i_b}{i_s}$$

Si se determinan estos valores para varios potenciales de electrodo, se puede hacer un diagrama como se da en la figura 23, de susceptibilidad a la CBT.

El metal es susceptible en aquella región de potencial donde se cumplen las siguientes condiciones:

$$V_p > 10^{-10} \text{ m. seg}^{-1}$$

$$A_R > 10$$

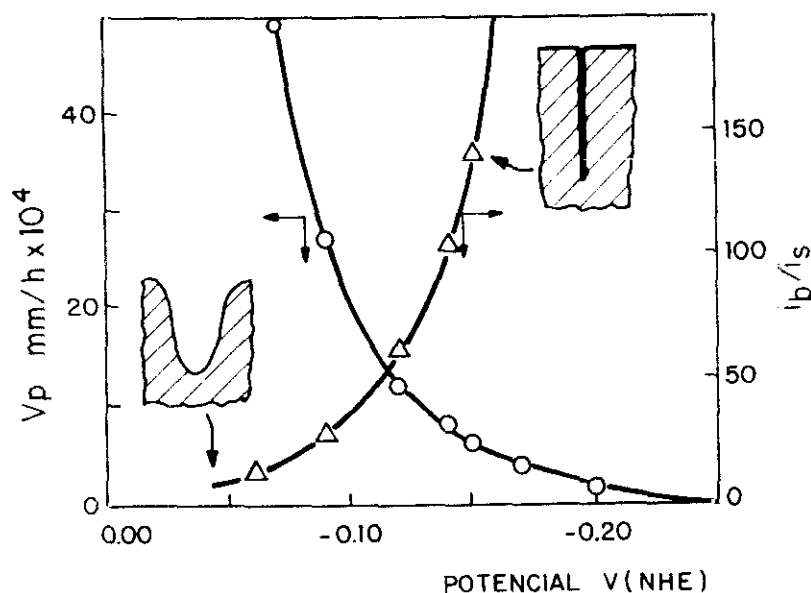


Figura 23.- Representación de la velocidad de propagación y la morfología de la fisura calculadas de los experimentos de elongación de electrodo.

La ventaja o desventaja de la utilización de uno de los métodos electroquímicos descritos anteriormente respecto de los otros, está relacionado con el sistema estudiado, siendo la limitación principal en los tres métodos expuestos la definición de la velocidad mínima de corrosión para que ocurra la CBT (245) (251).

Zakrocmski y Parkins (244) en un estudio que hicieron de estos métodos en un sistema dado, señalan que cada uno tiene méritos sobre los otros para un propósito particular. Así las curvas de **polarización potenciodinámicas** es el método más simple para determinar el rango de potenciales donde la CBT es posible, el de las medidas de **caída de corriente** da una mejor indicación del valor de la velocidad de fractura y el método de **deformación de electrodo** potencioestático define más claramente el mecanismo.

Sin embargo los tres métodos dan velocidades de propagación de la fisura del mismo orden de magnitud.

I.6.3 - DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE PROPAGACION DE LA FISURA MEDIANTE MOVILIDAD SUPERFICIAL

Este método se basa en el mecanismo propuesto por Galvele (129) (130) de movilidad superficial como la causa de la CBT. A pesar de ser un mecanismo propuesto en los últimos años y que se encuentra aún por completar según opinión del autor, ha dado respuesta satisfactoria al contrastarlo con resultados experimentales de numerosos sistemas estudiados (130 - 132).

A través del mismo se pueden predecir velocidades de propagación de la grieta (V_p), si se conoce: el valor de la tensión aplicada (σ), la temperatura del metal (T) y el punto de fusión del contaminante superficial (mediante el cual se puede calcular el coeficiente de difusión superficial, D_s), con la siguiente fórmula:

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left[\exp \frac{\sigma a^3}{KT} - 1 \right]$$

Además, es posible predecir nuevos sistemas, que puedan ser susceptibles o no de sufrir Corrosión Bajo Tensión, debido al medio ambiente.

I.6.4 - ESTUDIO DE LA PROPAGACION DE FISURAS APLICANDO LA MECANICA DE LA FRACTURA

La medida de la velocidad de propagación de fisuras y su relación con el factor de intensidad de tensiones K_I , es uno de los objetivos de la experimentación en la mecánica de la fractura.

La aplicación de la mecánica de Fractura al estudio de ciertos aspectos de la Corrosión Bajo Tensión se hace generalmente en ensayos de tipo estático: carga a deformación constante. En este sentido se han realizado experimentos de dos tipos (252), tomando siempre a K_I como variable.

El más sencillo (figura 24), consiste en aplicar una carga constante a probetas fisuradas y representar el factor de intensidad de tensiones K_I , frente al tiempo de rotura de la probeta y determinar el umbral (llamado K_{ISCC}), por debajo del cual posiblemente no se produzcan roturas por Corrosión Bajo Tensión, donde el intervalo entre K_{ISCC} y la tenacidad de fractura del material, K_{IC} , indica el rango de susceptibilidad a la Corrosión Bajo Tensión.

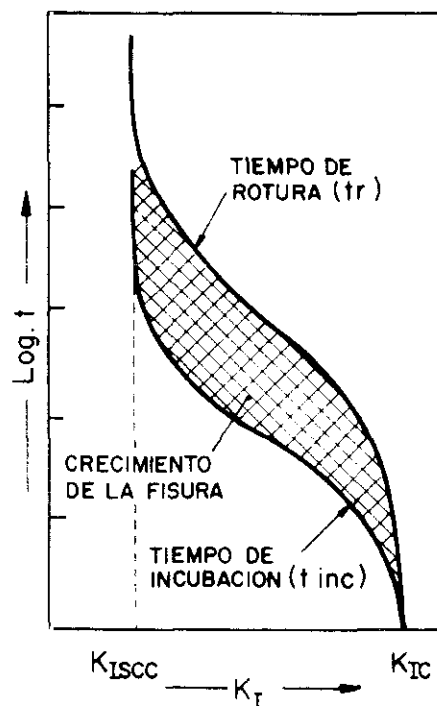


Figura 24.- Representación entre K_I y el tiempo de rotura del material por CBT.

El otro tipo de ensayo se basa en la determinación de la velocidad de propagación de la fisura da/dt , en función de K_I . Normalmente para aceros de alta resistencia, el aspecto de estas curvas es el de la figura 25 (253), donde se destacan tres regiones diferentes: en la primera, la velocidad de propagación depende mucho de K_I , en la segunda, prácticamente es independiente de K_I y representa un intervalo dentro del cual la cinética de crecimiento está controlada por un proceso químico y no por un estado tensional; y por último a valores de K_I próximos a K_{Ic} , depende otra vez fuertemente de K_I , ya que la cinética de crecimiento está controlada por factores mecánicos.

Los métodos empleados para determinar el tamaño de la fisura pueden ser (254): ópticos, de flexibilidad, o la medida directa sobre las paredes de la fisura tras provocar la fractura brusca de la probeta. Y los valores del factor de intensidad de tensiones de K_I en sólidos fisurados de geometría sencilla, se pueden calcular mediante expresiones matemáticas (252).

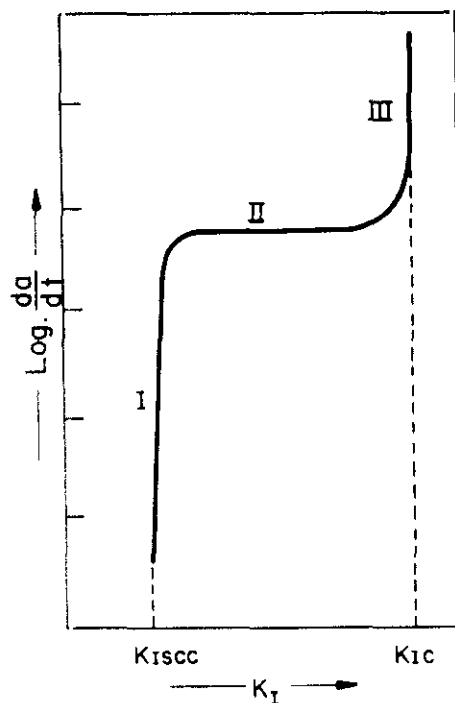


Figura 25.- Relación entre K_I y la velocidad de propagación de la fisura por CBT.

Recientemente Caballero y Elices (255) han hecho un estudio de algunos métodos para la medida de la velocidad de propagación de la fisura, en ensayos a velocidad de deformación constante en aceros para pretensado.

I.6.5- **METODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CBT EN ACERO PRETENSADO**

En los estudios de laboratorio realizados para determinar la susceptibilidad a la CBT del acero pretensado, de los métodos mencionados anteriormente, se han empleado más frecuentemente el de carga constante y el de velocidad de deformación constante (previa determinación del rango de potenciales donde es susceptible de producirse el fenómeno de CBT).

Puesto que se cree, que las roturas atribuidas en la práctica a la CBT (256), es debida al hidrógeno penetrado en el acero, como consecuencia de las reacciones de corrosión, es por lo que se ha desarrollado un método de evaluación para determinar la susceptibilidad a la CBT para el acero de pretensado, propuesto por la FIP (Federación Internacional del Pretensado) (162). Este método trata de reproducir un medio de bajo contenido en hidrógeno, para lo cual utiliza disoluciones de NH_4SCN al 20% en peso, a temperaturas de $35 \pm 1^\circ\text{C}$ de pH inicial = 4 y pH final = 7,5. Donde se aplica una carga constante al 80% de su carga de rotura, sobre una longitud de ensayo de 200 mm. Este tipo de ensayo revela claramente cualquier defecto superficial, donde la rotura es frágil y debida al hidrógeno, o sea, sirve para detectar la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno y está indicada para seleccionar el comportamiento de los aceros frente a este fenómeno.

II. OBJETIVOS

El acero de pretensado embebido en el hormigón, generalmente se encuentra protegido contra la corrosión, debido a las características físicas y químicas del propio hormigón. Sin embargo, en la práctica se han detectado fallos en servicio de elementos estructurales de hormigón pretensado, tales como la rotura de la cubierta del Palacio de Convenciones de Berlín, tuberías de hormigón pretensado, tableros de algunos puentes pretensados, etc.

Dichos fallos por lo general se encuentran asociados a hormigones de mala calidad y a la presencia de un medio agresivo. De hecho en la mayoría de los casos tras la inspección posterior a la rotura se ha puesto de manifiesto la existencia de algún agente agresivo causante de la corrosión de las armaduras.

Como es conocido, la presencia de agresivos como el cloruro en las proximidades de la armadura, es una de las causas que provocan la ruptura local de la capa pasiva, y posterior propagación en profundidad del ataque. Sin embargo, no solamente el cloruro es un agente agresivo que desencadena el proceso de corrosión, a pesar de ser el más habitual y sobre el cual se ha dedicado un especial interés, existen además otras causas, tales como son la carbonatación del recubrimiento o la presencia de iones sulfatos.

Aunque se ha intentado reproducir en el laboratorio las condiciones ambientales que conduce a este tipo de fallos, y a pesar de haber realizado ensayos en condiciones que se acercan a la realidad (empleando por ejemplo medios alcalinos saturados en hidróxido de calcio contaminado o no por cloruros, o medios carbonatados), aún no ha sido posible llegar a una comprensión de los procesos involucrados que llevan a la fractura del acero, como consecuencia de un fenómeno de fragilización.

Así pues, se ha planteado como objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral, realizar estudio sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero para pre o postensado, en medios agresivos factibles de encontrarse en una estructura de hormigón armado como son: el medio neutro (carbonatado) y el alcalino contaminado por sulfatos. Con el fin de ahondar en el proceso de fragilización y conocer los agentes causantes o que afecten al mismo.

Se pretende por tanto aportar datos al proceso de iniciación o incubación de la fragilización y a su posterior propagación. Se intentará también con el método de trabajo empleado complementar la metodología existente para predecir el riesgo de aparición de un fenómeno de fragilización.

Para conseguir estos objetivos se planteó desarrollar el trabajo en las siguientes etapas:

1^{ra}) Estudiar el comportamiento electroquímico del acero para pre o postensado en dichos medios:

- Conocer la cinética de corrosión, a partir de la estimación de la velocidad de corrosión.
- Establecimiento de las regiones de potencial, donde podría existir un cierto riesgo de fragilización, definidas a partir de ensayos potencioestáticos y potenciodinámicos.
- Análisis de la morfología del ataque

2^{da}) Posteriormente, se plantea realizar ensayos mecánicos a velocidad de tracción lenta, para determinar la influencia del medio en las características mecánicas de dicho acero, y así precisar:

- Si ocurre un fenómeno de fragilización del material, contrastar si las condiciones electroquímicas en las que se produce el fallo concuerdan con las predichas por los ensayos electroquímicos.
- La influencia que las condiciones del ensayo mecánico (velocidad de tracción aplicada) tienen sobre el fenómeno de fragilización.
- La influencia que las condiciones del medio (concentración del ión agresivo, concentración de oxígeno y convección, y la adición de un inhibidor de la corrosión $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2]$) tienen sobre dicho fenómeno.
- Los procesos que concurren en el fenómeno de fragilización del material hasta la rotura del mismo.
- La idoneidad de las técnicas empleadas para predecir el riesgo de CBT, en este tipo de aceros.

Todo el trabajo se plantea contrastando siempre los resultados de las características mecánicas de los aceros ensayados, con las observaciones realizadas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), sobre las superficies de fractura obtenidas.

Las disoluciones estudiadas, las técnicas de ensayos utilizadas y las condiciones de trabajo se esquematizan en la tabla que se incluye a continuación:

Disoluciones	pH	Condi ciones	Técnica Electroquímica			Tracción lenta	
			Rp	C. Polarización		Velocidad	
				Potenciod	Potencios	$10^{-7}/s$	$10^{-6}/s$
0.05M NaHCO_3	8.2	airea.	X	X	X	X	
0.1M NaHCO_3	8.9	airea.	X	X			
0.01M Na_2CO_3	11.1	airea.	X	X			
Ca(OH)_2 sat +0.01M K_2SO_4	12.1	airea. desai.	X	X X	X	X	
Ca(OH)_2 sat +0.025M K_2SO_4	12.2	airea. desai.	X	X X	X		
Ca(OH)_2 sat +0.05M K_2SO_4	12.4	airea. desai.	X	X X	X		
Ca(OH)_2 sat +0.1M K_2SO_4	12.8	airea. desai.	X	X X	X X	X	
Ca(OH)_2 sat +0.2M K_2SO_4	12.9	airea. desai.	X	X X	X X	X X	X
0.05M NaHCO_3 +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	6.9	airea.	X	X		X	
0.1M NaHCO_3 +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	6.9	airea.	X	X			
0.01M Na_2CO_3 +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	7.7	airea.	X	X			
Ca(OH)_2 sat +0.01M K_2SO_4 +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.0	airea. desai.		X X			
Ca(OH)_2 sat +0.025M K_2SO_4 +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.0	airea. desai.	X	X X			
Ca(OH)_2 sat +0.05M K_2SO_4 +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.3	airea. desai.	X	X X			
Ca(OH)_2 sat +0.1M K_2SO_4 +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.3	airea. desai.	X	X X	X		
Ca(OH)_2 sat +0.2M K_2SO_4 +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.8	airea. desai.	X	X X	X	X	

III. METODO EXPERIMENTAL

Los ensayos se desarrollaron en dos etapas, en una primera se hizo un estudio sobre el comportamiento electroquímico de los sistemas elegidos. En otra segunda etapa se hicieron ensayos para conocer la incidencia de dichos sistemas a un fenómeno de Corrosión Bajo Tensión (CBT).

Siempre se trabajó en disoluciones con las que se trató de reproducir la presencia de determinados iones en la fase acuosa de un hormigón.

Los materiales empleados y el método experimental seguido para cada proceso se detallan a continuación:

III.1. MATERIALES

III.1.1. AGUA

En la preparación de las disoluciones utilizadas, tanto en los ensayos empleando Técnicas Electroquímicas como en los de CBT, se utilizó agua destilada exenta de CO_2 . Para ello se mantuvo el agua a ebullición durante media hora aproximadamente, se introdujo aún caliente en un recipiente cerrado y se procedió a un enfriamiento lento.

III.1.2. ACEROS

Para los ensayos se empleó un acero liso de pretensado de 7 mm. de diámetro, estirado y endurecido por trabajado en frío. Este tipo de acero, está clasificado según norma UNE 36-095-85 (257) como AH 1670. Las características mecánicas de dicho acero se presentan en la tabla I.

Tabla I

Límite elástico 0.2 % (MPa)	Tensión Rotura (MPa)	Alargamiento bajo carga máxima (%)	Reducción Area (%)
1548	1738	5.5	33.7

Su composición química es la de la tabla II

Tabla II

Carbono (%)	Manganeso (%)	Silicio (%)	Fósforo (%)	Azufre (%)
0.82	0.76	0.28	< 0.02	0.008

III.1.3. PRODUCTOS QUIMICOS

Los compuestos químicos empleados, fueron del tipo reactivo para análisis, con los porcentajes siguientes de pureza:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (99%), K_2SO_4 (99%) y NaHCO_3 (99.5%)

Se usó como aditivo inhibidor de la corrosión un producto llamado DAREX, con una riqueza del 30-32% en peso de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$.

III.1.4. DISOLUCIONES ENSAYADAS

Los sistemas estudiados en los ensayos electroquímicos realizados se pueden dividir en tres grupos:

En un primer grupo, se trabajó con disoluciones de NaHCO_3 (0.05 y 0.1 M) y Na_2CO_3 (0.01 M).

En un segundo grupo se prepararon disoluciones saturadas en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para ello se adicionaron 2 g. de este compuesto que garantizaba la saturación de las mismas, con el objetivo de reproducir la fase líquida contenida en los poros del hormigón. A estas disoluciones se les adicionaron cantidades variables de K_2SO_4 : 0.01, 0.025, 0.05, 0.1 y 0.2 M.

Y por último un tercer grupo en el cual se trabajó con disoluciones de los dos grupos anteriormente descritos (medio carbonatado y medio alcalino conteniendo sulfatos), pero con una adición de 0.05 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para estudiar su efecto inhibitor.

Las disoluciones fueron estudiadas en condiciones aireadas en todos los casos y desaireadas sólo en algunos que se detallará más adelante.

Las condiciones aireadas corresponden a la concentración propia del oxígeno capaz de disolverse en el agua a la presión atmosférica normal. En esta ocasión no se burbujea aire durante los ensayos, tanto en los electroquímicos como en los de tracción, por lo que estos se hicieron sin considerar el efecto de la convección.

Las desaireadas se prepararon mediante burbujeo de nitrógeno a flujo constante a través de la disolución, durante un tiempo de unos 30 minutos antes de comenzar el ensayo. En algunos de los ensayos electroquímicos en los que se aplicó desaireación se cortó el flujo de N_2 antes de realizarlos evitando así el efecto de la convección, sin embargo en los ensayos mecánicos y otros electroquímicos se mantuvo el flujo de N_2 , no sólo para mantener el nivel de desaireación sino además para considerar el efecto de la convección.

III.1.5. MEDIDAS DE PH

Las medidas del pH de las disoluciones preparadas, así como el control del mismo durante los ensayos, se realizaron mediante un electrodo combinado con rango de linealidad entre 0 y 14, conectado a un microprocesador digital marca ORION.

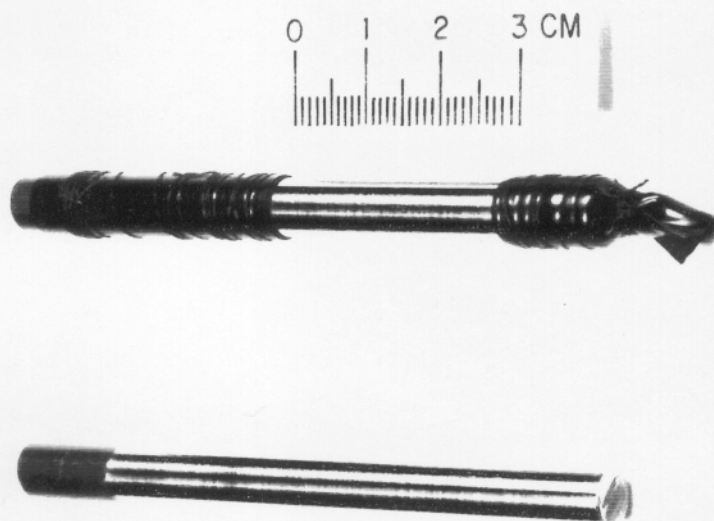
III.2. METODO EXPERIMENTAL PARA LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

III.2.1. PREPARACION DE LOS ACEROS

Los aceros se pulieron previamente con papel de esmeril hasta un tamaño de grano 6/0 para conseguir una superficie lo más homogénea posible, posteriormente se limpiaron con acetona.

Con el fin de evitar los fenómenos de aireación diferencial se aisló con cinta eléctrica la interfase disolución-acero-aire, así como también el extremo inferior del redondo, para evitar ataques preferentes en las aristas de corte.

Un aspecto de los redondos con y sin cinta aislante se aprecia en la fotografía 1.



Fotografía 1.- Redondos de acero para pretensado
usados como electrodos de trabajo.

III.2.2. TIPO DE CELULA DE CORROSION

El tipo de célula de corrosión utilizado fue como el que se presenta en la fotografía 2.

Los recipientes eran de polietileno, con una capacidad de 250 c.c. Sobre las disoluciones se extendió una capa de parafina líquida, para evitar la carbonatación de las mismas. Las que se sometieron a un proceso de desaireación, no fueron cubiertas con la capa de parafina, ya que el propio burbujeo de N_2 evita la carbonatación de la disolución.

III.2.3. MEDIOS DE CONSERVACION

Las disoluciones fueron mantenidas en un baño termostatzado, a una temperatura de $25 \pm 1^\circ C$, durante el tiempo estimado para cada tipo de ensayo.

III.2.4. TECNICAS ELECTROQUIMICAS EMPLEADAS PARA LA EVALUACION DE LA CORROSION

- Medidas del potencial de corrosión

Se midió en todos los sistemas ensayados, empleando como referencia el electrodo saturado de calomelanos (ECS).

En algunos casos se hicieron registros continuos del potencial libre de corrosión (E_{corr}) a lo largo del ensayo. Para ello se acopló el electrodo de referencia (ECS) y el electrodo de trabajo a un milivoltímetro y a un registrador en continuo, modelo WX4403 marca Watanabe.

Se aplicó a todos los sistemas ensayados en presencia de oxígeno pero sin agitación durante el ensayo.



Fotografía 2.- Célula de corrosión utilizada para los ensayos electroquímicos.

- **Método basado en la Resistencia de Polarización y cálculo de las pérdidas electroquímicas**

Esta técnica se aplicó exclusivamente a sistemas en condiciones aireadas, tampoco se aplicó ningún otro tipo de convección.

Las medidas de resistencia de Polarización se realizaron con un Potenciostato marca AMEL modelo 551 (fotografía 3) con eliminación instrumental de la caída óhmica (R.I.) por realimentación positiva entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El Potenciostato estaba conectado a un generador de funciones, marca AMEL modelo 567 y todo a su vez acoplado a un ordenador KONTRON PSI 80D.

La R_p se determinó potenciodinámicamente a 10 mV/min, trazando el tramo recto de la curva de polarización alrededor del E_{corr} (previamente medido). Se impuso una polarización (ΔE) de ± 10 mV respecto del E_{corr} y se registró la respuesta en intensidad correspondiente ΔI .

La intensidad de corrosión (I_{corr}) en $\mu A/cm^2$ fue evaluada mediante la aplicación de la ya mencionada fórmula de Stern y Geary (210).

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Como valor de $B = b_a \times b_c / 2,3 (b_a + b_c)$ se eligió para la corrosión del metal en estado activo 0.026 V y para el acero en estado pasivo se eligió 0.052 V.

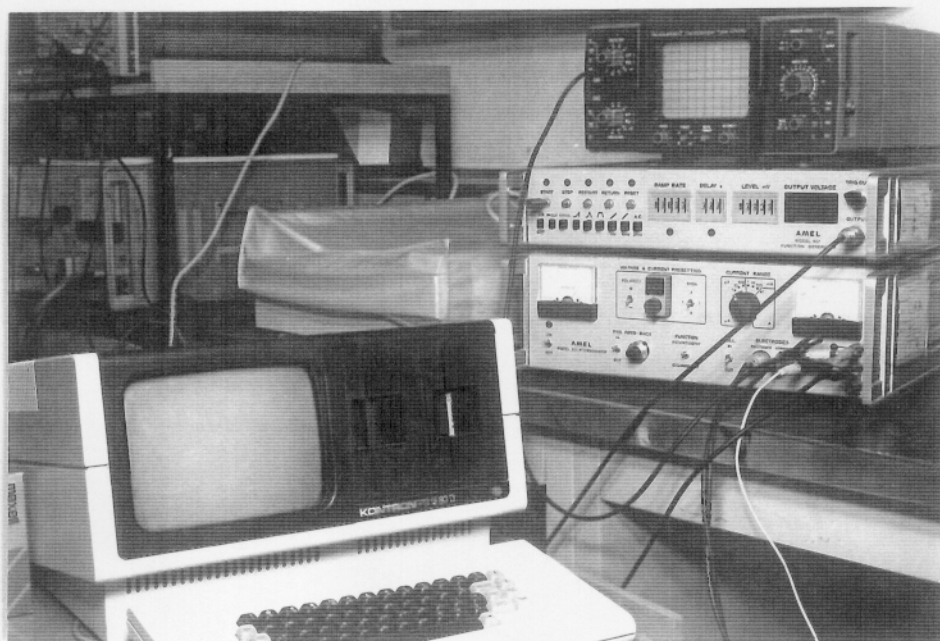
La frontera entre 0.1 y 0.2 $\mu A/cm^2$, que se marca en las figuras I_{corr} vs. tiempo, pretende diferenciar entre corrosión despreciable y significativa del acero.

Esta delimitación es el resultado de ensayos anteriores (19), donde se ha podido comprobar que $I_{corr} < 0.1 \mu A/cm^2$ indican cinéticas de corrosión no significativas en términos de vida útil de las estructuras.

La pérdida de peso experimentada por el acero según los resultados electroquímicos se obtienen, mediante la integración de la curva I_{corr} vs tiempo. Para transformar el área medida a pérdida de peso se utiliza la fórmula:

$$\Delta P \text{ Electroquímico (mg)} = 0.025 \int_0^t I_{corr} dt$$

Cuya deducción está basada en la ley de Faraday.



Fotografía 3.- Equipo utilizado para la realización de las medidas de Resistencia de Polarización.

- Curvas de Polarización

Con el fin de determinar el comportamiento anódico del acero para pretensado ensayado, en los medios agresivos descritos, se procedió al trazado de curvas de polarización en todos los sistemas estudiados.

a) Curvas potenciodinámicas

Para la realización de estos ensayos, se utilizó un potencioestado AMEL modelo 551, un generador de funciones AMEL modelo 567 y un registrador X-Y Hewlett-Packard.

El trazado de las curvas potenciodinámicas, se hizo desde -900 mV a dos velocidades de barrido diferentes:

- A 1000 mV/min hasta el desprendimiento de oxígeno.
- A 10 mV/min hasta el desprendimiento de oxígeno.

En todos los casos se trabajó siempre sobre una superficie limpia de 1 cm², prepolarizando previamente a -900 mV durante media hora, trazándose primero la curva a 1000 mV/min de ida y sobre otra superficie limpia la curva a 10 mV/min de ida también.

Para los ensayos realizados en disoluciones preparadas con Ca(OH)₂ sat. y diferentes concentraciones de K₂SO₄, se trabajó en condiciones aireadas y desaireadas. Para los realizados en las disoluciones de NaHCO₃ y NaCO₃, sólo en condiciones aireadas. Para los ensayos realizados en medios con nitrito, se trabajó en condiciones aireadas en el carbonatado, y en el alcalino con sulfato en condiciones aireadas y desaireadas. En todos los casos los ensayos se hicieron sin que existiera convección.

b) **Curvas potencioestáticas**

En los diferentes medios estudiados, se realizaron ensayos potencioestáticos con el fin de determinar el rango de potenciales en los que tenía lugar un tipo u otro de ataque: localizado, resquicios o picaduras, del acero. Así como para determinar, si existen, regiones de potencial donde haya una transición activa-pasiva (cambios bruscos en la densidad de corriente registrada en las condiciones estacionarias).

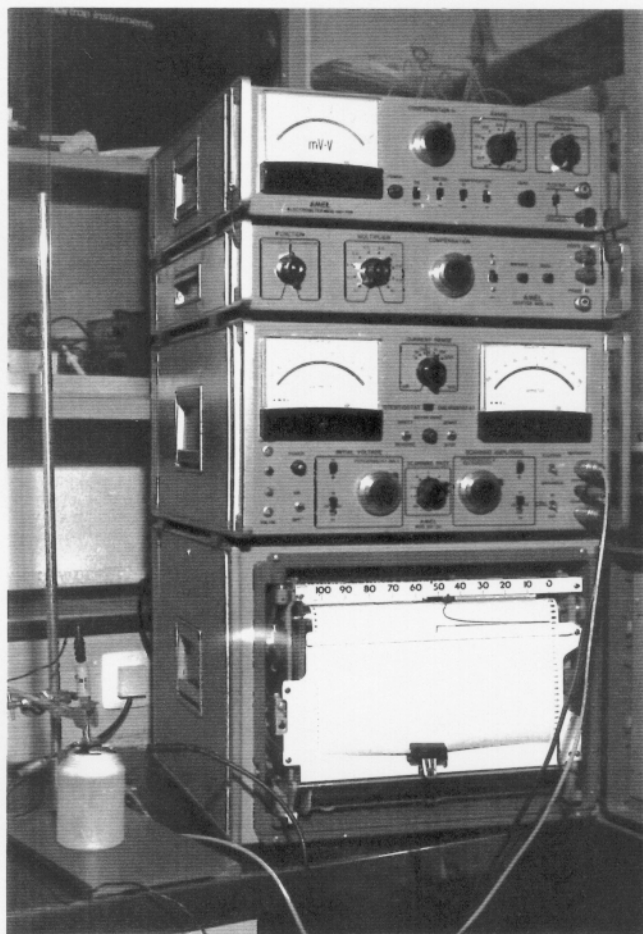
Los registros de la I (mA/cm^2) vs. tiempo se hicieron, utilizando para cada potencial de ensayo un acero nuevo y limpio según procedimiento descrito anteriormente, preplazando previamente a -900 mV durante media hora.

Obteniéndose para cada disolución preparada diferentes curvas de I (mA/cm^2) vs. tiempo, mediante las cuales se puede determinar el potencial de ruptura de la capa pasiva y las regiones de transición.

Todas las disoluciones preparadas para cada uno de los medios estudiados (carbonatado, alcalino con sulfatos y con adición de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) fueron ensayadas en condiciones aireadas, sin burbujeo continuo de aire.

Además se ensayaron las de 0.1 y 0.2 M K_2SO_4 del medio alcalino conteniendo sulfato, en condiciones desaireadas, con burbujeo continuo de N_2 .

Se utilizó para los ensayos un potencioestato AMEL modelo 551/SU y un registrador LEEDS NORTHROP SPEEDO MAX W. Un esquema de los equipos y del montaje del ensayo se presenta en la fotografía 4.



Fotografía 4.- Equipo utilizado para la realización de las curvas potenciosáticas.

III.2.5. PERDIDAS DE PESO GRAVIMETRICAS

Las estimaciones electroquímicas de pérdida de peso de los aceros ensayados, fueron contrastadas con las determinaciones gravimétricas realizadas en los redondos, calculada esta última por diferencia de pesada al principio y al final del ensayo.

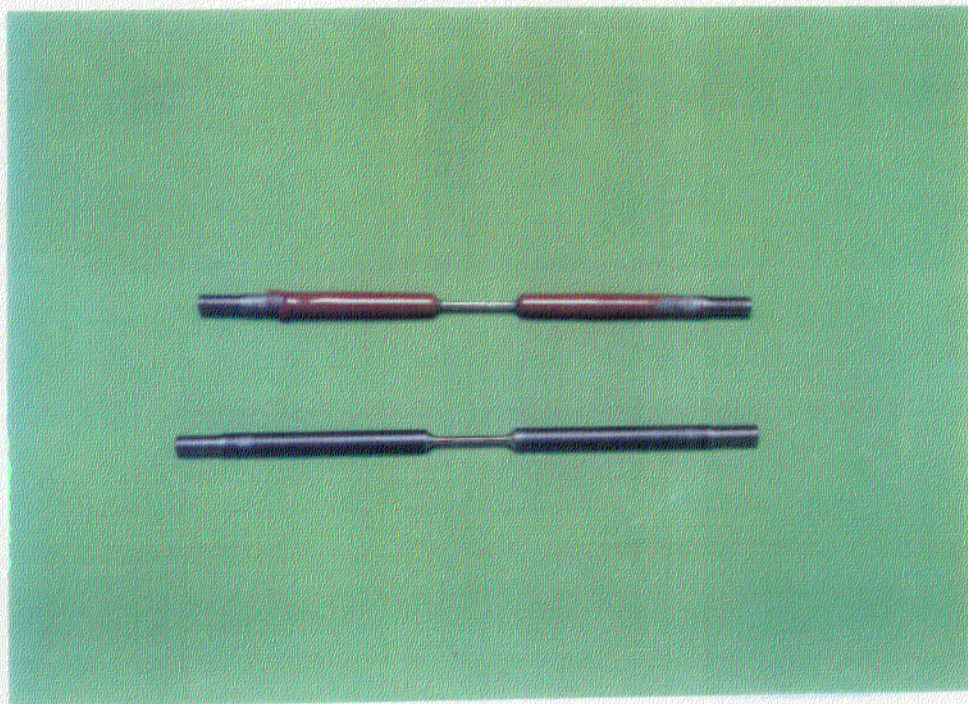
Después de finalizados los ensayos de la determinación de la R_p , los aceros se sacaron de la disolución y se sumergieron para decaparlos en una disolución de HCl 1:1 con 1 gr/l de hexametilentetramina durante unos 5 minutos, posteriormente se lavaron con agua, eliminando con un cepillo de cerda de plástico los restos de productos de corrosión. Los restos de cinta aislante se eliminaron con acetona y finalmente, se secaron y pesaron.

III.3. ENSAYOS DE CORROSION BAJO TENSION

III.3.1. PREPARACION DE LOS ACEROS

Las muestras de acero fueron mecanizadas paralelamente a la dirección de estiramiento, de acuerdo a las dimensiones que se dan en la figura 26. La zona del acero a ensayar expuesta a la disolución, se pulió previamente con papel de esmeril hasta un tamaño de grano 6/0, alternando la dirección del pulido de un tamaño de grano a otro y eliminando los restos de grasa con acetona.

La zona del acero no considerada en el ensayo de tracción y que estaba sumergida en el medio agresivo objeto de estudio, se recubrió con una resina epoxy (Epoxal), para aislar y evitar el ataque en toda la muestra, sobre todo ataques preferenciales en la interfase: disolución-aire-acero. En la fotografía 5 se presenta la muestra de acero ensayado sin y con recubrimiento de resina epoxy.



Fotografía 5.- Aspecto de los aceros utilizados (sin y con recubrimiento) en los ensayos a tracción lenta.

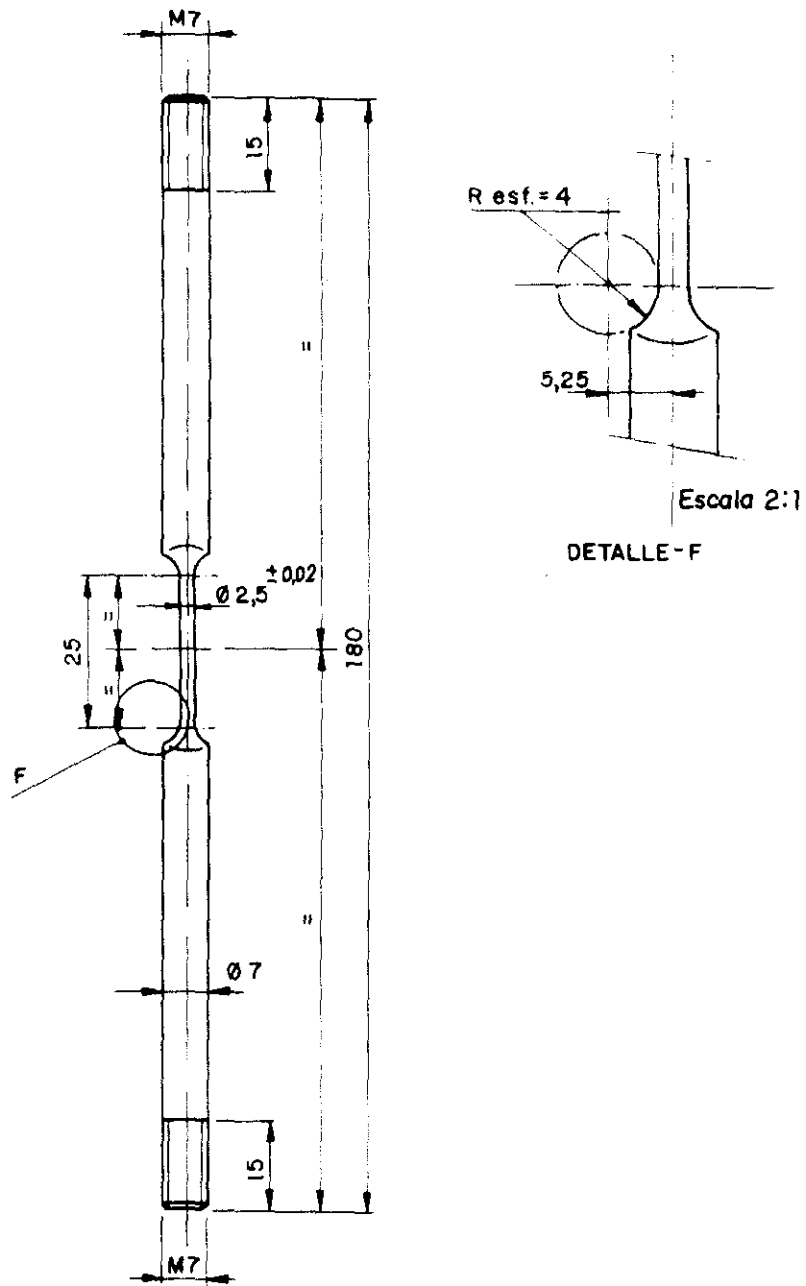


Figura 26.- Esquema de las dimensiones del acero utilizado en los ensayos de tracción lenta.

III.3.2. TIPO DE CELULA PARA ENSAYOS DE CBT

El tipo de célula de corrosión utilizado para los ensayos de CBT fué como el esquema presentado en la figura 27.

La célula está fabricada con material acrílico, siendo su capacidad de 500 c.c. aproximadamente, con orificios en la tapa superior (para el montaje de los electrodos) y uno en el extremo inferior de la celda para pasar a su través el acero a ensayar y su posterior acoplamiento a la máquina de tracción lenta.

Se utilizó como contraelectrodo un electrodo de platino plano (1 cm² área) y como referencia un electrodo saturado de calomelanos, el cual se mantuvo fuera del contacto directo de la disolución a ensayar para evitar contaminación en cloruros de la misma. El contacto se hacía por unión líquida mediante un capilar. Ambos electrodos conjuntamente con el electrodo de trabajo estaban conectados a su vez a un potencióstato acoplado con un registrador, para así poder trabajar al potencial deseado y registrar la variación de la intensidad de corriente en el transcurso del tiempo de ensayo.

Un ejemplo del montaje y las conexiones en la máquina de tracción lenta se presenta en la fotografía 6.

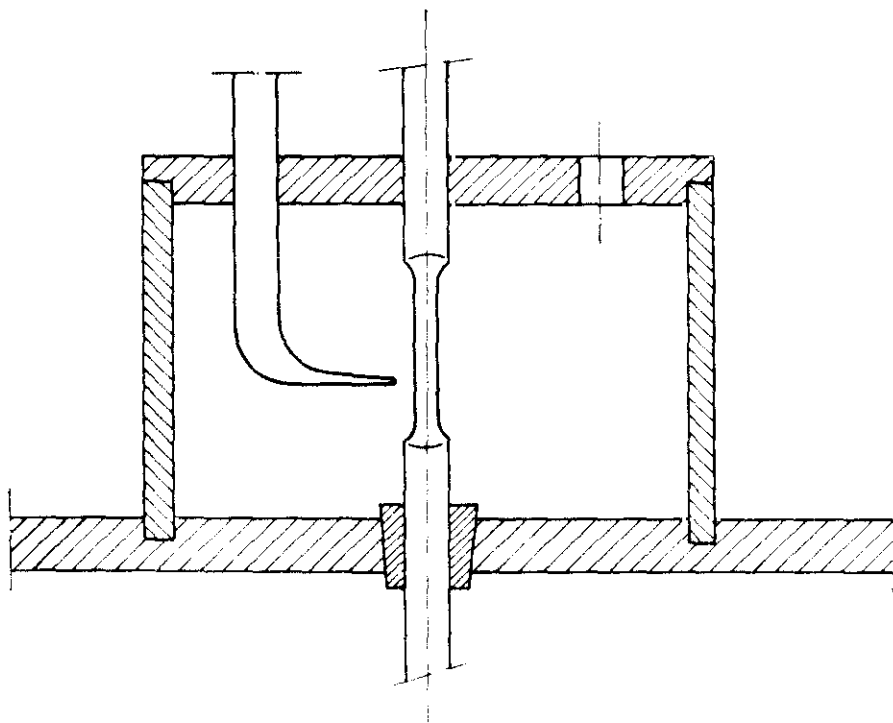
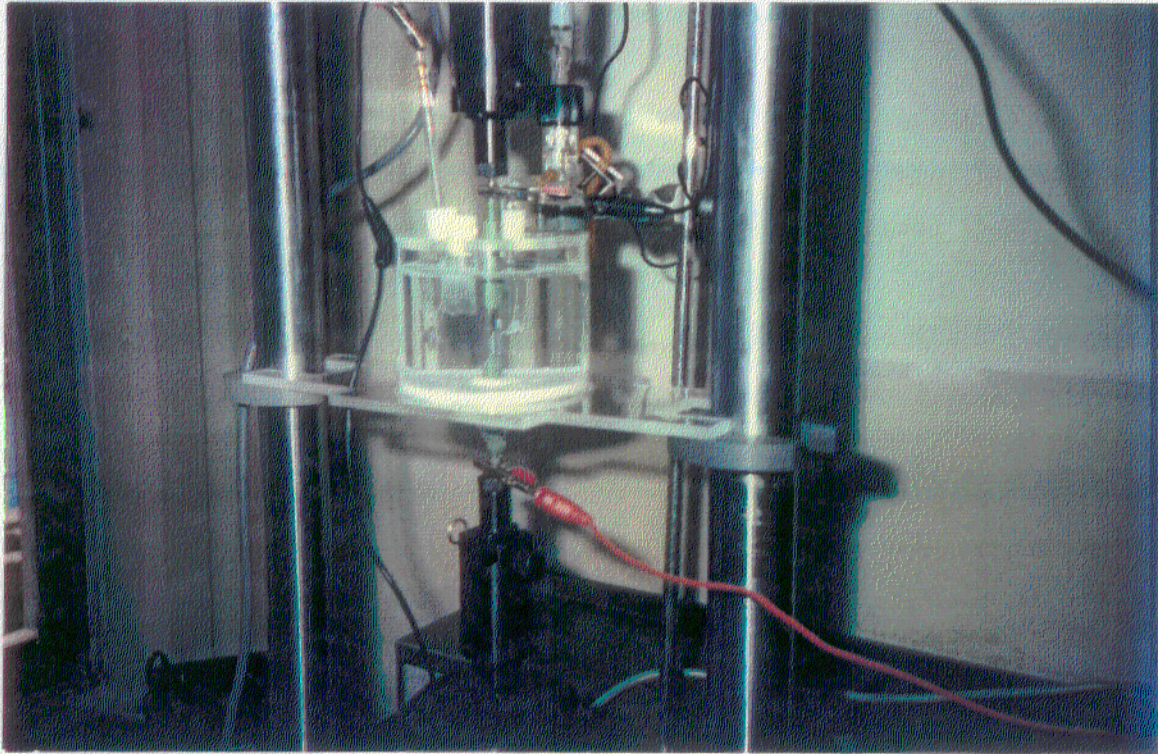


Figura 27.- Esquema de la célula de corrosión utilizada en los ensayos de tracción lenta.



Fotografía 6.- Montaje de la célula de corrosión en los ensayos de tracción lenta.

III.3.3. MAQUINA DE VELOCIDAD DE TRACCION LENTA

La técnica empleada en los ensayos de CBT, fué la de tracción lenta. Un esquema de la máquina utilizada en dichos ensayos se presenta en la figura 28.

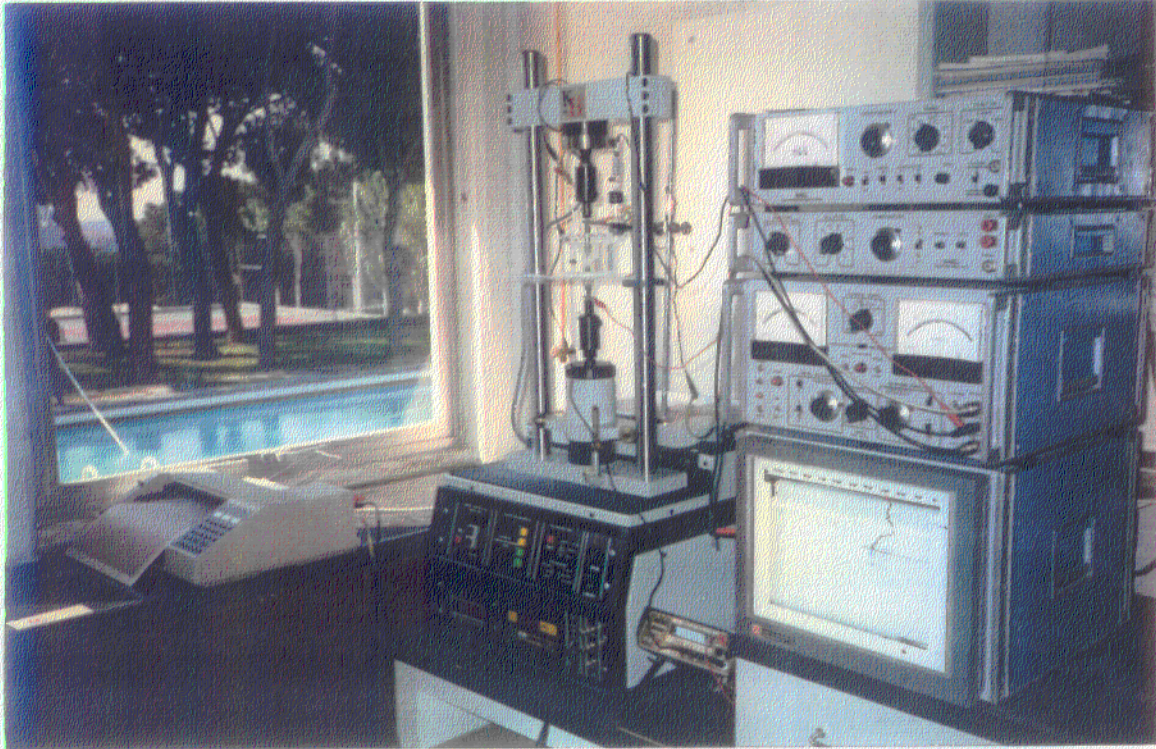
Para el montaje del ensayo se enrosca un extremo del acero a la mordaza superior (3) que está acoplada a la celda de carga (4), la cual a su vez descansa en el cabezal fijo de la máquina (1), el otro extremo del acero se enrosca a la mordaza inferior que está acoplada al cabezal o carro móvil (2), el cual a su vez está acoplado mediante un engranaje reductor al motor de la prensa.

Cuando se pone en funcionamiento la prensa, el motor provoca un empuje del carro o cabezal móvil (2) hacia abajo a una velocidad constante previamente seleccionada. La carga aplicada sobre el acero se detecta en cada momento mediante el indicador de carga, dando el valor de dicha carga en KN (kilo Newton), simultáneamente la máquina tiene la posibilidad de un registro continuo de la carga que se aplica al acero.

La distancia que se desplaza el cabezal móvil es a su vez proporcional al alargamiento de la muestra y se detecta en cada momento mediante el indicador de desplazamiento. Al igual que con la carga, tiene la posibilidad de un registro continuo, que al hacerlo conjuntamente con la carga aplicada en un registrador, nos da el trazado de la curva tensión-deformación.

Las señales de salida de la máquina de tracción lenta, correspondientes a la carga y al desplazamiento, fueron previamente calibradas.

En la fotografía 7, se presenta el tipo de máquina y el montaje completo para la realización de los ensayos de tracción lenta.



Fotografía 7.- Montaje utilizado para los ensayos de tracción lenta (máquina, célula de ensayo, potencióstato y registrador).

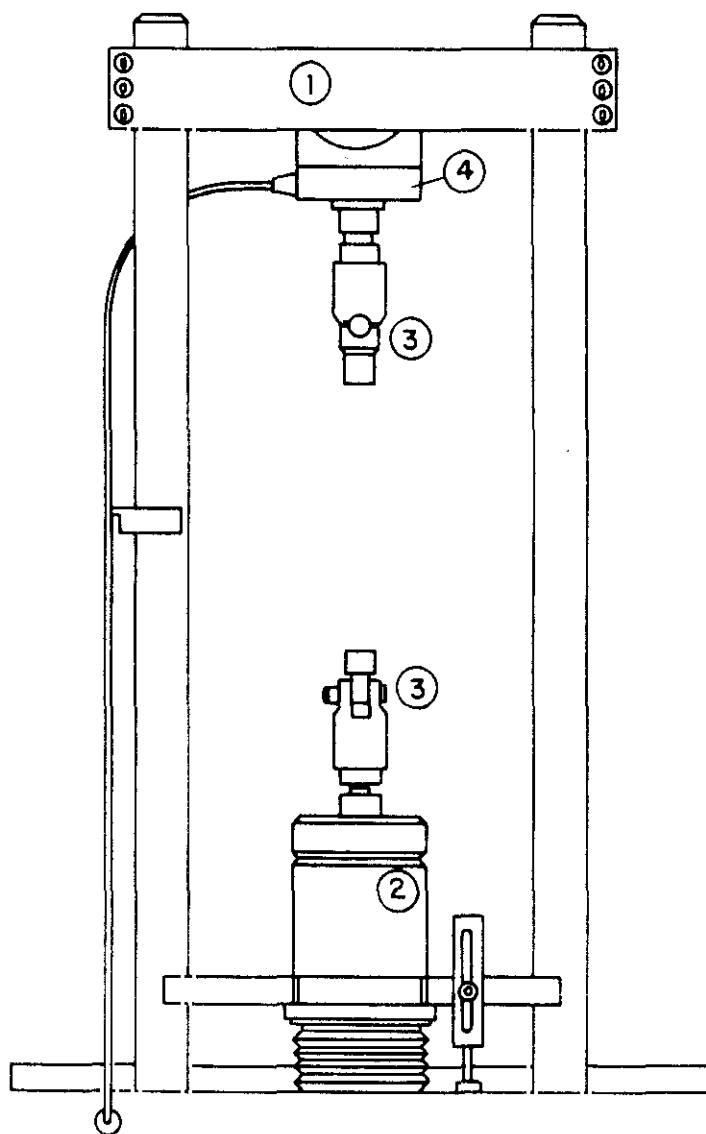


Figura 28.- Diagrama esquemático de la máquina de tracción lenta: 1.- soporte fijo, 2.- carro móvil, 3.- camisa de rosca, 4.- célula de carga.

III.3.4. CONDICIONES DE TRABAJO

Los ensayos realizados con los aceros en disoluciones en la máquina de tracción lenta, se hicieron en condiciones aireadas sin burbujeo continuo de aire pero aisladas del contacto con la atmósfera y desaireadas con burbujeo continuo de N_2 , siempre se trabajó a temperatura ambiente.

- 1) En un **primer grupo** se ensayaron aceros en disoluciones de $Ca(OH)_2$ sat con adición de K_2SO_4 , tenemos:

- a) Los ensayos con adición de 0.2 M K_2SO_4 .

- En condiciones aireadas, que fueron traccionados a dos velocidades de deformación: 10^{-7}seg^{-1} y 10^{-6}seg^{-1} . En ambos casos se trabajó a potencial constante.

En el caso de la velocidad de deformación de 10^{-7}seg^{-1} , se trabajó en aceros con diferentes áreas en contacto con la disolución, dependiendo de la aplicación del recubrimiento epoxi, según se observa en la figura 29, con el fin de localizar la corrosión en diferentes zonas según conviniera en el ensayo.

- En condiciones desaireadas y con convección se consideraron dos tipos: desaireación y convección homogénea y no homogénea, a una velocidad de deformación de 10^{-7}seg^{-1} , a potencial constante.

- b) Los ensayos con adición de 0.1 y 0.01 M de K_2SO_4 , se hicieron en condiciones aireadas, a una velocidad de deformación de 10^{-7}seg^{-1} y a potencial constante.

- 2) Otro grupo de aceros, ensayados en disoluciones de 0.05 M $NaHCO_3$, en condiciones aireadas sin convección, a una velocidad de deformación de 10^{-7}seg^{-1} , a potencial constante.

- 3) Por último, un grupo de aceros ensayados en disoluciones de $Ca(OH)_2$ sat + 0.2 M K_2SO_4 y 0.05 M $NaHCO_3$, con una adición de 0.05 de $Ca(NO_2)_2$ como aditivo inhibidor de la corrosión. En condiciones aireadas sin convección y a una velocidad de deformación de 10^{-7}seg^{-1} y a potencial constante.

El tiempo de duración de los ensayos variaba según la velocidad de deformación a la que se trabajaba y a las condiciones de trabajo en cada ensayo en particular. También variaba, en dependencia del comienzo del registro de la carga vs. deformación, si se hacía desde carga nula ($\sigma = 0$), o desde una carga próxima al valor correspondiente al límite elástico ($\sigma = 0.2\% \sigma_{max}$), siendo para el tipo de acero usado de unos 1400 MPa.

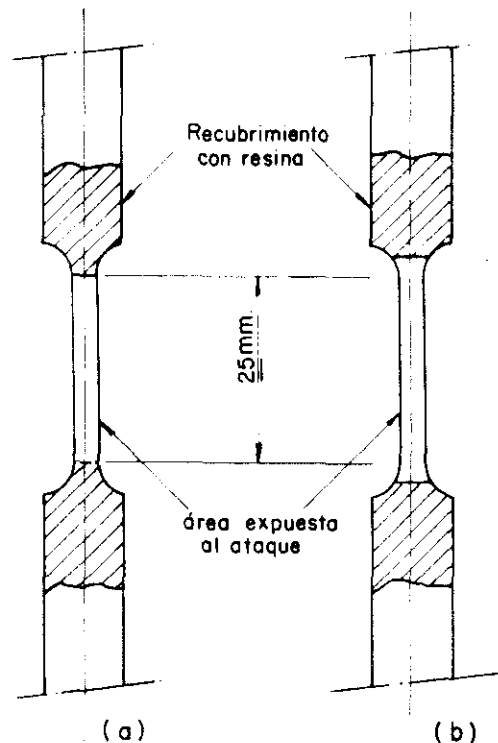


Figura 29.- Aceros ensayados con superficies de exposición diferentes, dependiendo del recubrimiento aplicado.

III.3.5. MICROSCOPIA OPTICA. METALOGRAFIA

Con el objetivo de conocer la microestructura del acero utilizado en los ensayos, se realizaron observaciones de cortes longitudinales y transversales con un microscopio óptico metalográfico. Se utilizó un microscopio Universal de la marca Reichert, modelo Me F2.

Una vez cortado el acero en las secciones correspondientes, se embutieron en resina y fueron sometidas a un proceso de pulido, en una primera etapa mediante lija de esmeril hasta un grano de 6/0 y posteriormente con pasta de alumina y pasta de diamante, seguidamente fueron lavados y observados al microscopio, donde se pudieron apreciar la presencia de inclusiones. Posteriormente las muestras fueron atacadas con una disolución de Nital al 2% durante 5-10 segundos, con el objetivo de revelar la estructura y poder observarla al microscopio.

En algunos aceros ensayados en la máquina de tracción lenta, una de las mitades se embutió en resina y se pulió siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, sin revelar la microestructura, con el objetivo de poder observar el perfil de la fractura y la presencia de posibles grietas secundarias en las superficies laterales de dichos aceros.

III.3.6. MICROSCOPIA ELECTRONICA

El estudio de la superficie de fractura y la identificación de los tipos de fracturas obtenidos en los ensayos de Corrosión Bajo Tensión, se hizo mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio electrónico JEOL JXA-840, scanning microanalyzer.

Las muestras fueron montadas en un soporte adecuado para su observación. Se tomaron macrofotografías de las superficies de fractura observadas.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales obtenidos para lograr los objetivos planteados en la presente memoria, se dividirán en dos apartados:

1. Primeramente se hará una exposición detallada de los ensayos realizados para conocer el comportamiento electroquímico de los sistemas agresivos objeto de estudio:
 - a) Medios carbonatados.
 - b) Medios alcalinos conteniendo sulfatos.
 - c) En presencia de Nitritos (tanto en condiciones carbonatadas, como alcalinas con sulfato).

Se darán para cada medio agresivo los resultados de las medidas de E_{corr} , I_{corr} , curvas de polarización potenciodinámicas y potencioestáticas (estas últimas sólo se hicieron en algunos casos), para finalizar con las observaciones visuales realizadas.

2. En una segunda fase se pasará a la descripción de los resultados obtenidos en los ensayos específicos realizados para determinar la susceptibilidad a la Corrosión Bajo Tensión en los mismos medios, considerando:
 - a) La influencia que cada sistema estudiado tiene sobre las propiedades mecánicas del acero.
 - b) Las observaciones mediante el Microscopio Electrónico de barrido, de las superficies de fractura obtenidas.

IV.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS EN MEDIOS CARBONATADOS

Los estudios en este medio, se hicieron solamente en condiciones aireadas.

La composición de las disoluciones ensayadas y el pH de las mismas se da en la Tabla III.

Tabla III

[NaHCO ₃] M/L	[Na ₂ CO ₃] M/L	pH
-	0.01	11.1 ± 0.1
0.05	-	8.2 ± 0.1
0.1	-	8.9 ± 0.1

IV.1.1. MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CORROSION (E_{corr})

En la figura 30 se presenta el valor del potencial de corrosión (E_{corr}), medido a lo largo del tiempo de duración del ensayo (45 días).

Donde se aprecia, que para las disoluciones con bicarbonatos, en los primeros 8-10 días, se mantienen entre -800 y -700 mV (ECS), observándose a partir de ese momento un incremento brusco hacia valores más positivos, que indicaría su tendencia a la pasivación, para a partir de los 20 días estabilizarse entre -200 y -50 mV.

En el caso de los carbonatos, los potenciales iniciales no son tan negativos, situándose alrededor de -500 mV, para ya a los 3 días de ensayo tender hacia valores mucho más positivos, que indicaría una disminución de la agresividad, estabilizándose a partir de los 10 días en la región de -200 mV.

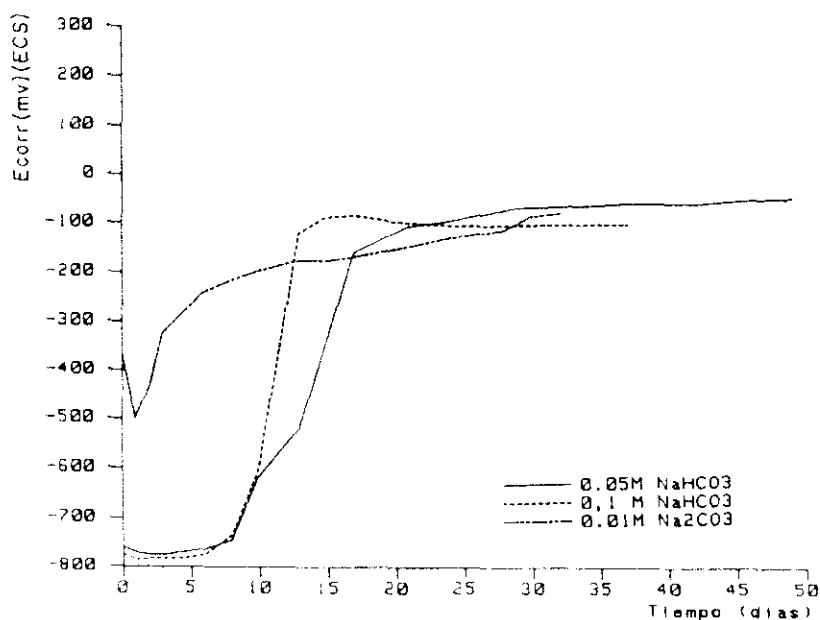


Figura 30.- Evolución del E_{corr} con el tiempo

IV.1.2. MEDIDAS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION (I_{corr})

Los resultados obtenidos se representan en la figura 31, en la que se da la evolución de la velocidad de corrosión (I_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), obtenida a partir de los datos de R_p medidos a lo largo del tiempo.

Como ya se mencionó, la zona rayada que aparece en la figura, se considera como la correspondiente al límite que separa zonas entre corrosión importante y corrosión no significativa. Si el ataque fuera generalizado, correspondería a una pérdida de sección de la armadura comprendida entre 1.1×10^{-3} y 2.2×10^{-3} $\mu\text{m}/\text{año}$. Si el ataque fuera localizado, este criterio no sería exacto, aunque se ha comprobado a través de numerosos ensayos, que los límites elegidos servirían para diferenciar una corrosión peligrosa y una aceptable.

En las disoluciones ensayadas para el caso del carbonato (0.01 M), se registraron velocidades de corrosión (I_{corr}) bajas, comprendidas entre los límites anteriormente definidos (< 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), a los pocos días del ensayo.

En el caso del bicarbonato (0.1 y 0.05 M), las velocidades de corrosión (I_{corr}), estaban comprendidas inicialmente entre 10-20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, observándose un decrecimiento de la misma con el transcurso del tiempo. Valores por debajo del límite (< 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) se alcanzaron a partir de los 45-50 días de ensayo.

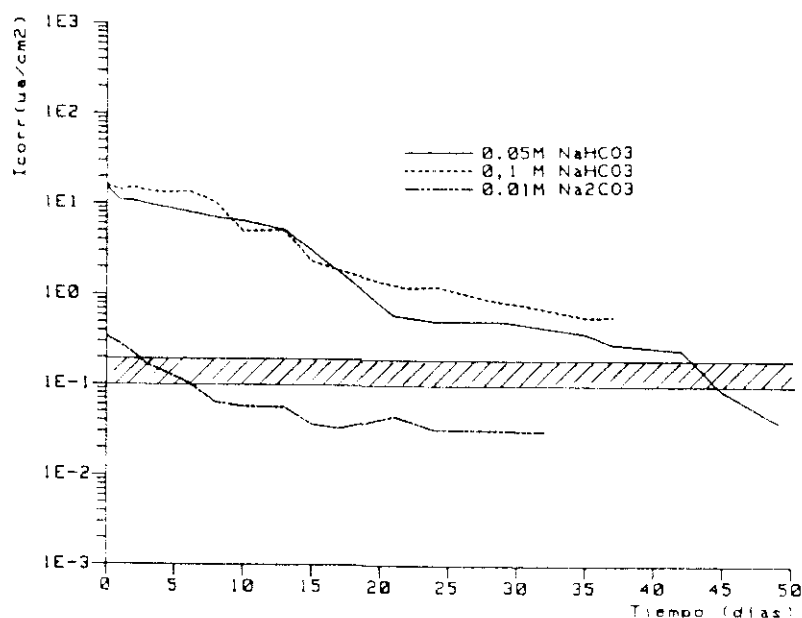


Figura 31.- Evolución de la I_{corr} con el tiempo.

IV.1.3. OBSERVACIONES VISUALES Y CORRELACION ENTRE LAS PERDIDAS GRAVIMETRICAS Y LAS CALCULADAS A PARTIR DE LAS MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSION.

Al finalizar el tiempo de ensayo los aceros fueron extraídos de las disoluciones. Se apreció que en los aceros de las disoluciones de bicarbonato, la superficie ensayada se encontraba cubierta de un óxido color marrón rojizo en la parte más externa y en contacto directo con la disolución, de aspecto granulado (en forma de motas) y de un óxido color negro en el interior, en contacto más directo con el acero.

Al ser decapados la superficie de los aceros, quedaban de un color gris oscuro mate. Apreciándose un ataque generalizado, aunque más localizado en la interfase acero/cinta/disolución.

En los aceros de las disoluciones con carbonatos, se apreció también un óxido color marrón en la superficie externa y color negro en contacto directo con la superficie del metal, aunque ambos en mucha menor proporción que en los casos anteriores. La superficie del acero resultó mucho menos atacada.

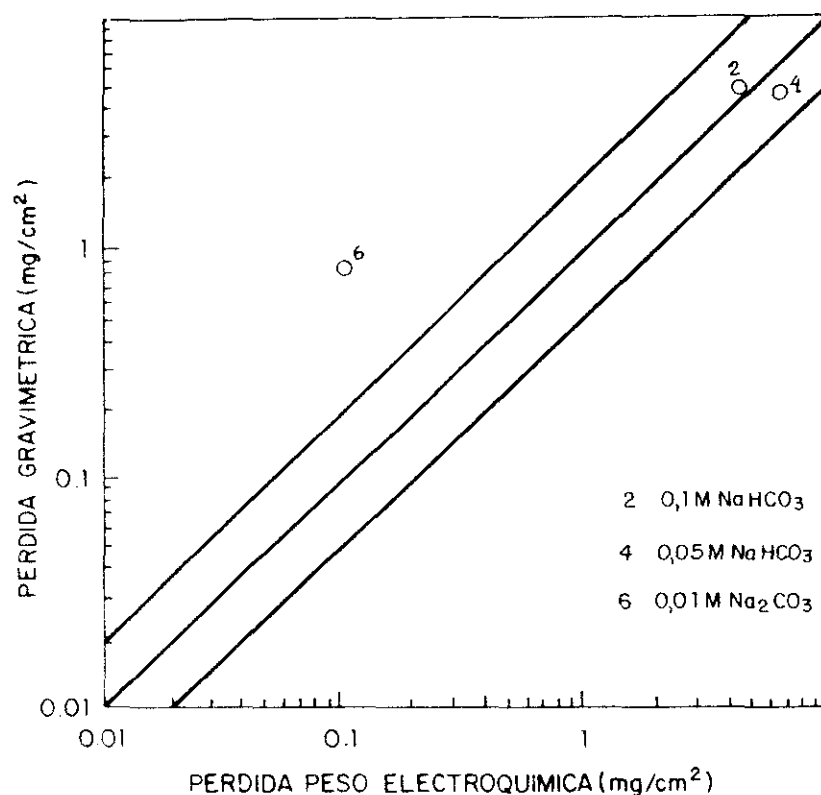


Figura 32.- Comparación entre los resultados gravimétricos y los obtenidos electroquímicamente.

Una vez decapados los aceros y pesados, se relacionaron las pérdidas de peso con las calculadas a partir de la integración de las áreas delimitadas por las curvas I_{corr} - tiempo de la figura 31. Los resultados se muestran en la figura 32.

Se obtuvo en general una concordancia aceptable entre las pérdidas de peso obtenidas por ambos métodos, principalmente cuando las velocidades de corrosión fueron significativas (bicarbonatos), no siendo así en el caso de los carbonatos donde la velocidad de corrosión obtenida fue baja. Las diferencias encontradas en el caso de los Na_2CO_3 son debidas a la formación de productos de corrosión bajo la cinta aislante empleada, a pesar del cuidado que se tuvo en su colocación al inicio del ensayo, para evitar estos problemas.

IV.1.4. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIODINAMICAS.

Con el objetivo de profundizar en el estudio sobre el comportamiento electroquímico (tipo de ataque), del acero para pretensado en medios carbonatados, así como para determinar el posible rango de potenciales, donde el acero es susceptible de sufrir el fenómeno de la Corrosión Bajo Tensión (según Parkins, 234), se realizaron curvas potenciodinámicas. Estas se hicieron a 1000 y 10 mV/min de velocidades de barrido.

En las figuras 33 a 37 se han representado los valores de densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) medidos en un rango de potenciales que oscila entre -900 y +1300 mV(ECS), según la velocidad de barrido aplicada.

Para los aceros ensayados en disoluciones conteniendo NaHCO_3 (0.1 y 0.05 M) figura 33, en el caso de barrido rápido (1000 mV/min), aparece un pico anódico que se desplaza a valores más positivos y decrece ligeramente en intensidad al disminuir la concentración de NaHCO_3 . Así, para una concentración de 0.1 M aparece en la región entre -400 y 0 mV (ECS), mientras que para 0.05 M aparece un hombro entre -400 -350 mV y un pico que va desde esta región hasta +300 mV, valor a partir del cual la densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) se hace muy pequeña, parece ser por tanto, que formado un determinado producto de corrosión sobre el acero en ambas disoluciones, éste tiene propiedades pasivantes que impiden la disolución continua del acero.

Para los aceros ensayados en disolución de 0.01 M Na_2CO_3 , se observa que hay un pico anódico de baja intensidad en la región de -375 mV (éste se aprecia mejor en la figura 37). Curiosamente en esta disolución aparece un nuevo pico entre +800 y +1100 mV, donde únicamente cabría esperar el desprendimiento de oxígeno, ésto sí ocurre a partir de +1200 mV (ECS).

En el caso del barrido lento (10 mV/min) figura 34, se observa en presencia de bicarbonatos, la aparición de dos picos anódicos,

con un aumento en intensidad al disminuir la concentración de NaHCO_3 en el medio. Para la disolución de 0.1 M el primer pico aparece en la región de -550 mV de muy pequeña intensidad y que rápidamente evoluciona, sin apenas disminuir en intensidad, a la formación de un segundo pico hasta -200 mV, donde ya la intensidad es muy baja. El producto aquí formado parece tener carácter pasivante. Algo similar ocurre a 0.05 M, aunque las intensidades de estos picos son superiores.

En el caso de la disolución de 0.01 M Na_2CO_3 , el pico que aparecía a 1000 mV/min, apenas tiene lugar aquí, las intensidades registradas son muy bajas en toda la curva, aunque también aquí aparece entre +800 y +1100 mV un hombro, pero de menor intensidad que en la curva rápida. Por encima de +1200 mV, el único proceso que ocurre es el desprendimiento de oxígeno.

En las figuras 35 a 37 se han representado las curvas a 1000 y 10 mV/min, para cada sistema ensayado en condiciones carbonatadas, con el fin de comparar las regiones de aparición de los picos y ver si pueden coexistir zonas de elevada actividad (definidas por la curva a velocidad de barrido rápido), con zonas de pasividad (dadas por las curvas a velocidad de barrido lento).

En la Tabla IV se dan los rangos de potencial donde esto ocurre, así como los valores de intensidad máxima I_R (curva de barrido rápido) y lenta I_L (curva de barrido lento) medidas para cada caso, también como los valores de $\Delta I = I_R - I_L$ y el valor de $\Delta I / I_L$.

Tabla IV

Disolución	E act/pasiv. (mV) (ECS)	I_R $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	I_L $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	ΔI $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\Delta I / I_L$
0.05M NaHCO_3	-200 a +200	5040	20	5020	251
0.1M NaHCO_3	-200 a 0	5475	25	5450	218
0.01M Na_2CO_3	-450 a -30	170	-10	180	18

Se aprecia que en las disoluciones de 0.05 y 0.1 M NaHCO_3 se cumple que $I_R > 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, no ocurriendo lo mismo para la de 0.01 M Na_2CO_3 , por lo que según lo predicho por la teoría de Parkins (234) cabría esperar un posible fenómeno de corrosión bajo tensión en las condiciones ensayadas para el NaHCO_3 . Aunque en ninguno de los casos ensayados se llega a cumplir que $\Delta I / I_L > 1000$. No obstante parece interesante hacer ensayos de CBT, cuando se cumple que $\Delta I > 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

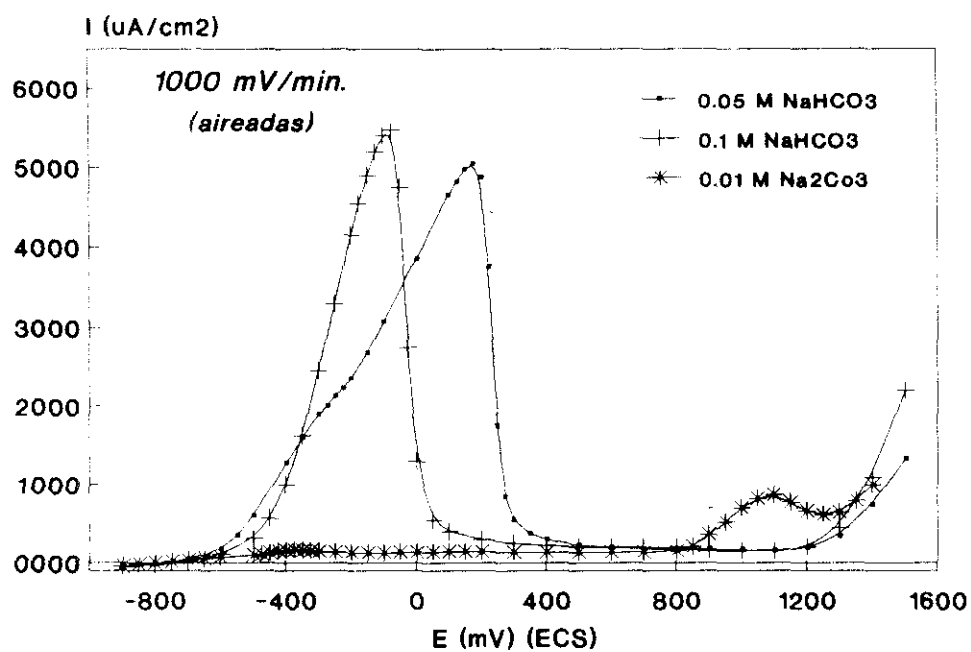


Figura 33.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

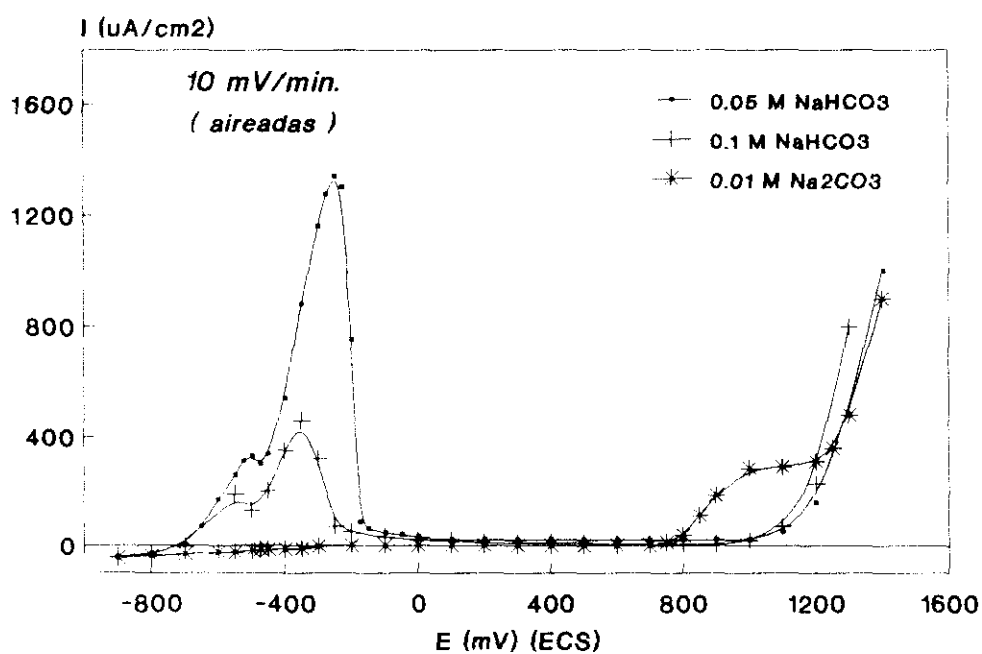


Figura 34.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

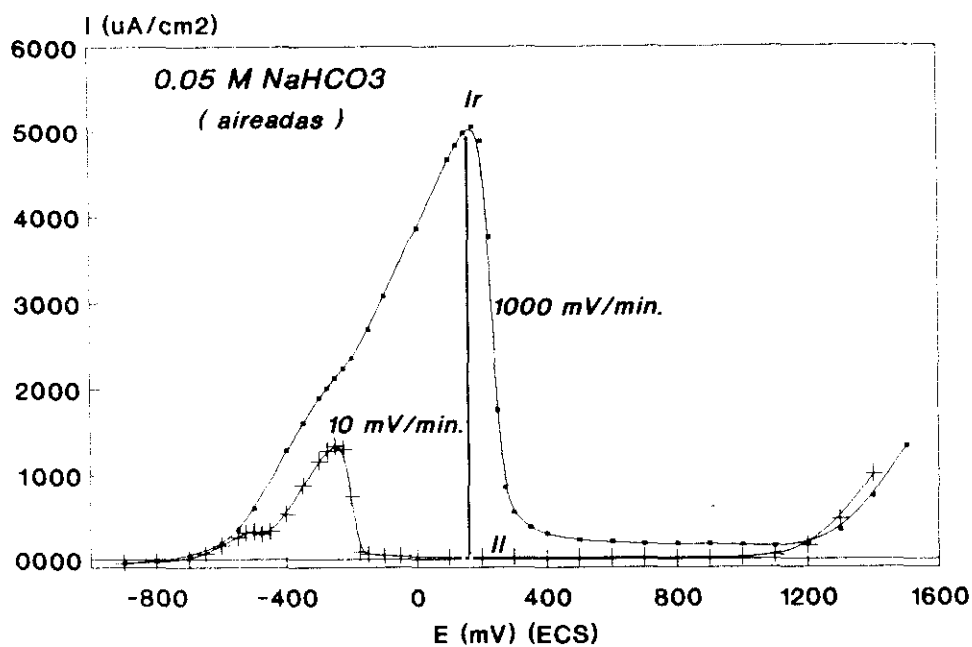


Figura 35.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

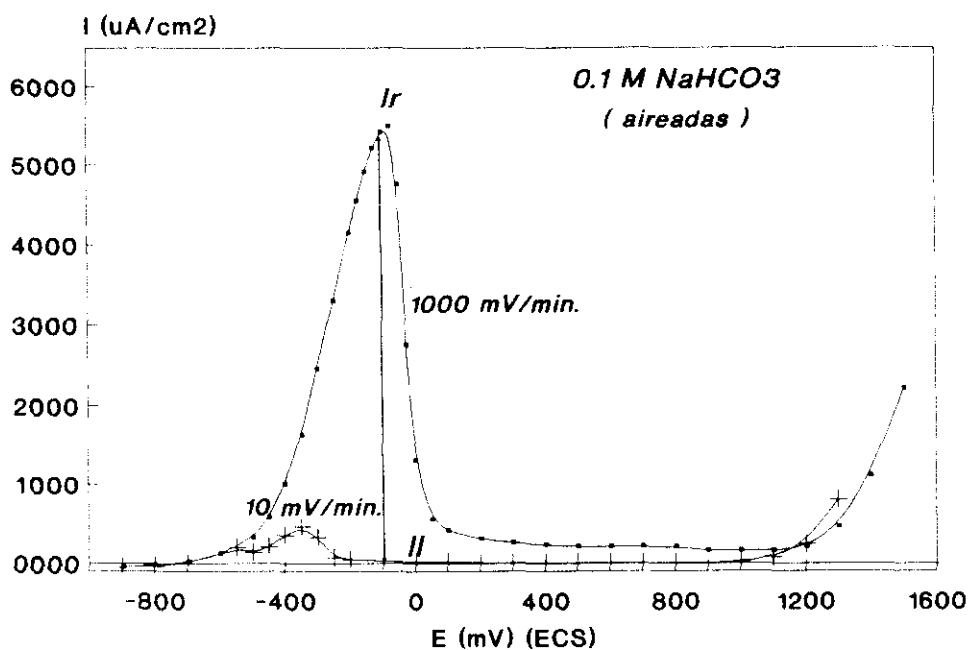


Figura 36.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

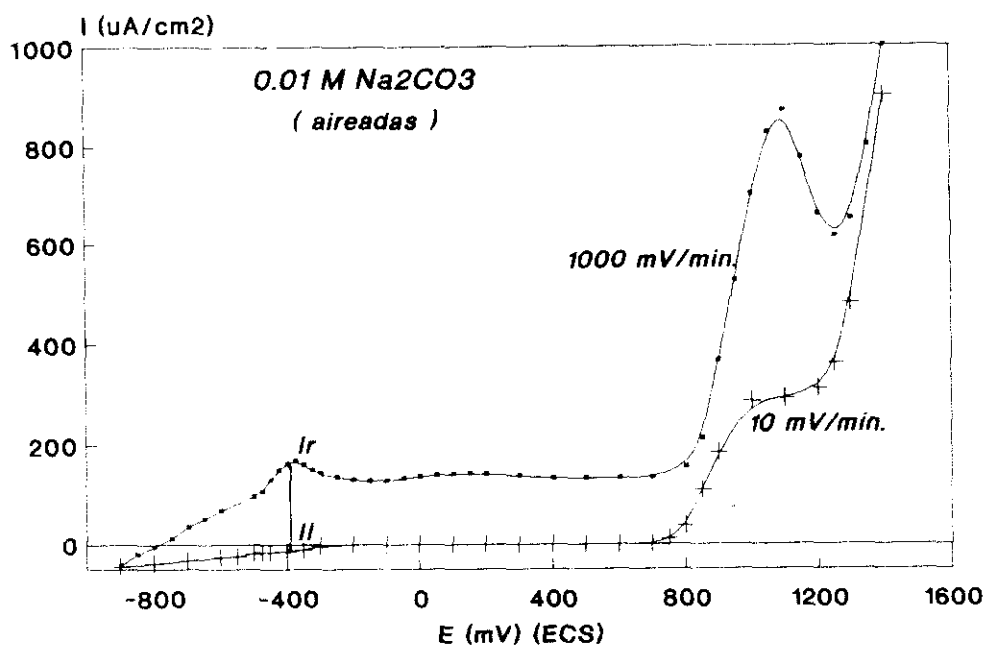


Figura 37.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

IV.1.5. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTATICAS Y OBSERVACION VISUAL DE LOS ACEROS ENSAYADOS

Se hicieron con el fin de determinar el rango de potenciales donde el acero es susceptible de sufrir ataque, así como determinar las características del mismo (localizado o generalizado). Cada ensayo duró 24 horas con el fin de alcanzar el estado estacionario, polarizando el acero a un potencial determinado.

Por otro lado, y con la desventaja de que el ensayo se realiza sobre un acero no tensionado, mediante este ensayo se podría detectar también un rango de potenciales en el cual pudiera haber una cierta susceptibilidad al fenómeno de la corrosión bajo tensión, al analizar el gráfico de las densidades de corriente alcanzadas a las 24 horas en función de los potenciales ensayados.

Los ensayos fueron realizados en condiciones aireadas, y prepolarizados previamente a -900 mV (ECS) durante 30 minutos. En esta ocasión sólo se trabajó con la disolución de 0.05 M de NaHCO_3 .

Los resultados se muestran en la figura 38, donde se aprecia un rango de potenciales entre $+300$ y -100 mV (ECS) en los cuales la

densidad de corriente decae bruscamente en el transcurso de las 2 primeras horas, desde valores entre 2 y 4 mA/cm² a valores del orden de 10⁻⁴ mA/cm² en los que ya se mantiene durante el transcurso del ensayo. Se apreció también otro rango de potenciales entre -200 y -600 mV, donde en un principio hay un descenso de las densidades de corriente, el cual no es brusco, y al cabo de una hora dichos valores aumentaron ligeramente hasta las primeras 5 horas de ensayo donde comienzan a decrecer, alcanzando finalmente valores comprendidos en el orden de 10⁻³ a 10⁻¹ mA/cm².

Destaca el ensayo realizado a -700 mV, donde se aprecia una caída muy brusca de la densidad de corriente a los pocos minutos de comenzar el ensayo, para recuperarse a continuación y aumentar, donde al cabo de las 2,5 horas de ensayo se estabiliza hasta el final del mismo en un valor de unos 4 x 10⁻³ mA/cm².

Es de señalar que dicho aumento de la densidad de corriente puede ser debido a la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno por reducción del H₂O, ya que a dicho pH (8.2) y potencial de trabajo (-700 mV) es de esperar que ocurra ésto, según el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O a 25°C.

Del gráfico de las densidades de corriente a las 24 horas en función del potencial de ensayo (figura 39), es de señalar el límite encontrado entre -200 y -100 mV, donde se aprecia un descenso brusco de la densidad de corriente (dos órdenes de magnitud). Esto permitiría establecer dos regiones diferenciadas, una entre -100 y +300 mV, con bajas intensidades (x10⁻² µA/cm²) y otra entre -200 y -500 mV, con elevadas intensidades (x10¹ µA/cm²) y por tanto de una corrosión más activa.

Es de destacar que en los aceros ensayados entre -100 y +300 mV (ECS), no se observa un ataque significativo, sólo la formación de una película transparente de color amarillo ocre. Sin embargo en los ensayados entre -200 hasta -700 mV (ECS), se aprecia un ataque por corrosión, con precipitación de productos de corrosión situados de forma irregular sobre la superficie del acero ensayado, siendo de un color negro en el fondo (contacto directo con el acero), de color marrón oscuro rojizo (parte intermedia) y de color marrón amarillento en forma de motas (parte más externa), las cuales se alinean formando unos cordones en la dirección del trefilado del acero. La mayor cantidad de productos de corrosión se detectó en los aceros ensayados a -200 y -300 mV (ECS).

Por otra parte, cabe destacar que a medida que el potencial se desplaza a valores más negativos, en los aceros ensayados desde -200 mV (ECS) disminuye el tamaño de la mota (productos de corrosión de color marrón amarillento) y aumenta el número de ellas, hasta el punto de que a simple vista en el acero ensayado a -700 mV, se aprecia como si fuera una capa homogénea de óxido de color marrón amarillento.

El aspecto final de los aceros ensayados, se aprecia en la fotografía 8.

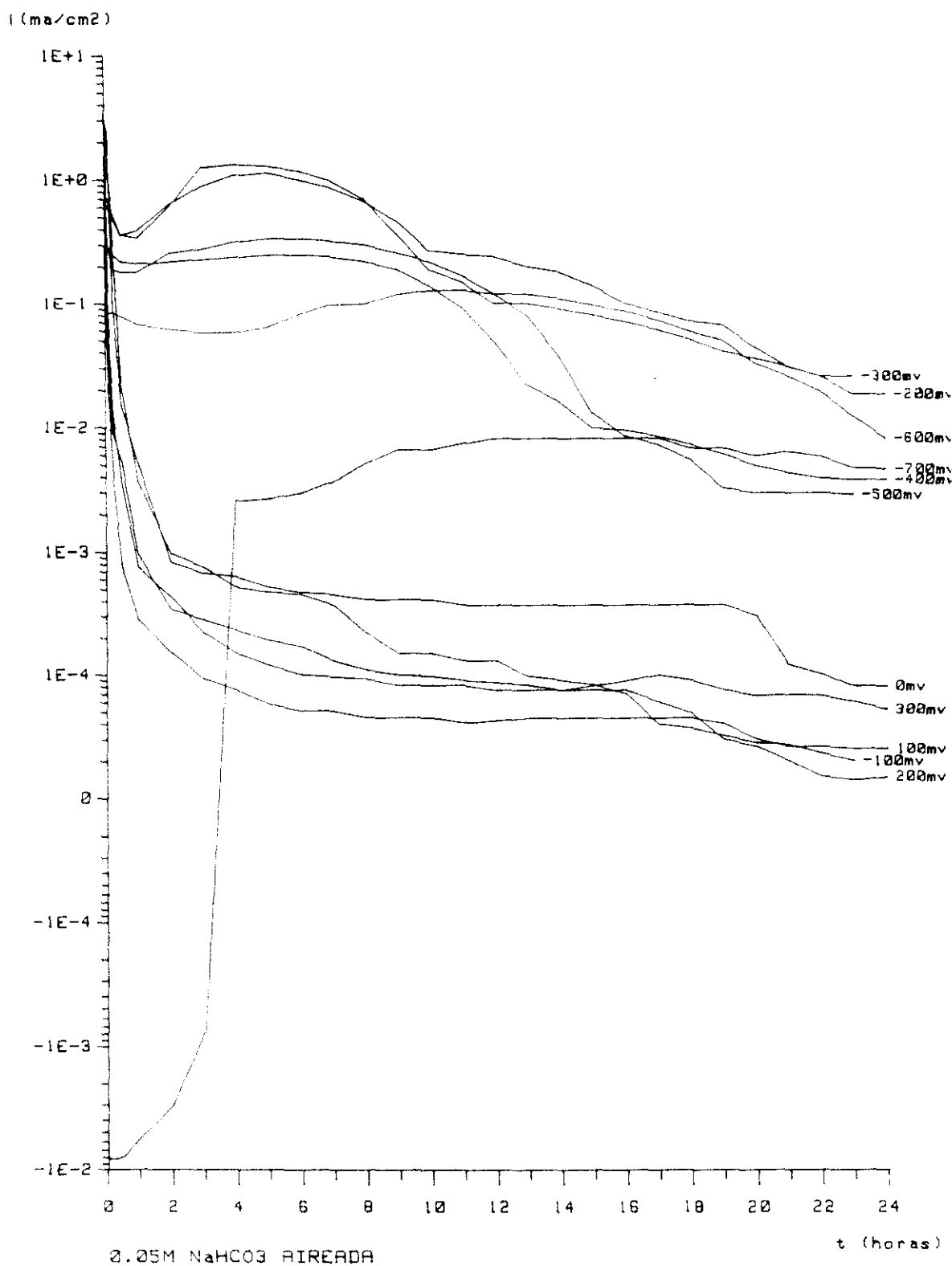


Figura 38.- Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.

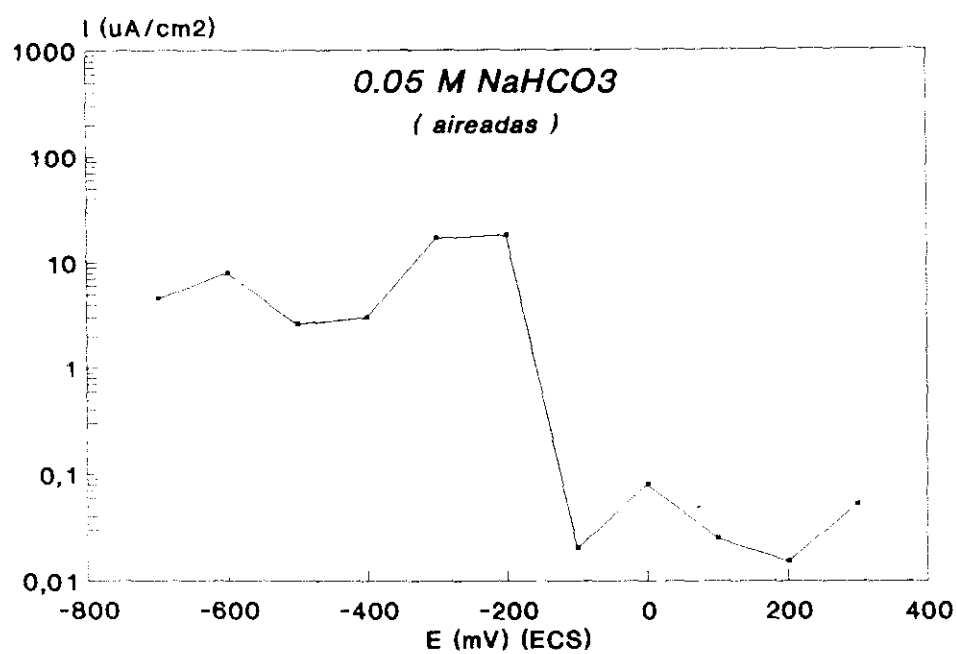


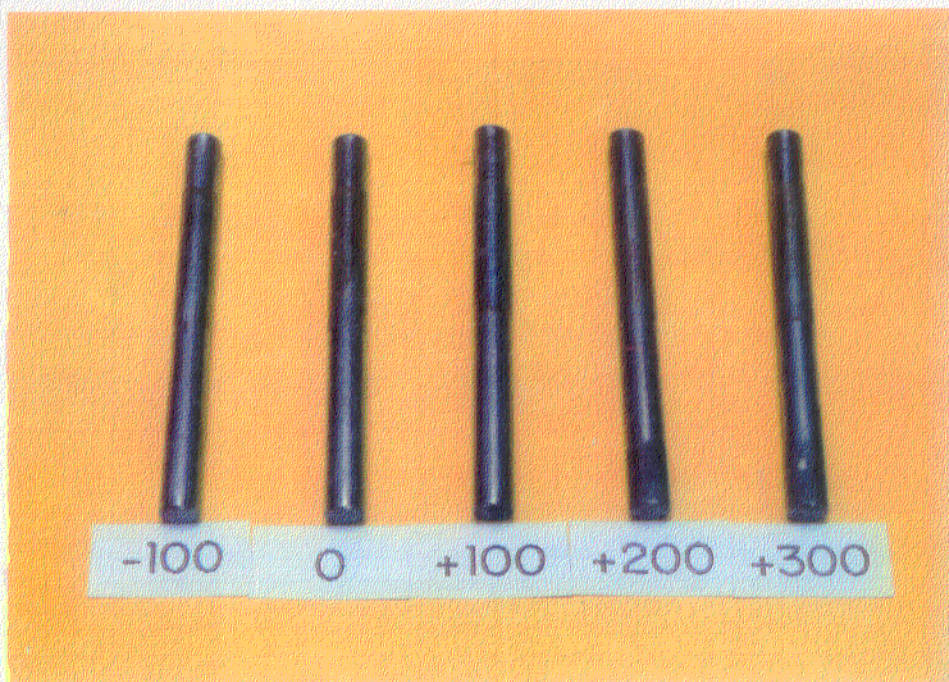
Figura 39.- Registro de la Intensidad de corriente a las 24 horas para cada potencial.

OBSERVACIONES VISUALES

Las observaciones visuales realizadas sobre los aceros para cada potencial de ensayo, se resume en la Tabla V.

Tabla V

Potencial (mV) (ECS)	TIPO OXIDO				Tipo ataque
	Negro (fondo)	Marrón oscuro rojizo (intermedio)	Marrón amarillento (superficial)	sin restos de óxido	
-700	cubre parte de la superficie irregularmente	-	cubre casi to- da la superfi- cie en forma de motas muy pequeñas	-	ataque generalizado
-600	cubre parte de la superficie	cubre toda la superficie	cubre casi to- da la superfi- cie en forma de motas	-	ataque generalizado
-500	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie	cubre casi to- da la superfi- ci en en forma de motas	-	ataque generalizado
-400	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie	cubre gran parte de la superficie en forma de motas	-	ataque general y zonas mayor cantidad de productos de corrosión
-300	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie	cubre gran parte de la superficie en forma de motas	-	ataque general y zonas mayor cantidad de productos de corrosión
-200	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie en forma de motas	-	ataque general y zonas mayor cantidad de productos de corrosión
-100 0 +100 +200 +300	-	-	-	fina capa amarilla transparente(amarilla ocre) cubre toda la su- perficie	no se aprecia un ataque significativo



Fotografía 8.- Aspecto final de los aceros ensayados.

IV.2 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS.

Los estudios en este medio se hicieron en condiciones aireadas y en algunos casos en condiciones desaireadas.

La concentracion de las disoluciones ensayadas, así como el pH de las mismas se dan en la Tabla VI.

Tabla VI

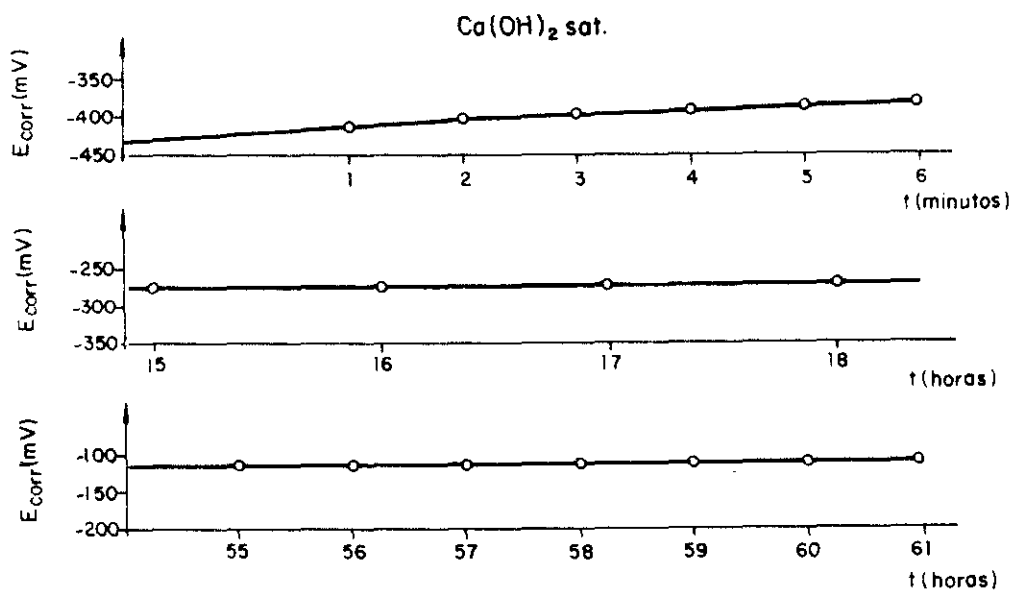
Disolución ensayada	pH
Ca(OH) ₂ sat. + 0.2 M K ₂ SO ₄	12.8 ± 0.1
Ca(OH) ₂ sat. + 0.1 M K ₂ SO ₄	12.8 ± 0.1
Ca(OH) ₂ sat. + 0.05 M K ₂ SO ₄	12.4 ± 0.1
Ca(OH) ₂ sat. + 0.025 M K ₂ SO ₄	12.2 ± 0.1
Ca(OH) ₂ sat. + 0.01 M K ₂ SO ₄	12.1 ± 0.1

IV.2.1. MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CORROSION (E_{corr})

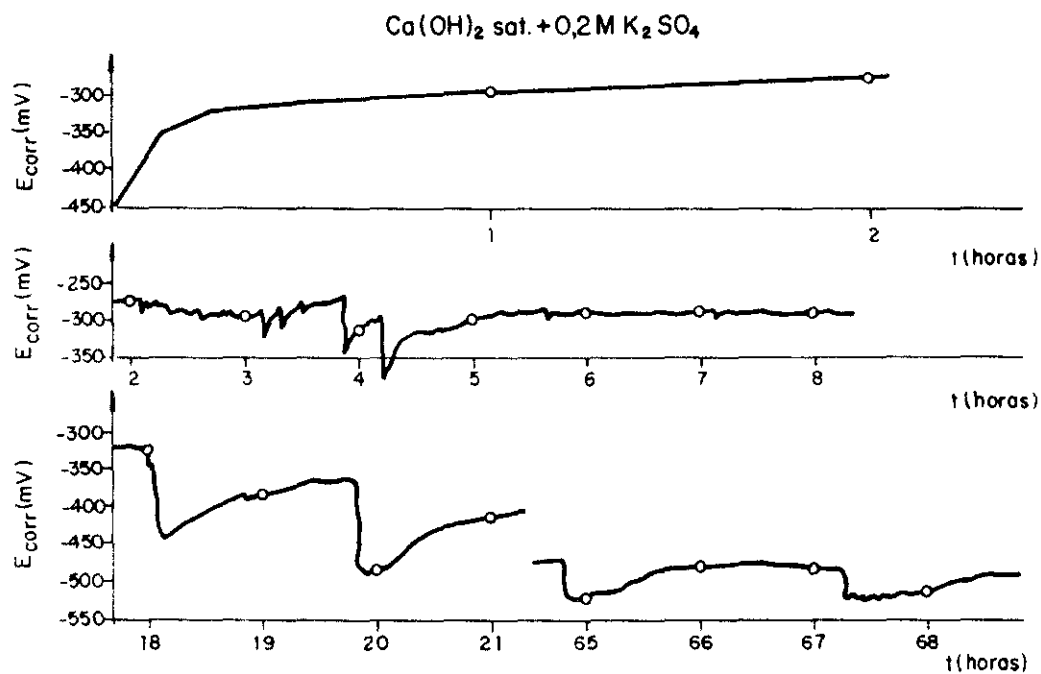
IV.2.1.1. REGISTRO CONTINUO DEL POTENCIAL DE CORROSION (E_{corr})

Los resultados obtenidos del registro continuo del potencial de corrosión, para las disoluciones de Ca(OH)₂sat (pH = 12.6) y Ca(OH)₂ sat + 0.2 M K₂SO₄ (pH = 12.8) durante las primeras 72 horas, se ha representado en la figura 40a y 40b.

Se observa que en ausencia de SO₄⁼, el E_{corr} tiende a valores más positivos en el transcurso del tiempo, desde un valor de -430 mV (ECS) a los 30 segundos de sumergidos los aceros, hasta un valor de -98 mV a las 61 horas (figura 40 a). Apreciándose una mayor pendiente en las etapas iniciales, la cual disminuye con el transcurso del ensayo.



(a)



(b)

Figura 40.- Evolucion del E_{corr} con el tiempo.

Cuando hay SO_4^{2-} presente, se observa, del análisis de la figura 40b la existencia de varias etapas diferentes:

Al inicio, en las primeras 2 horas hay una variación del E_{corr} hacia valores más positivos, desde -460 mV (ECS) hasta -275 mV (a las 2 horas), indicando una cierta tendencia a la pasivación, como en la disolución anterior.

Posteriormente, a partir de las 2 horas, se observan variaciones bruscas del E_{corr} en forma de picos hacia valores más negativos (mayor corrosión) y una posterior recuperación (repasivación). Esto ocurre con una frecuencia de 20 a 30 minutos. El proceso se hace cada vez más intenso, produciéndose saltos de potencial desde $E = 15$ mV hasta $E = 90$ mV. Estos picos presentan una caída de potencial brusca, recuperando el valor del E_{corr} inicial de una forma cada vez más lenta.

A partir de las 13 horas, las variaciones bruscas del E_{corr} son más intensas (E , va desde 100 hasta 150) y su frecuencia de aparición se distancia a unas 2 ó 3 horas, siendo la forma de los picos más ancha ya que la recuperación del E_{corr} al valor inicial es más lenta no llegando incluso a alcanzarse, lo que conlleva en el transcurso del tiempo a valores del E_{corr} cada vez más negativos.

A tiempos superiores a las 48 horas, la configuración de los picos, de caída y recuperación del E_{corr} se hace mas ancha y con menor intensidad ($E = 50$ - 100 mV), no recuperándose el valor del E_{corr} inicial, obteniéndose finalmente valores del E_{corr} en la región de -500 mV a partir de las 65 horas.

En la Tabla VII se da la relación entre los valores de la velocidad de corrosión (I_{corr}) y potencial de corrosión (E_{corr}) al inicio (3 horas) y al final del ensayo (72 horas) en ambas disoluciones.

Tabla VII

Disolución	Inicio (3 horas)		Final (72 horas)	
	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV) (ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV) (ECS)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat.	0.39	-430	0.04	-100
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + $0.2\text{M } \text{K}_2\text{SO}_4$	0.31	-460	1.9	-500

IV.2.1.2. MEDIDAS DISCONTINUAS DEL POTENCIAL DE CORROSION (E_{corr}).

En las figuras 41a y 41b se representa el valor del Potencial de Corrosión (E_{corr}) medido en varios momentos durante los 35 días de ensayo.

Es de destacar, que aceros que se encontraban en las disoluciones 0.05 y 0.025 M, en unos casos indicaron corrosión activa y en otros pasivación. Debido a esta característica, es por lo que los resultados se han agrupado en gráficos diferentes. En unos se representan los aceros que se pasivaron (figura 41 a) y en otros los que indicaron corrosión activa (figura 41 b).

Para todas las disoluciones ensayadas, se obtuvo que a medida que decrecía la concentración de sulfatos, los valores del potencial de corrosión inicial eran más positivos.

En la figura 41 b se aprecia un decrecimiento brusco de los valores del E_{corr} en los 3 primeros días de ensayo, alcanzando al cabo de los 5 días valores comprendidos entre -450 a -525 mV, los cuales se mantuvieron hasta el final del ensayo (30 días). Es de notar que al disminuir la concentración de K_2SO_4 , el decrecimiento del E_{corr} era menos brusco.

Cuando los aceros ensayados se pasivaron (figura 41a), los valores del E_{corr} inicial estaban comprendidos entre -270 y -220 mV, apreciándose un ligero incremento hacia valores mas positivos en los primeros 3 días de ensayo, al cabo de los cuales alcanzaban valores alrededor de -200 mV, detectándose sólo ligeras variaciones, hasta el final del ensayo (30 días).

En el acero ensayado en 0.05 M, se detecta a partir de los tres días un ligero decrecimiento del E_{corr} hasta los 7 días de ensayo, que vuelve a recuperarse hacia valores más positivos.

Parece ser que existe un límite de la concentración de K_2SO_4 por encima del cual, los valores obtenidos del E_{corr} indican una tendencia a la corrosión y por debajo una tendencia a la pasivación, estando dicho límite comprendido entre 0.05 y 0.025 M.

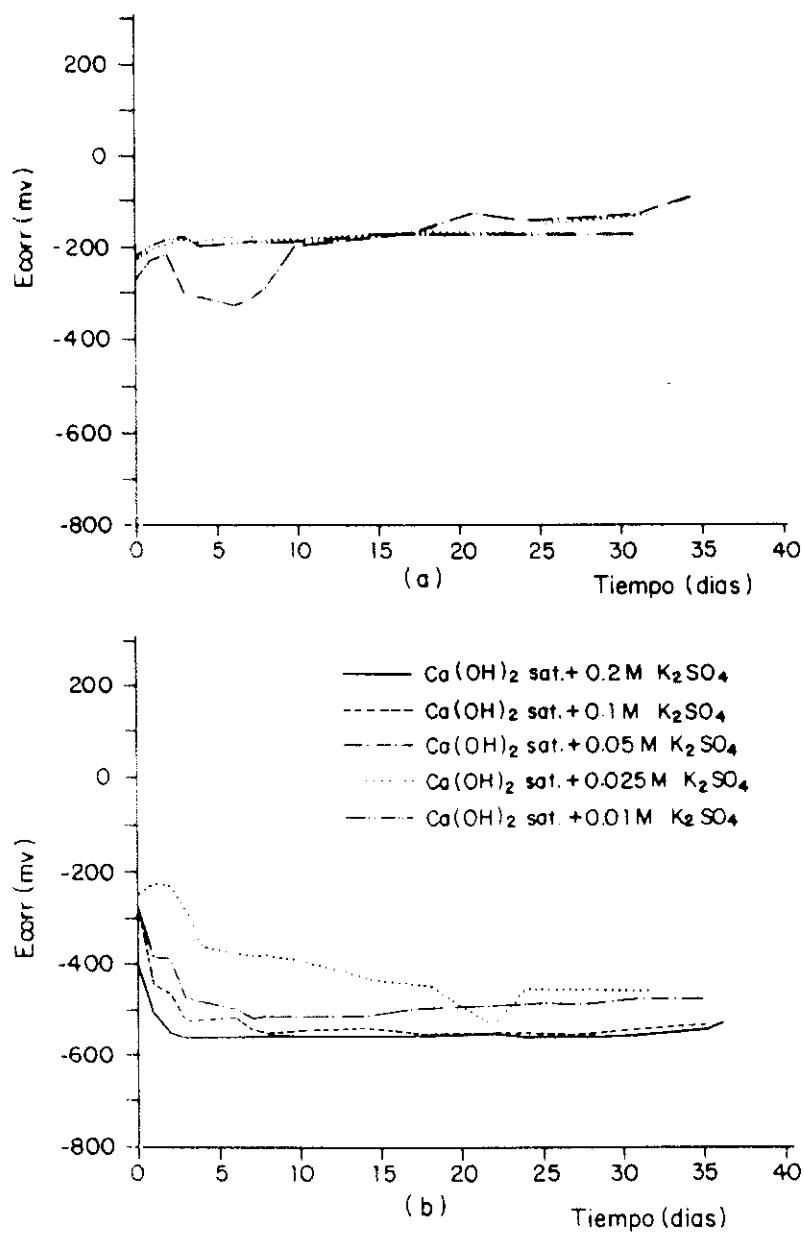


Figura 41.- Evolución del E_{corr} con el tiempo.

IV.2.2. MEDIDAS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION (I_{corr})

En la figura 42a y 42b se registra el comportamiento electroquímico de los aceros sumergidos en las disoluciones de Ca(OH)_2 sat. con varias adiciones de K_2SO_4 .

Al igual que en el apartado anterior, los resultados se agruparon en gráficos distintos, debido al diferente comportamiento de algunos aceros, aun estando en la misma disolución. Por un lado se agruparon cuando los aceros se pasivaron (figura 42 a) y por otro los que sufrieron de corrosión (figura 42 b).

Para todas las disoluciones ensayadas se observa cómo al inicio del ensayo los valores de velocidad de corrosión medidos son superiores a $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Los aceros que se corroyeron (figura 42b), dieron unos valores de I_{corr} que se mantienen por encima del límite de $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el transcurso del ensayo, situándose entre $2 - 4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con 0.025 M y no supera el límite hasta pasado 8 días de ensayo, alcanzando al final del ensayo valores también más bajos respecto de los obtenidos para las otras concentraciones ($0.6 - 0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

En los aceros que se pasivan (figura 42a), se aprecia una continua disminución de la I_{corr} , donde ya a partir de los 2 días se encuentran por debajo de $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Se define aquí también unas concentraciones críticas de K_2SO_4 (0.05 y 0.025 M) en las que los aceros sumergidos en dichas disoluciones pueden sufrir aleatoriamente velocidades de corrosión importantes o no.

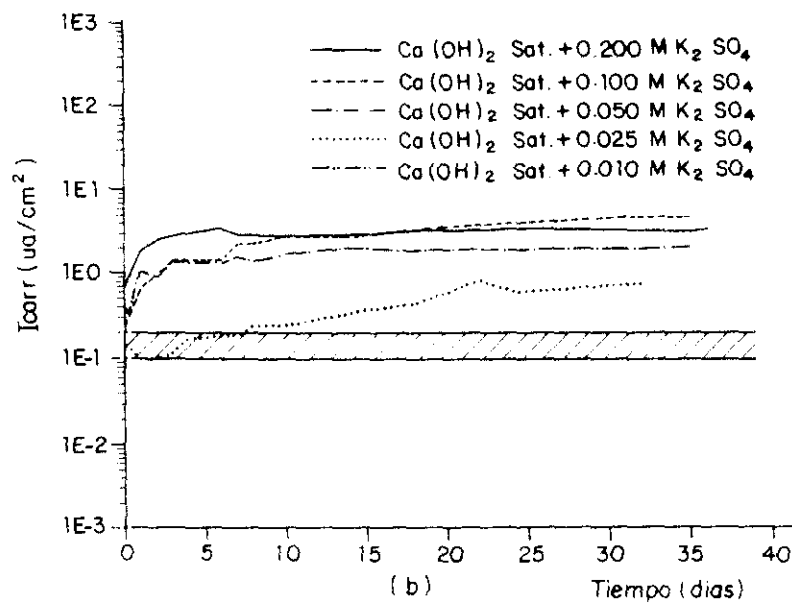
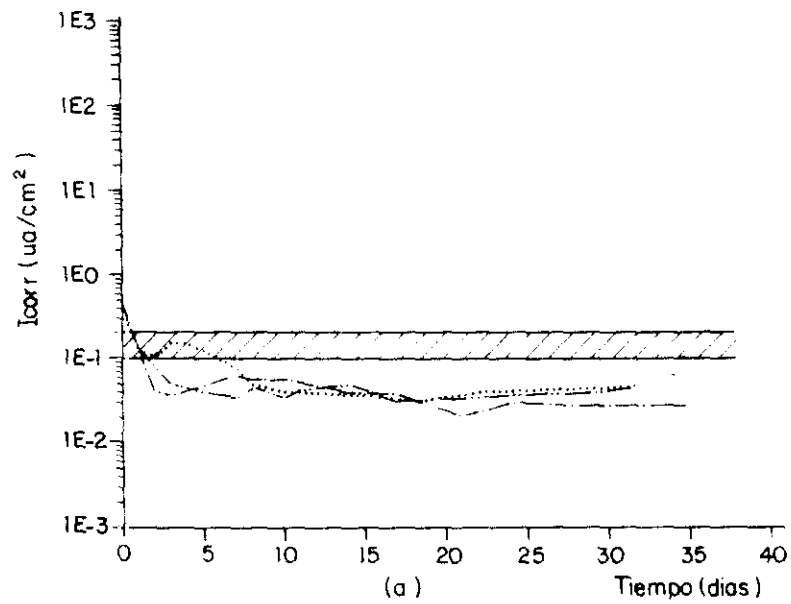


Figura 42.- Evolucion de la I_{corr} con el tiempo.

IV.2.3. OBSERVACIONES VISUALES Y CORRELACION ENTRE LAS PERDIDAS GRAVIMETRICAS Y LAS CALCULADAS A PARTIR DE LAS MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSION

Al finalizar el tiempo de ensayo se extrajeron los aceros, apreciándose en la mayoría de los casos, a excepción de los aceros de las disoluciones de 0.01 M de K_2SO_4 y algunos de 0.05 y 0.025 M, un ataque localizado en una o ambas interfases cinta-acero (corrosión en resquicio). Los productos de corrosión eran de color verde oscuro en las zonas más externas en contacto con la disolución, y de color negro en contacto con el metal. El producto de color verdoso fué tomando diferentes tonalidades de color pardo al entrar en contacto con la atmósfera.

Una vez decapados y pesados, se correlacionaron las pérdidas de peso sufridas por los aceros con las calculadas a partir de la integración de las áreas delimitadas por las curvas I_{corr} -tiempo de los gráficos de la figura 42. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 43.

Cuando los aceros sufrieron ataque localizado y presentaron velocidades de corrosión altas (0.2, 0.1, 0.05 y 0.025 M), existe una buena correlación entre las pérdidas de peso determinadas por diferencia de pesada y las calculadas a partir de la técnica electroquímica empleada. Sin embargo, no se observa lo mismo cuando los aceros presentan velocidades de corrosión bajas.

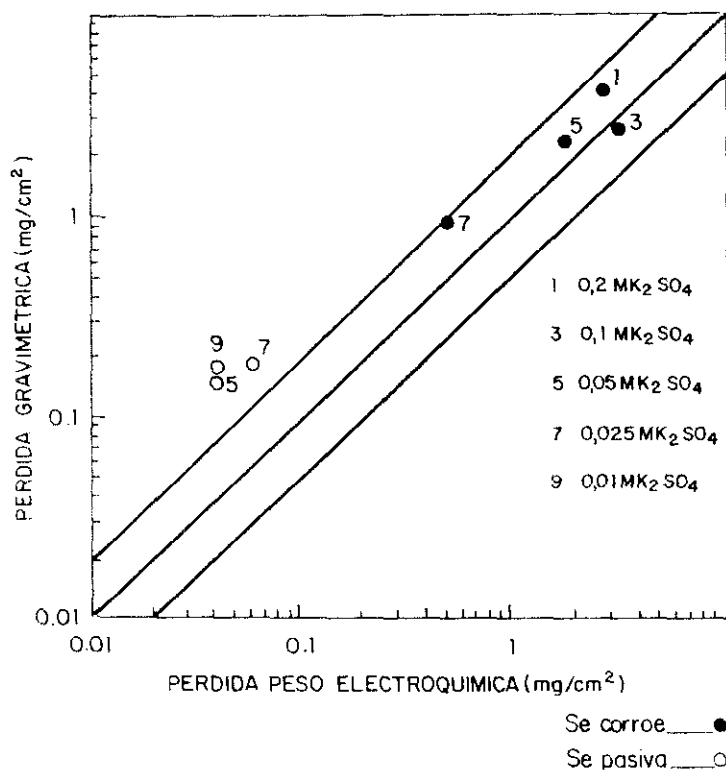


Figura 43.- Comparación entre los resultados gravimétricos y los obtenidos electroquímicamente.

IV.2.4. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIODINAMICAS

Con el objetivo de profundizar en el estudio sobre el comportamiento electroquímico del acero de pretensado en disoluciones de Ca(OH)_2 sat. con diferentes adiciones de K_2SO_4 . Así como, para la determinación del posible rango de potenciales donde el acero pudiera sufrir Corrosión Bajo Tensión, se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas a 1000 y 10 mV/min, en condiciones aireadas y desaireadas, y superficies prepolarizadas.

IV.2.4.1. RESULTADOS EN CONDICIONES AIREADAS

a) Curvas a 10 mV/min.

Los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 10 mV/min, para aceros sumergidos en disoluciones a diferentes concentraciones de K_2SO_4 se muestran en la figura 44, en condiciones aireadas.

No se aprecian diferencias entre las curvas obtenidas para las diversas concentraciones de K_2SO_4 , registrándose en general intensidades de corriente muy bajas hasta potenciales de +600 mV (ECS) y a partir de este momento un incremento brusco de la intensidad de corriente, correspondiente al desprendimiento de oxígeno.

b) Curvas a 1000 mV/min.

En la figura 45 se muestran los resultados obtenidos para el barrido en dirección anódica a 1000 mV/min y en condiciones aireadas.

Se observa la aparición de un pico anódico de relativamente baja intensidad, en una región de potenciales entre -670 y -640 mV (ECS) que tiende a disminuir en intensidad, al decrecer la concentración de sulfatos en el medio. Las densidades de corriente de repasivación también disminuyen con el contenido en K_2SO_4 .

Es de señalar para las concentraciones de 0.025, 0.05 y 0.01, en el rango de -100 a 0 mV, un aumento gradual de la densidad de corriente, llegando a formar un pequeño plató para finalmente dispararse al alcanzar los valores de potencial de desprendimiento de oxígeno (+600 mV) (ECS). Este efecto se aprecia mejor en las figuras 48 a 50 y podría estar asociado con la formación de algún óxido que confiera propiedades parcialmente pasivantes a la superficie del metal, cuya explicación podría ser algo similar a la aportada para el caso de las disoluciones con HCO_3^- .

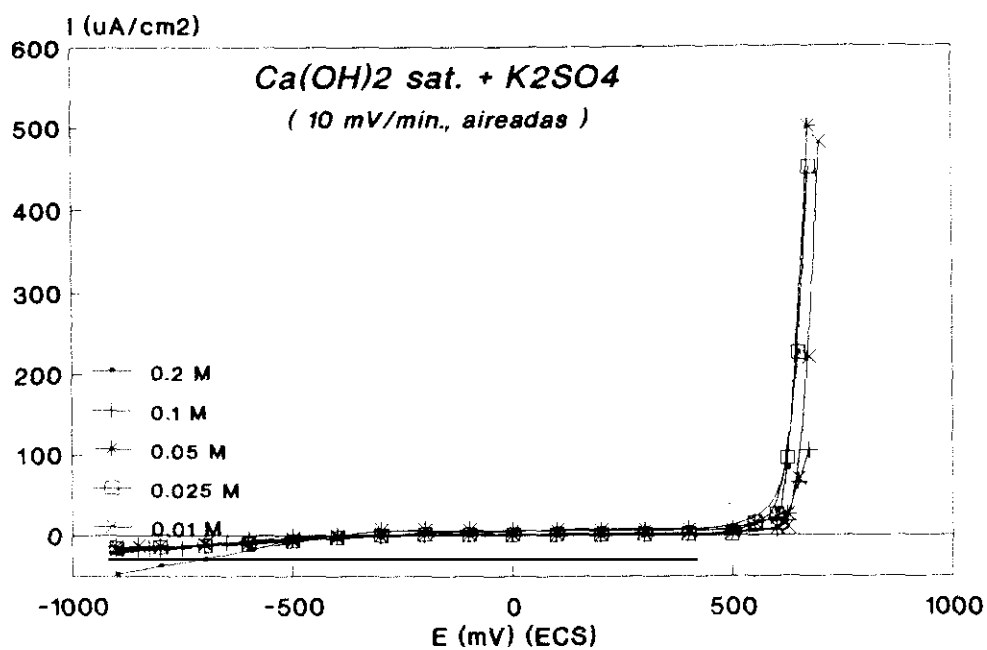


Figura 44.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

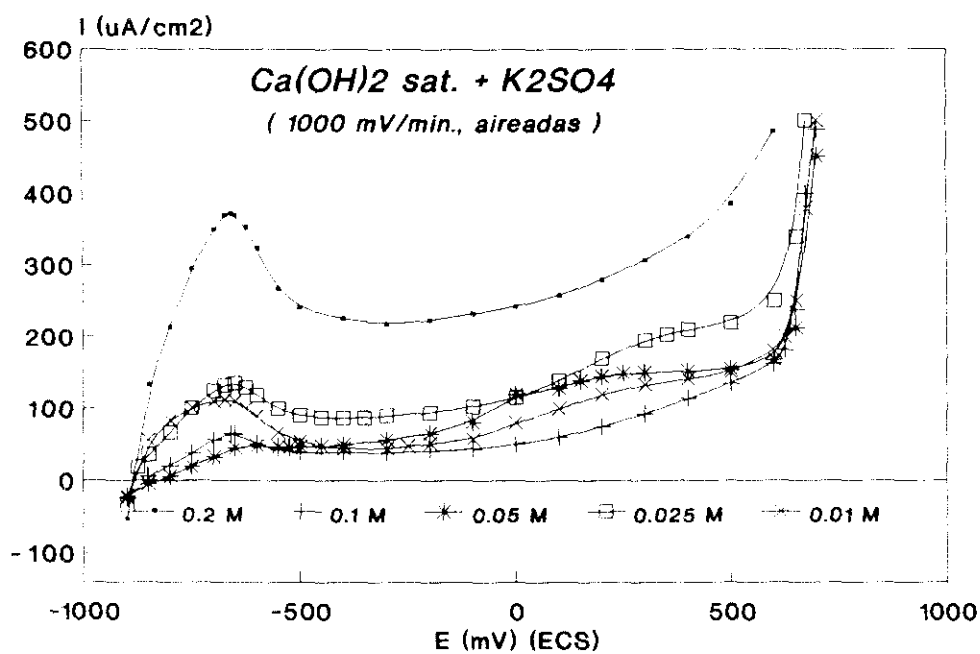


Figura 45.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

c) Comparación entre las curvas de polarización a 1000 y 10 mV/min.

En las figuras 46 a 50, se han representado las curvas a 1000 y 10 mV/min., para el sistema estudiado en condiciones aireadas, con el objetivo de comparar las regiones de aparición de los picos y ver si pueden coexistir zonas de elevada actividad, junto con zonas de pasividad.

En la Tabla VIII se representan los rangos de potenciales de dichas regiones, así como los valores de intensidad máxima I_r (curva de barrido rápida) y lenta I_l (curva de barrido lento), también los valores de $\Delta I = I_r - I_l$ y $\Delta I / I_l$, en las regiones de potencial descritas anteriormente, medidos para cada concentración.

Tabla VIII

K_2SO_4 M/L (aireadas)	E act/pasi (mV) (ECS)	I_r ($\mu A/cm^2$)	I_l ($\mu A/cm^2$)	ΔI ($\mu A/cm^2$)	$\Delta I / I_l$
0.2	-750 a -500	373	-20	393	20
0.1	-700 a -525	65	-11	76	7
0.05	-675 a -500	45	-10	55	6
0.025	-725 a -500	135	-13	148	11
0.01	-750 a -525	112	-10	122	12

Se observa un decrecimiento de los valores de $\Delta I / I_l$, a medida que decrece la concentración de sulfatos, aunque los valores de $\Delta I / I_l$ obtenidos para 0.1, 0.05, 0.025 y 0.01 M son bastante parecidos, siendo a 0.2 M el mayor de todos.

No obstante en ninguna de las disoluciones ensayadas se cumple que: $I_r > 1 \text{ mA/cm}^2$ y $\Delta I / I_l > 1000$. Lo que llevaría a pensar que es poco probable la aparición del fenómeno de la Corrosión Bajo Tensión en estas zonas, según lo predicho por la teoría de Parkins (234).

Sin embargo, se plantea hacer ensayos de CBT en las concentraciones de 0.2 M por ser la condición más activa, en 0.1 M por ser intermedia y en 0.01 M por no apreciarse corrosión.

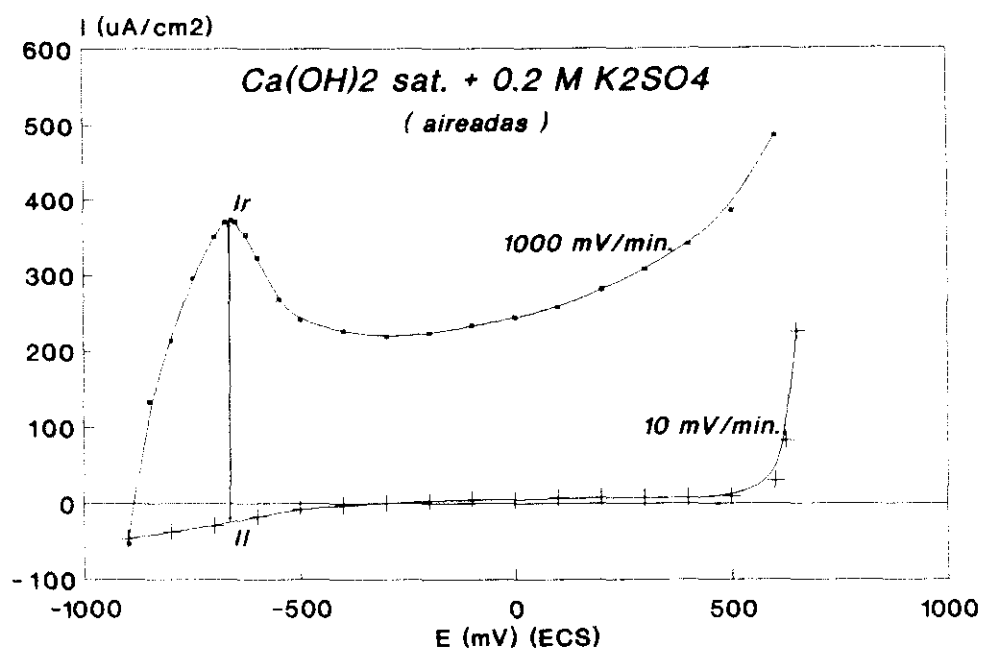


Figura 46.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

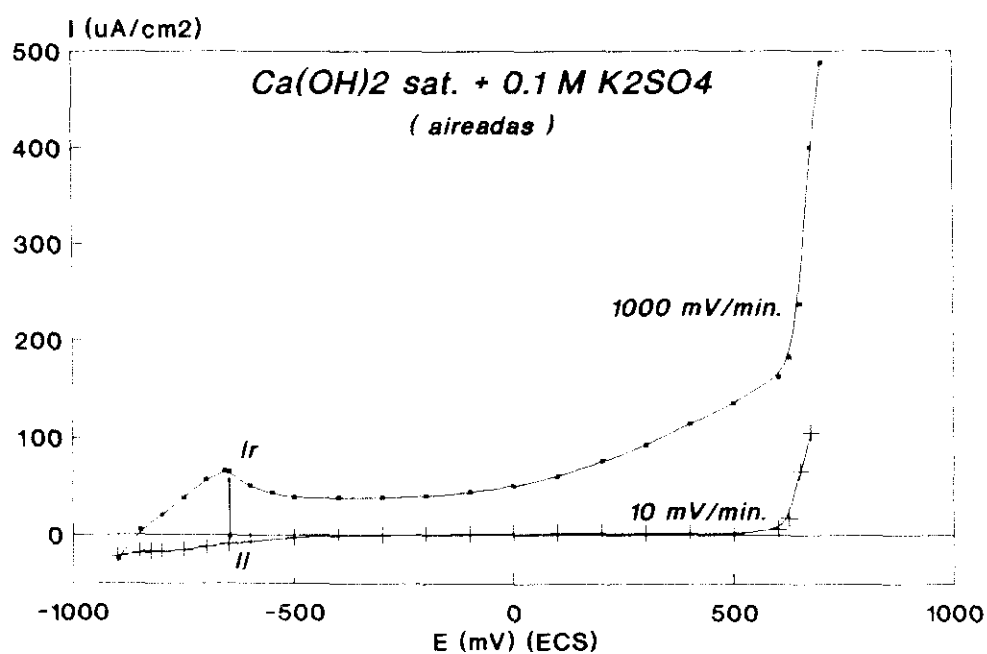


Figura 47.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

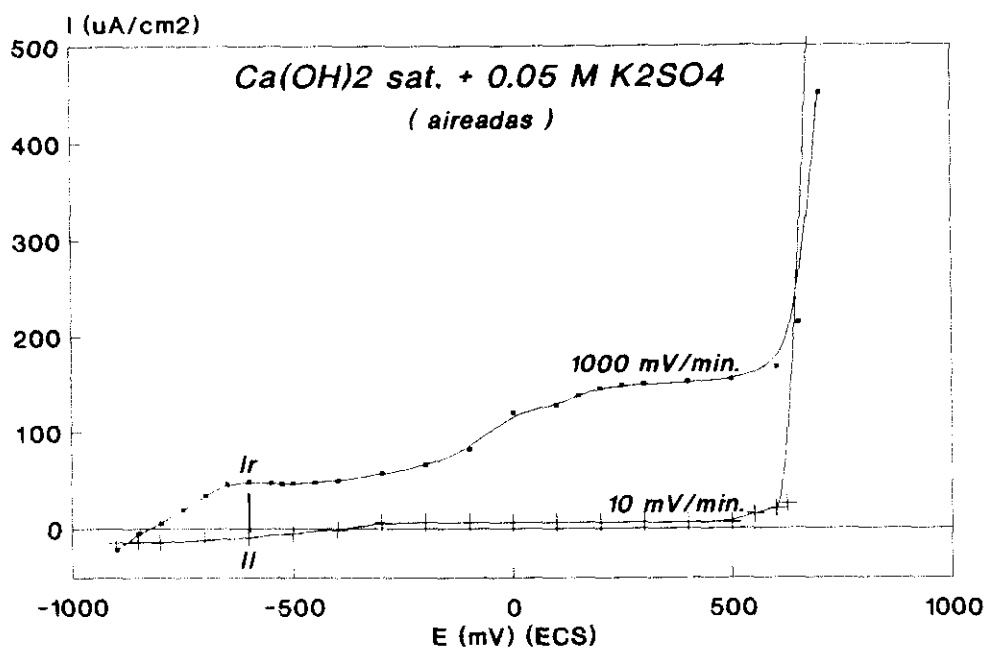


Figura 48.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

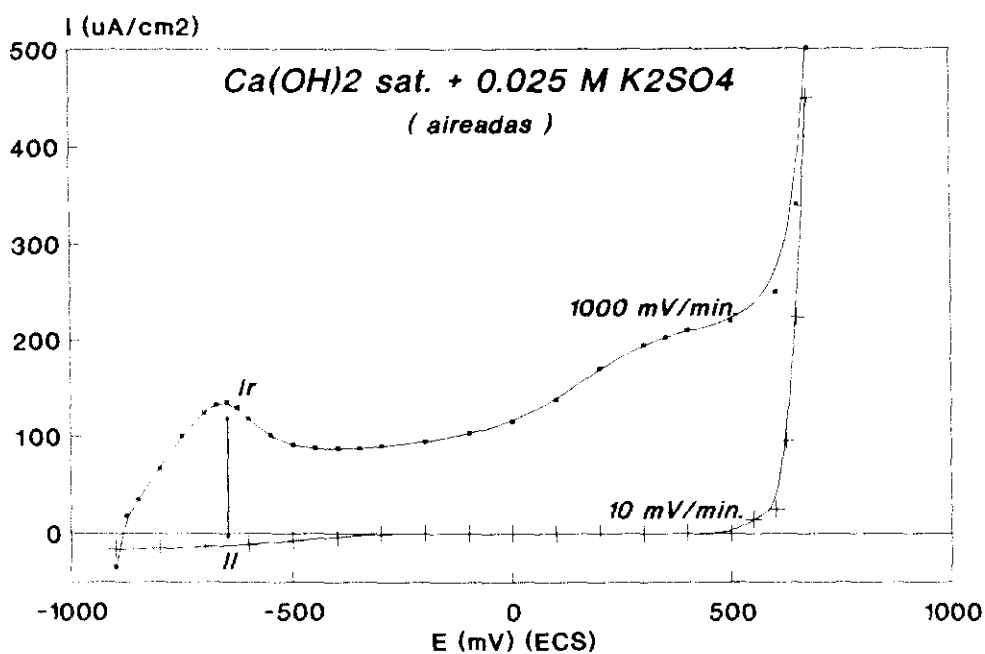


Figura 49.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

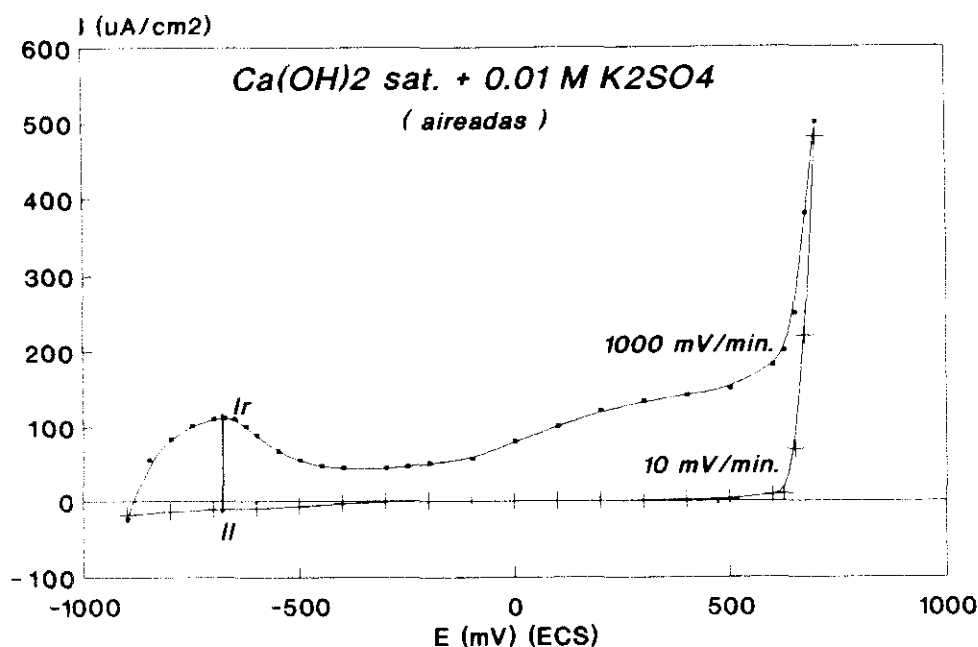


Figura 50.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

IV.2.4.2. RESULTADOS EN CONDICIONES DESAIREADAS.

a) Curvas a 10 mV/min.

En la figura 51 se muestran los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 10mV/min., en condiciones desaireadas.

No se observan diferencias entre las curvas obtenidas para cada concentración. Siendo además estos resultados similares a los obtenidos en condiciones aireadas.

b) Curvas a 1000 mV/min.

Los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 1000 mV/min., en condiciones desaireadas, se representan en la figura 52, donde se observa la aparición de un pico anódico a los mismos potenciales que en condiciones de aireación.

Respecto a las intensidades de dichos picos, no parece que exista una relación entre éstas y las concentraciones de K_2SO_4 . Siendo las intensidades a 0.1 y 0.01 M las mayores obtenidas, y las registradas para 0.2, 0.05 y 0.025 M son similares entre sí (90-100 $\mu A/cm^2$).

Se aprecia de nuevo un ligero incremento en la densidad de corriente en todos los casos, a partir de -200 mV, formando un plató a los +100 mV, siendo éste más destacado en el caso de 0.05 M, hasta llegar a +600 mV (ECS), donde ya ocurre un aumento brusco de la densidad de corriente, relacionado con el desprendimiento de oxígeno.

En una primera comparación entre las curvas obtenidas en condiciones aireadas y desaireadas, se observa que no existen diferencias en cuanto a las regiones de potenciales donde aparecen los picos. Sin embargo, respecto a las intensidades de dichos picos, el de máxima intensidad aparece a diferentes concentraciones de K_2SO_4 . En el caso de las aireadas ocurría a 0.2 M y para las desaireadas a 0.1 M. En general la intensidad de este pico es menor en las desaireadas.

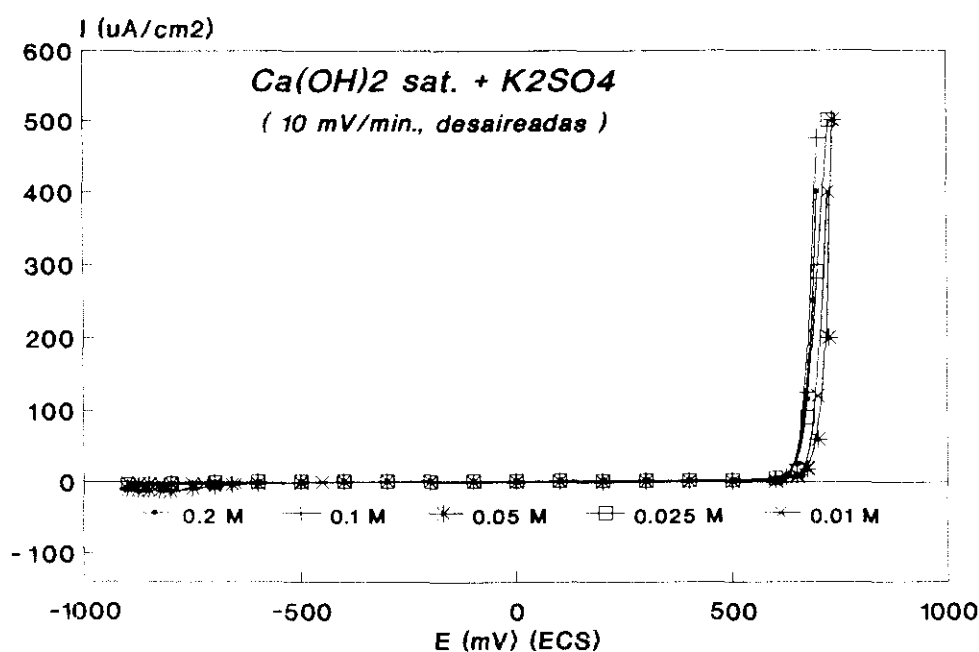


Figura 51.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

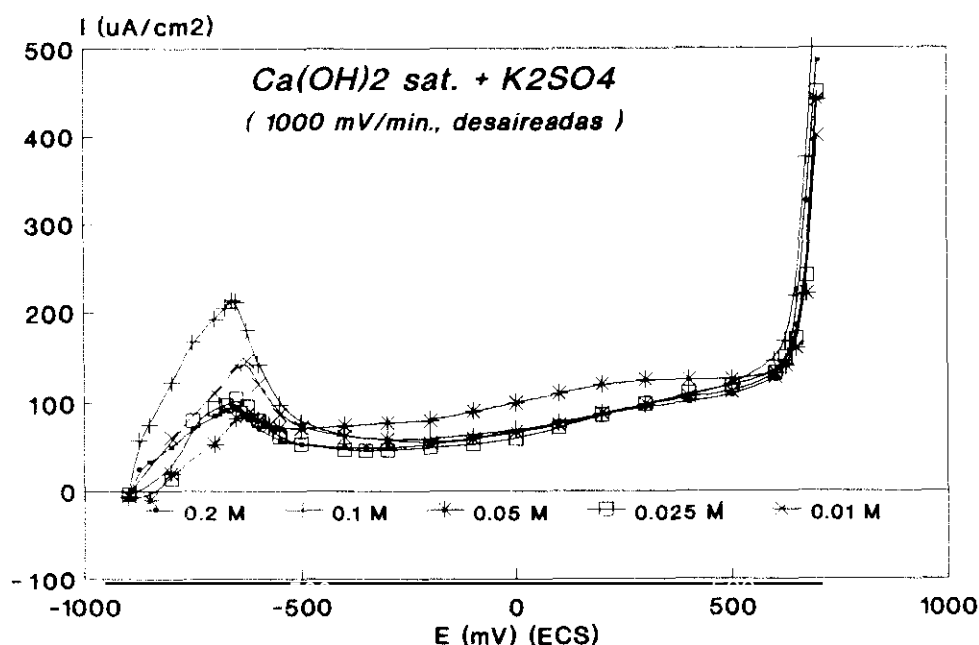


Figura 52.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

c) Comparación entre las curvas de polarización a 1000 y 10 mV/min.

Dada la similitud de las curvas en condiciones aireadas y desaireadas, no se presenta en este apartado la comparación gráfica a 10 y 1000 mV/min. Se dan sin embargo en la tabla IX, las regiones de potencial donde coexiste una mayor actividad junto con una menor, así como los valores de intensidades para cada velocidad de barrido y la relación correspondiente entre ellas.

Tabla IX

K ₂ SO ₄ M/L desaireada	E act/pasi (mV) (ECS)	I _R (μAcm ²)	I _L (μA/cm ²)	ΔI (μA/cm ²)	ΔI/I _L
0.2	-750 a -500	95	-2	97	49
0.1	-750 a -525	214	-3	217	72
0.05	-675 a -500	87	-3	90	30
0.025	-750 a -500	104	-3	107	36
0.01	-700 a -500	146	-3	149	50

No se aprecia una relación entre los valores obtenidos de $\Delta I/I_0$ y la concentración de K_2SO_4 en la disolución. El mayor valor de $\Delta I/I_0$ obtenido es para la disolución de 0.1 M, siendo éste de 72. Se destaca que para todas las concentraciones estudiadas, los valores obtenidos de $\Delta I/I_0$ son mayores que para las ensayadas en condiciones aireadas (Tabla IX).

IV.2.5. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTATICAS Y OBSERVACION VISUAL DE LOS ACEROS ENSAYADOS

El registro de la intensidad de corriente a potencial constante, se realizó con el fin de determinar el potencial límite, por debajo del cual el acero no es susceptible de sufrir corrosión, así como determinar las características del mismo (localizado o generalizado).

Los ensayos fueron hechos para todas las concentraciones de K_2SO_4 estudiadas, en condiciones aireadas y desaireadas en algunos casos. El tiempo de duración del ensayo fue de 24 horas.

IV.2.5.1. RESULTADOS EN CONDICIONES AIREADAS.

Los ensayos fueron realizados para todas las concentraciones estudiadas (0.2, 0.1, 0.05, 0.025 y 0.01 M K_2SO_4). Se hizo un barrido completo desde -700 hasta +800 mV (ECS), para la disolución ensayada a 0.2 M, a las restantes concentraciones, se trabajó solamente a los potenciales necesarios para determinar el potencial límite o potencial de ruptura, E_r .

Los resultados obtenidos se representan en las figuras 53 a 57, mediante las cuales se han extraído los potenciales de ruptura (E_r), que se dan en la Tabla X.

Tabla X

K_2SO_4 M/L	0.2	0.1	0.05	0.025	0.01
E (mV) (ECS)	-400	-400	-400	-300	no sufrió ataque

Se observa, que el potencial por debajo del cual el acero no sufre ataque localizado, parece tender a valores más positivos a medida que la concentración de sulfato decrece, hasta la de 0.01 M K_2SO_4 , donde el acero se pasiva.

El tiempo de inducción, determinado por el tiempo que tarda en producirse un aumento brusco de la densidad de corriente, decrece a medida que el potencial de ensayo se hace más positivo. Por otra parte, este tiempo se hace mayor a medida que decrece el contenido de K_2SO_4 en el medio.

En la figura 58 se representan los valores de la densidad de corriente obtenidos, en valor absoluto, al final del ensayo (24 horas) cuando ésta se ha estabilizado y en función del potencial de ensayo.

Para el caso de la disolución a 0.2 M K_2SO_4 , que fue la estudiada con más detalle, pueden definirse cuatro regiones diferentes:

La **primera**, que comprende desde los potenciales de desprendimiento de hidrógeno y -400 mV (ECS), con intensidades finales entre 10^2 y 0 $\mu A/cm^2$, las cuales decrecen al desplazarse el potencial a valores más positivos.

La **segunda** entre -350 y -300 mV, con intensidades finales que crecen al desplazarse el potencial a valores más positivos, llegando a valores de $10^2 \mu A/cm^2$.

La **tercera**, entre -300 a +300 mV con elevadas intensidades finales y constantes ($3 \times 10^3 \mu A/cm^2$) y por tanto de una corrosión más activa.

La **cuarta**, entre +300 a +600 mV, con intensidades finales que decrecen ligeramente al desplazarse el potencial a valores más positivos ($10^1 \mu A/cm^2$), hasta llegar al desprendimiento de oxígeno, donde empezaría a incrementarse.

Finalmente destacar que para los ensayos en la disolución 0.01 M, las intensidades son mucho menores respecto de las obtenidas para 0.2 M K_2SO_4 , en la misma región de potenciales.

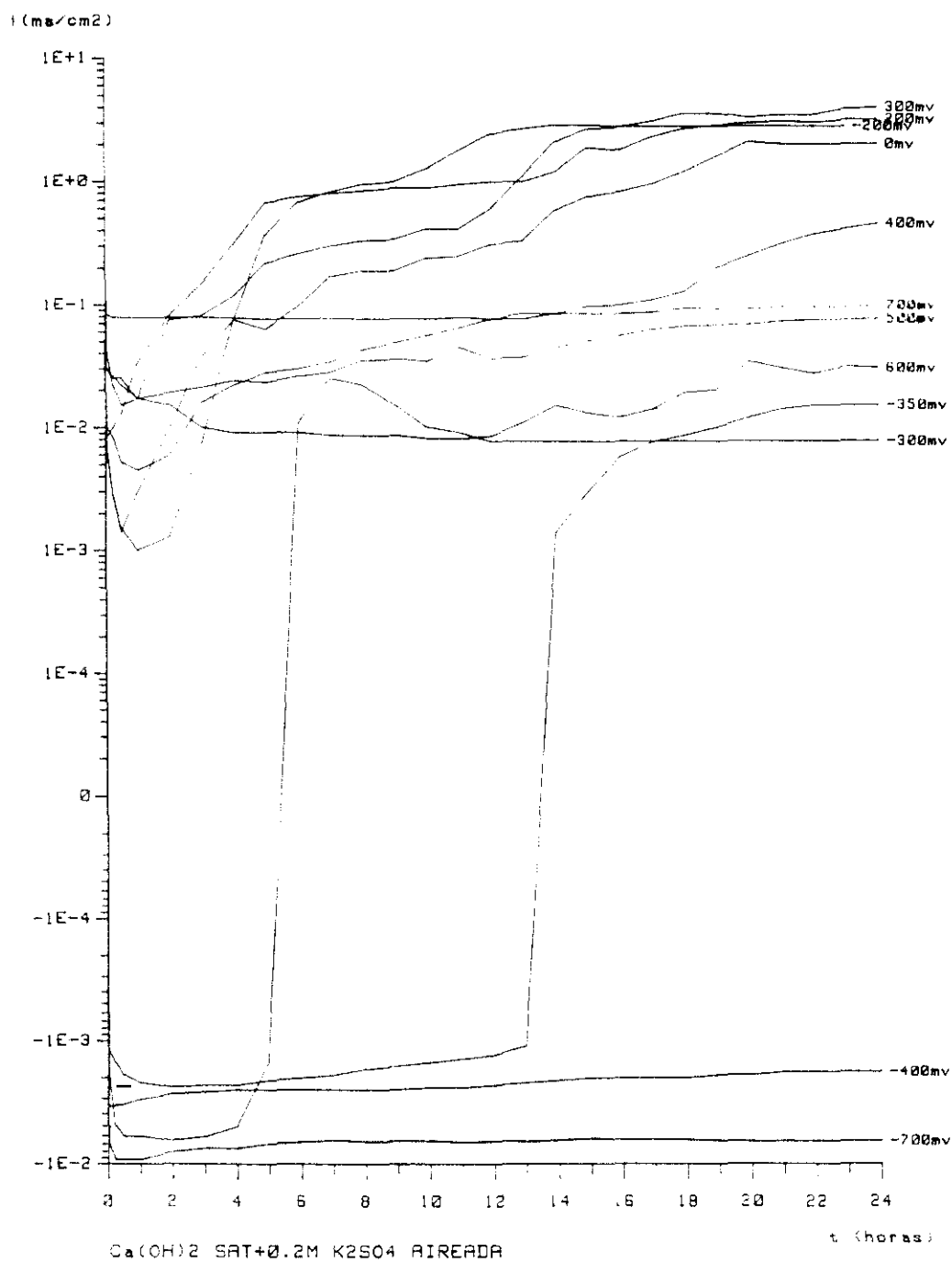


Figura 53.- Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.

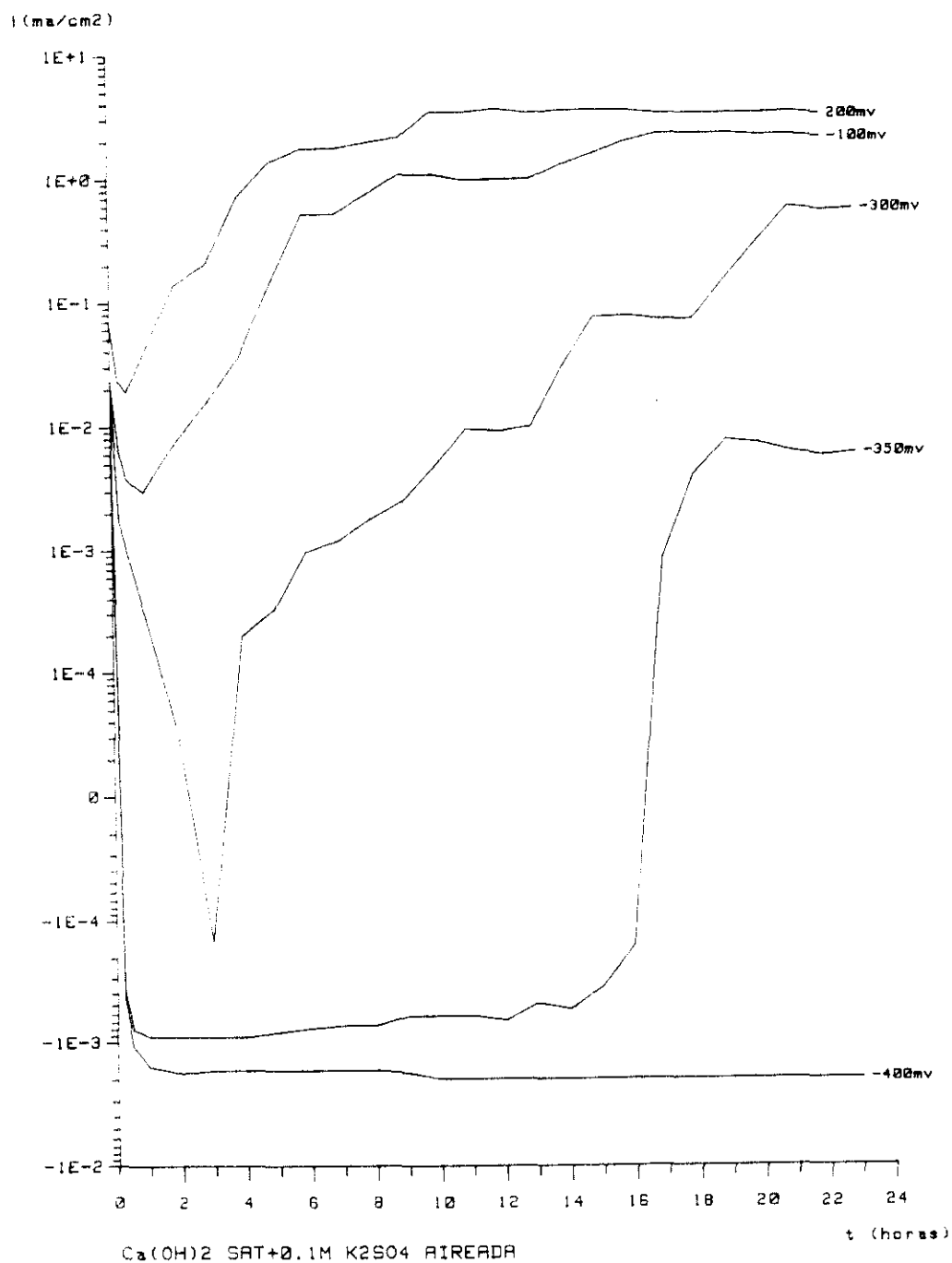


Figura 54.- Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.

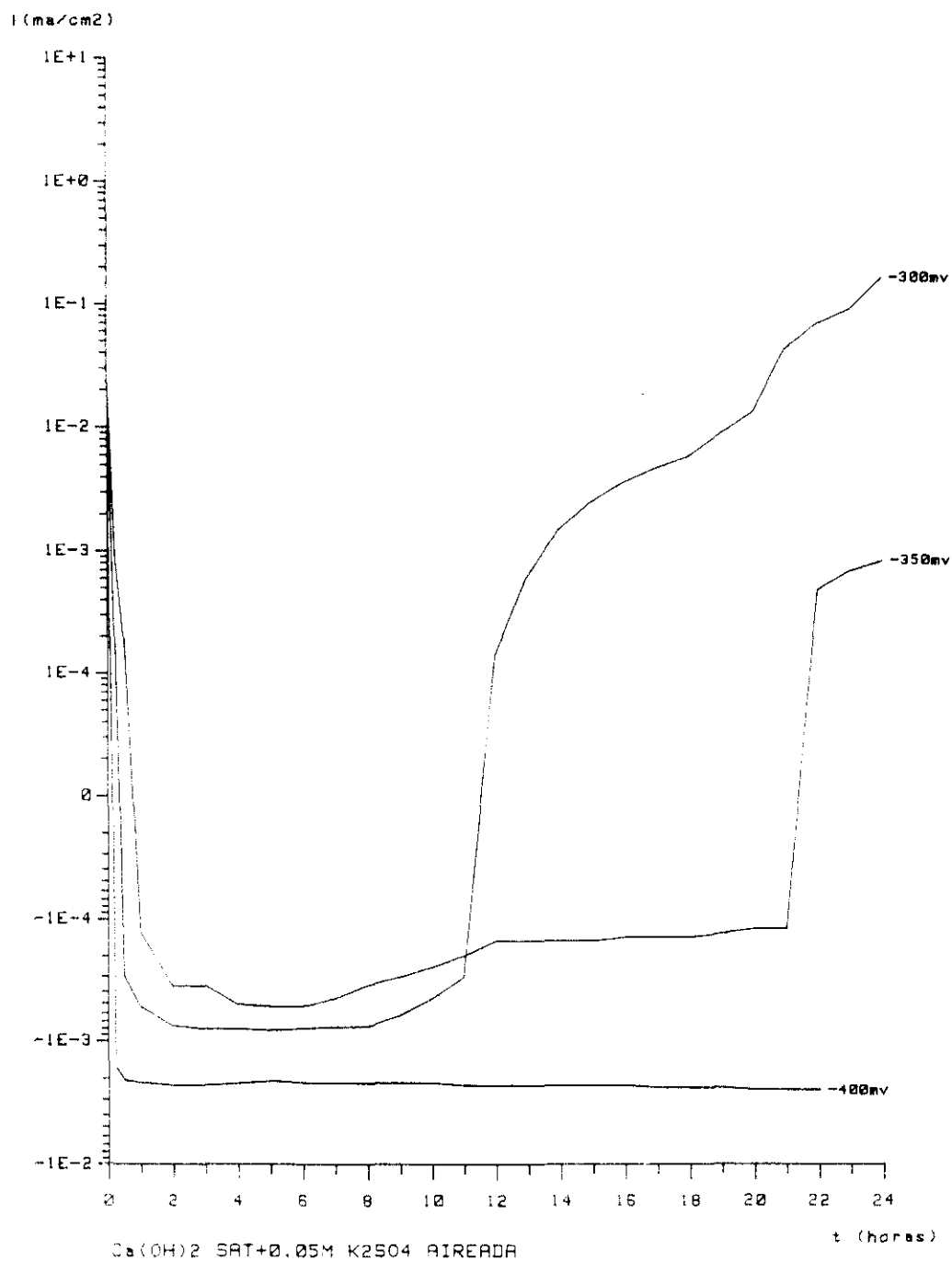
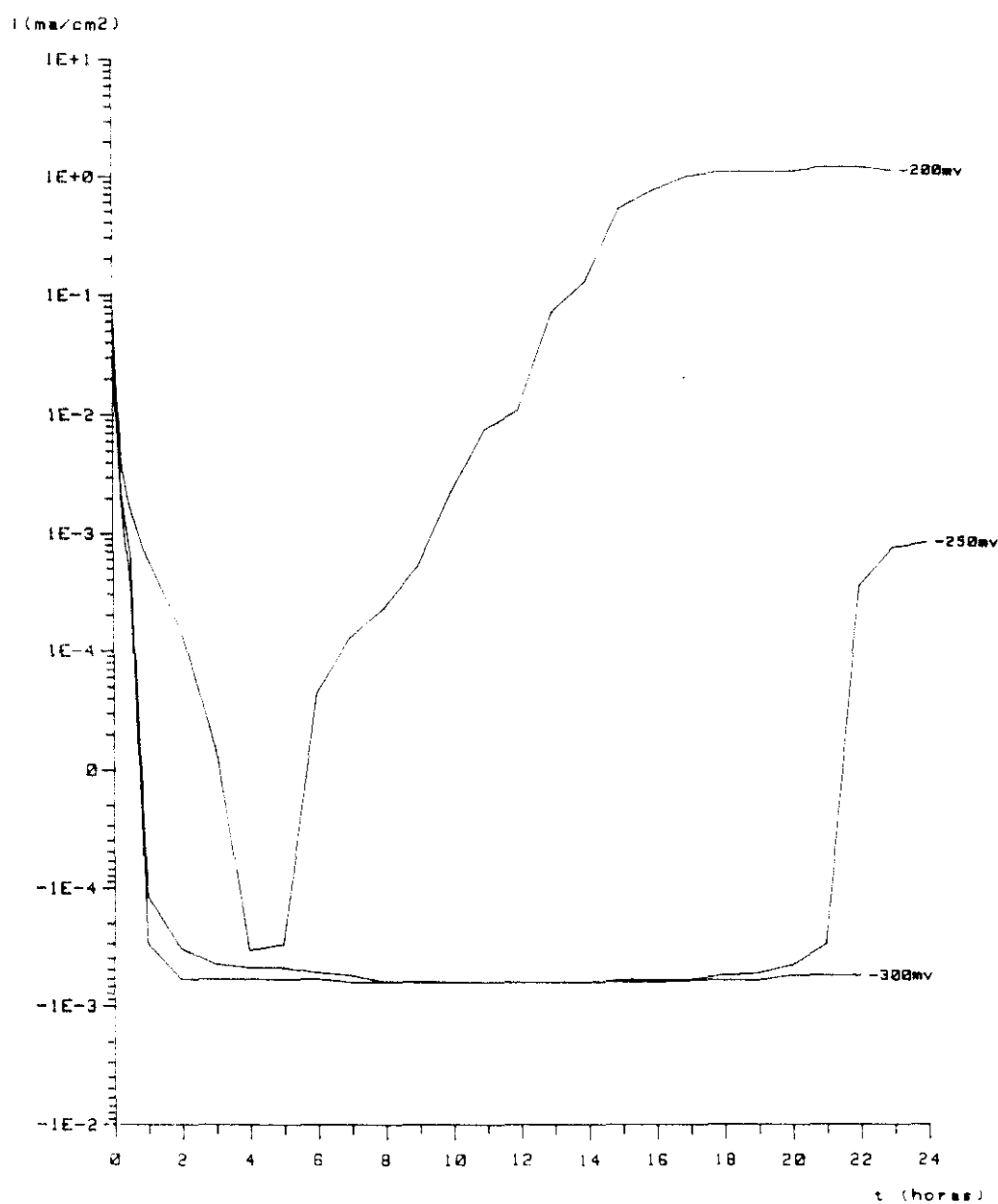
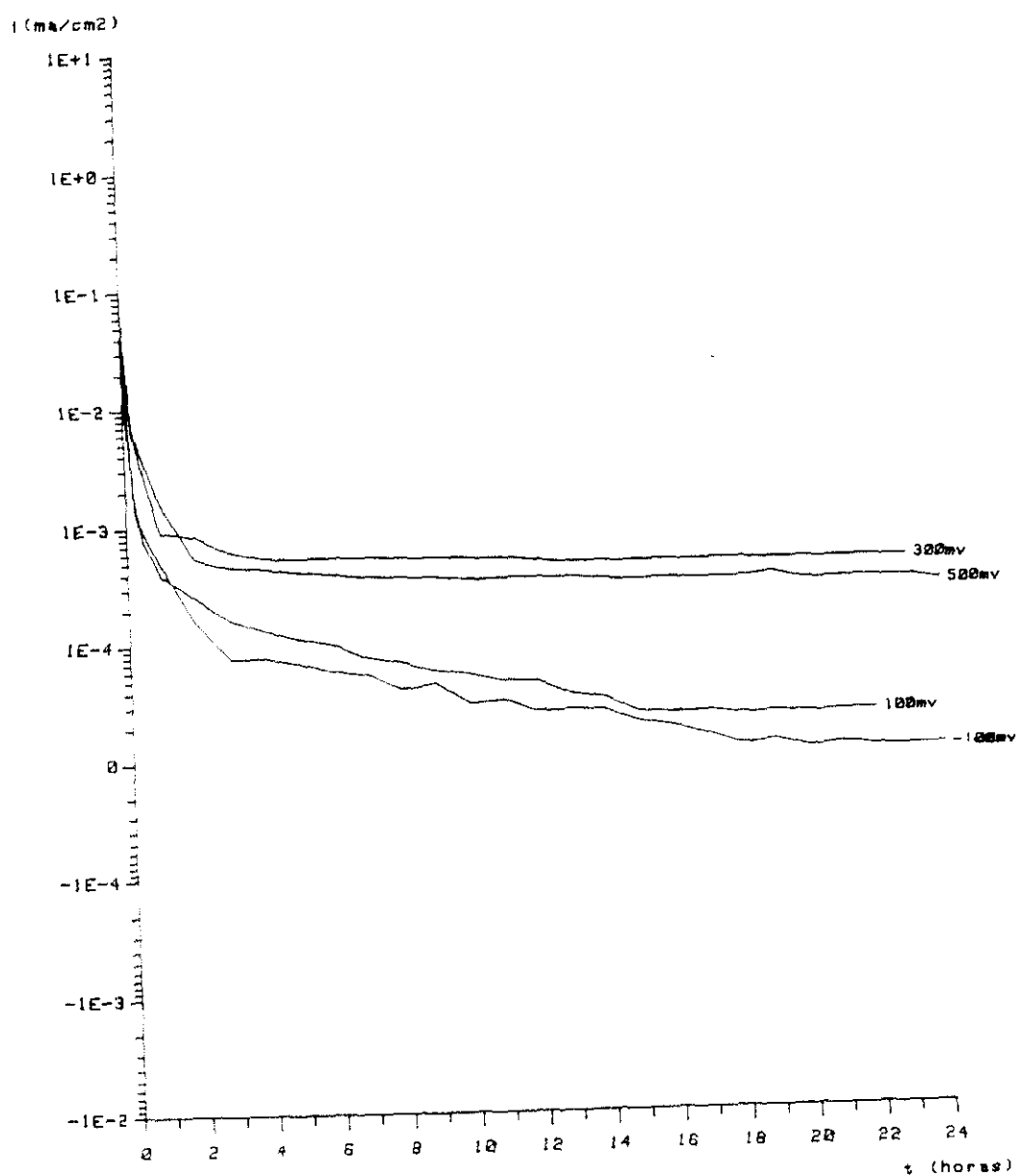


Figura 55.- Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.



Ca(OH)₂ SAT+0.025M K₂SO₄ AIREADA

Figura 56.- Evolución de la intensidad de corriente a potencial constante.



Ca(OH)_2 SAT+0.01M K_2SO_4 AIREADA

Figura 57.- Evolución de la intensidad de corriente a potencial constante.

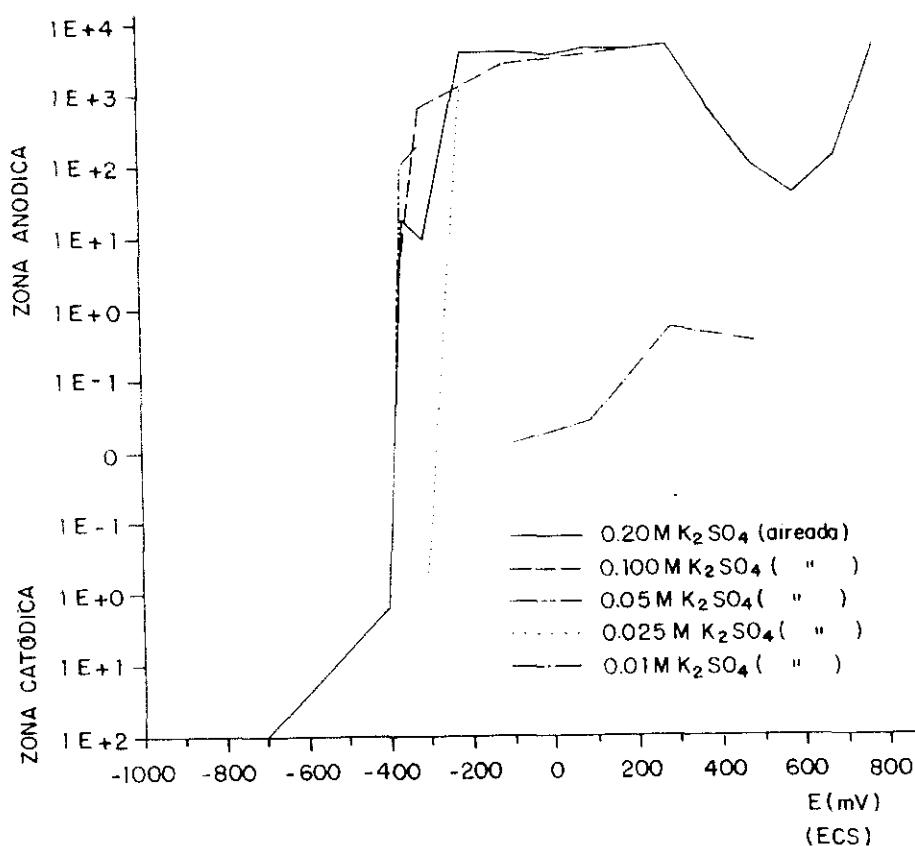


Figura 58.- Registro de la Intensidad de corriente a las 24 horas para cada potencial.

IV.2.5.2. RESULTADOS EN CONDICIONES DESAIREADAS Y CONVECCION.

Los ensayos fueron realizados en disoluciones de 0.2 y 0.1 M de K_2SO_4 y los resultados obtenidos se muestran en las figuras 59 y 60. Los resultados obtenidos, para ambas concentraciones, indicaron que el límite del potencial por debajo del cual el acero no sufre ataque localizado, se sitúa en valores cercanos a los -400 mV (ECS).

Donde al igual que los ensayos realizados en condiciones aireadas, el tiempo de inducción se hace menor a medida que vamos a potenciales más positivos y por otro lado a menor concentración de sulfato el tiempo de inducción será mayor.

En la figura 61, se representan los valores obtenidos de las densidades de corriente a las 24 horas en función del potencial de ensayo, para las disoluciones de 0.2 y 0.1 M K_2SO_4 . En ella se aprecia que las densidades de corriente obtenidas en condiciones desaireadas y con la agitación del flujo de N_2 son algo menores que en las aireadas.

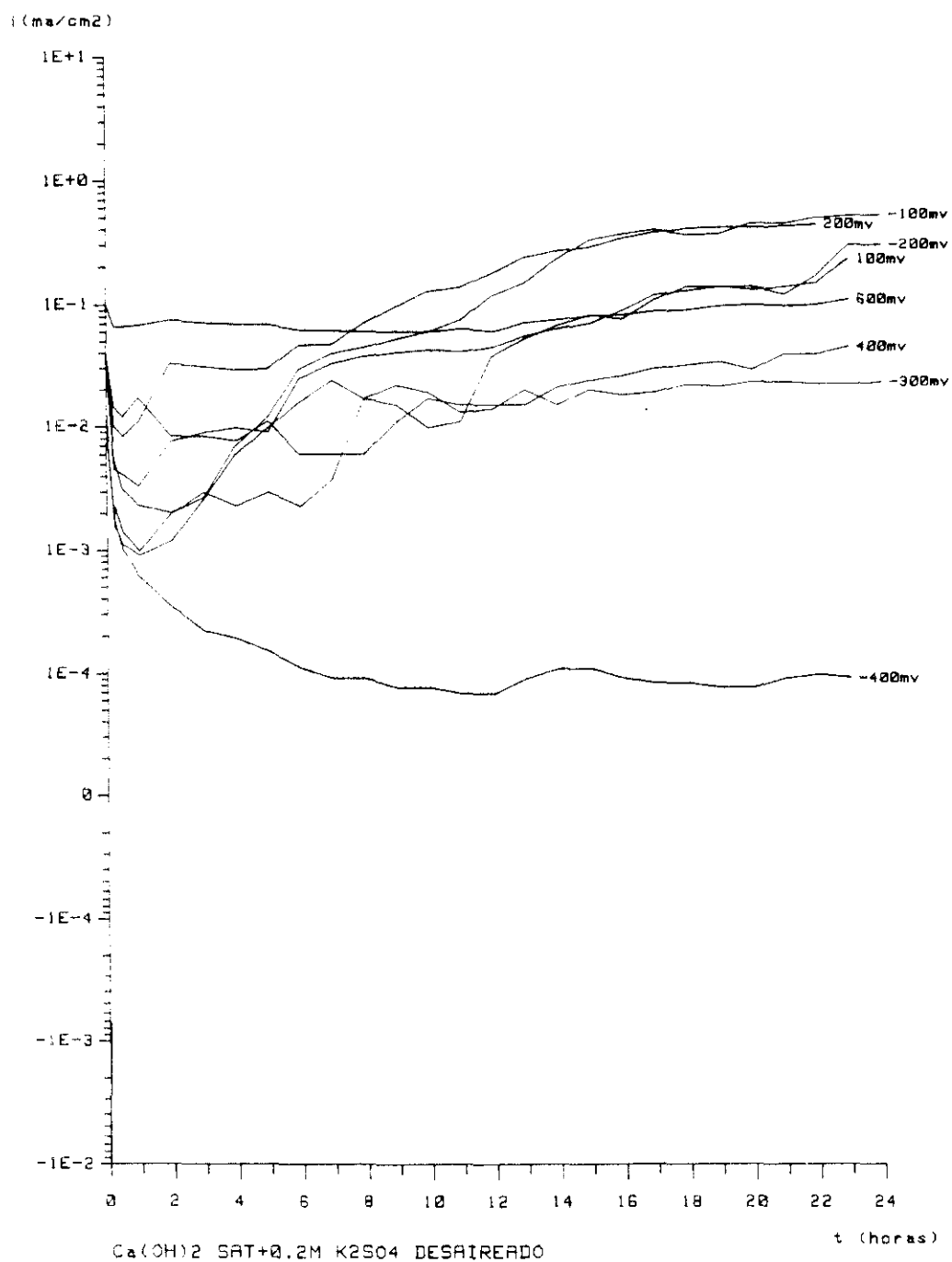
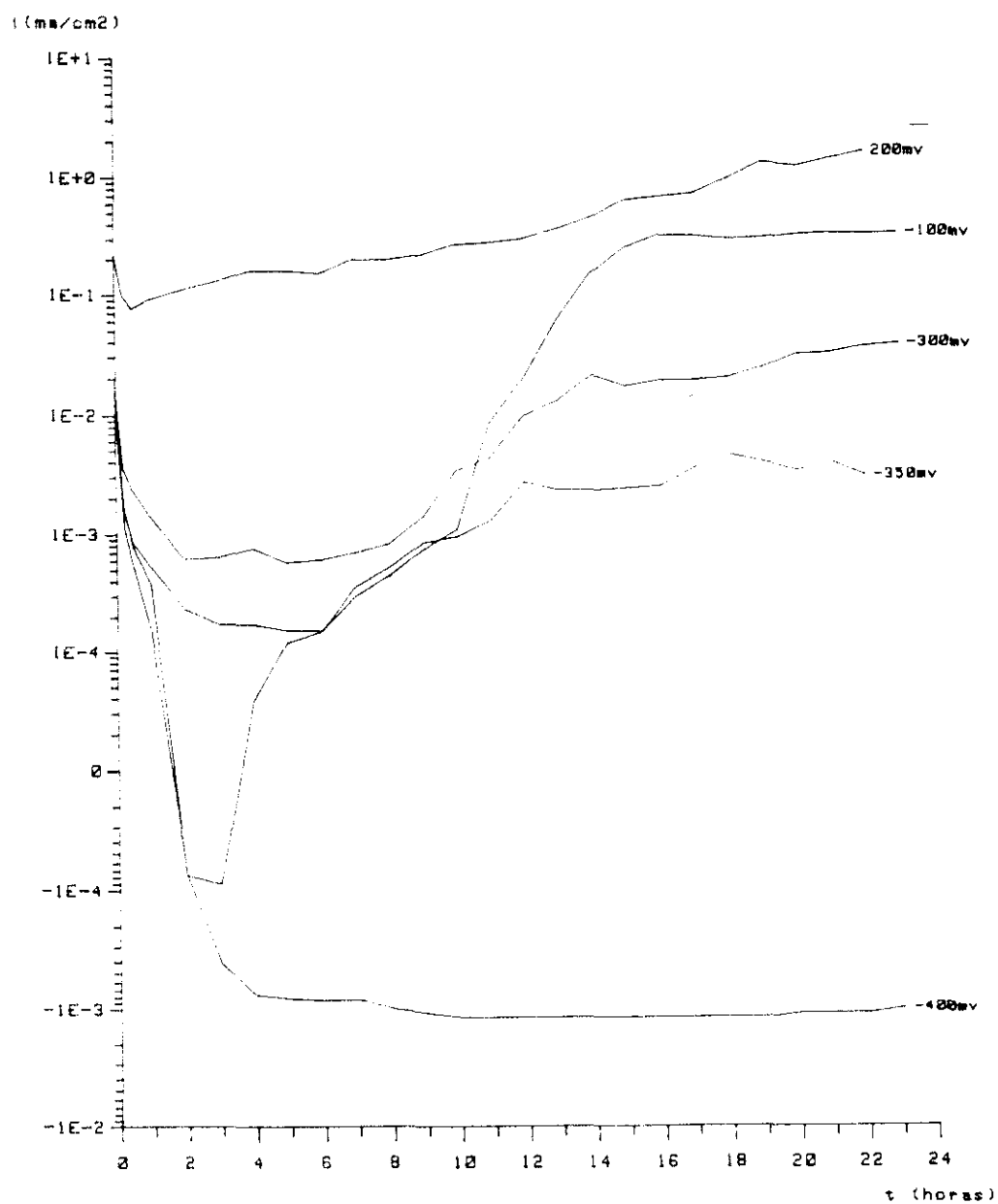


Figura 59.- Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.



Ca(OH)₂ SAT+0.1M K₂SO₄ DESAIRERDA

Figura 60.- Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.

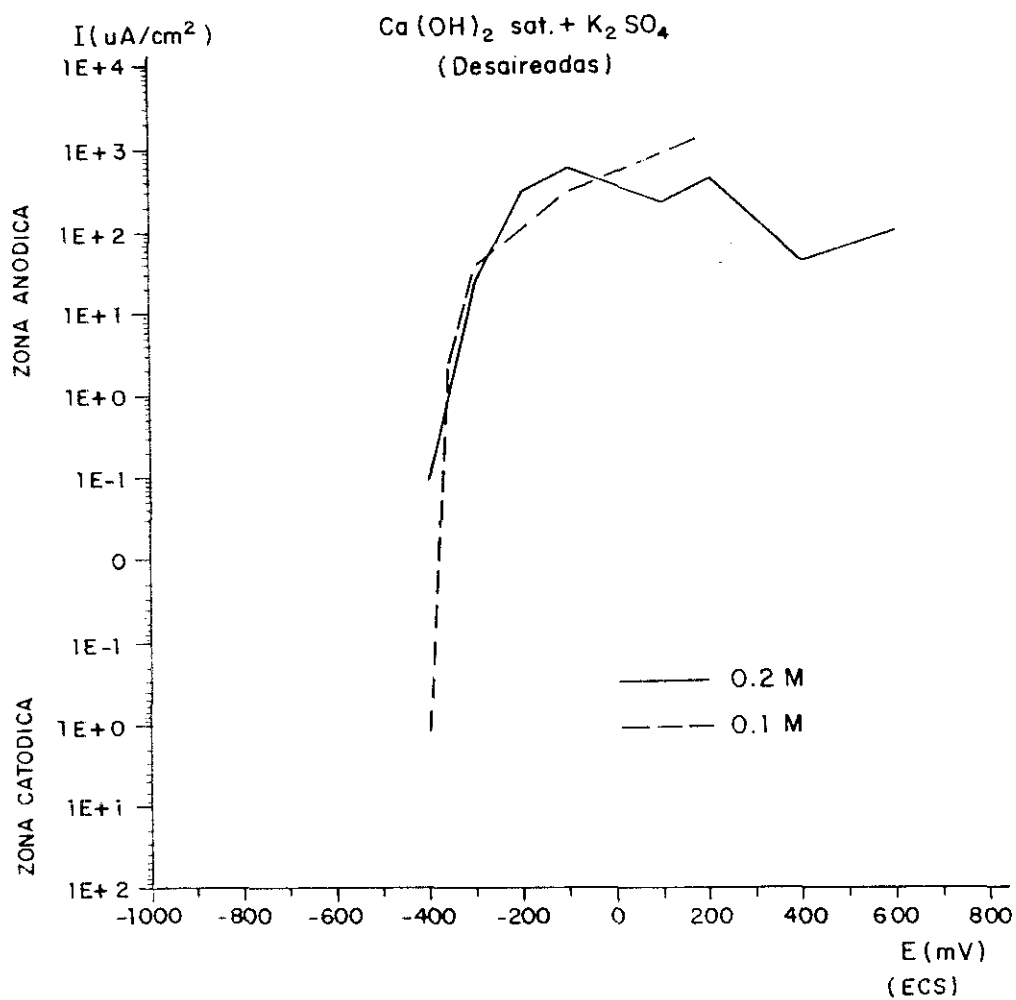


Figura 61.- Registro de la Intensidad de corriente a las 24 horas para cada potencial.

IV.2.5.3. OBSERVACIONES VISUALES DE LOS ACEROS ENSAYADOS.

Tras cada ensayo potencioestático, los aceros fueron examinados para determinar el grado y tipo de ataque sufrido. A continuación se hace una descripción para cada una de las disoluciones ensayadas.

a) 0.2 M K_2SO_4 (aireadas)

Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
+700	resquicios y picaduras (pocas)
+600	resquicios y picaduras (muchas)
+500	resquicios y picaduras (pocas)
+400	resquicios, ataque local y picaduras
+300	resquicios, ataque local y picaduras
+200	resquicios, ataque local extendido
+100	resquicios, ataque local muy extendido
0	resquicios, ataque local muy extendido
-100	resquicios, ataque local muy extendido
-200	resquicios, ataque local muy extendido
-300	resquicio en una interfase y picaduras en la otra
-350	resquicios en ambas interfases
-400	sin ataque
-700	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados se observa en las fotografías 9. La representación esquemática de los tipos de ataque encontrado, es como el descrito en la figura 62.

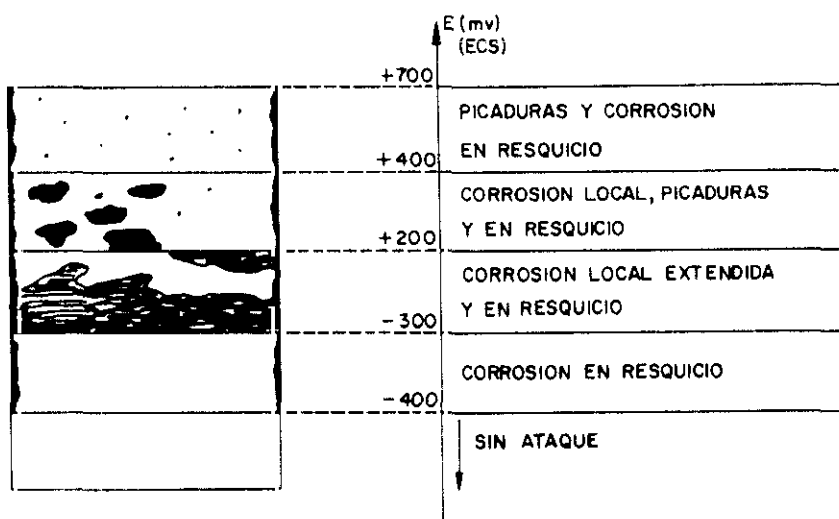


Figura 62.- Representación del tipo de ataque en función del potencial, para los aceros ensayados en las disoluciones aireadas de $Ca(OH)_2$ sat. + 0.2 M K_2SO_4 .

b) 0.2 M K_2SO_4 (desaireadas y con convección)

Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
+600	resquicio y picaduras
+400	resquicio y picaduras (mayores)
+200	resquicio, picaduras y ataque local próximo a las interfases
-100	resquicio y ataque local mayor en una interfase
-200	resquicio y ataque local próximo a las interfases
-300	resquicio en una interfase y picaduras en la otra
-400	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados se observa en la fotografía 10. La representación esquemática de los tipos de ataque encontrado es como el descrito en la figura 63.

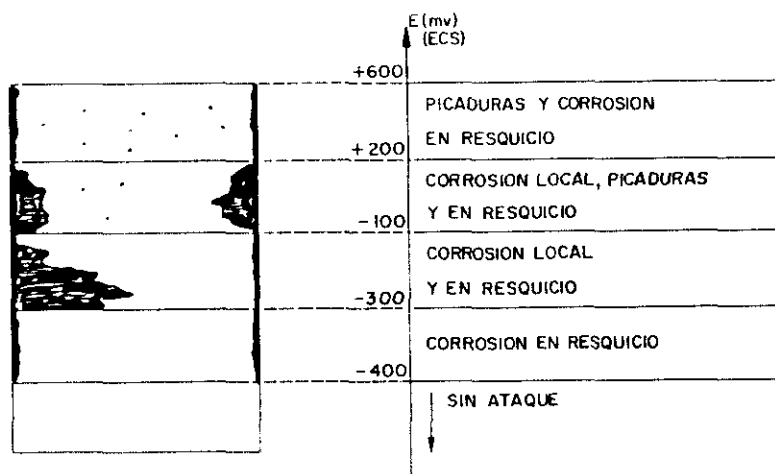


Figura 63.- Representación del tipo de ataque en función del potencial, para los aceros ensayados en las disoluciones desaireadas y con convección de $Ca(OH)_2$ sat. + 0.2 M K_2SO_4 .

c) 0.1 M K_2SO_4 (aireadas)

Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
+200	resquicio y ataque local extendido
-100	resquicio y ataque local extendido (menor que en +200)
-300	resquicio y ataque local (formando cordones que unen ambas interfases)
-350	picaduras en ambas interfases (resquicio)
-400	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados se observa en la fotografía 11. La representación esquemática de los tipos de ataque encontrado es como el descrito en la siguiente figura 64.

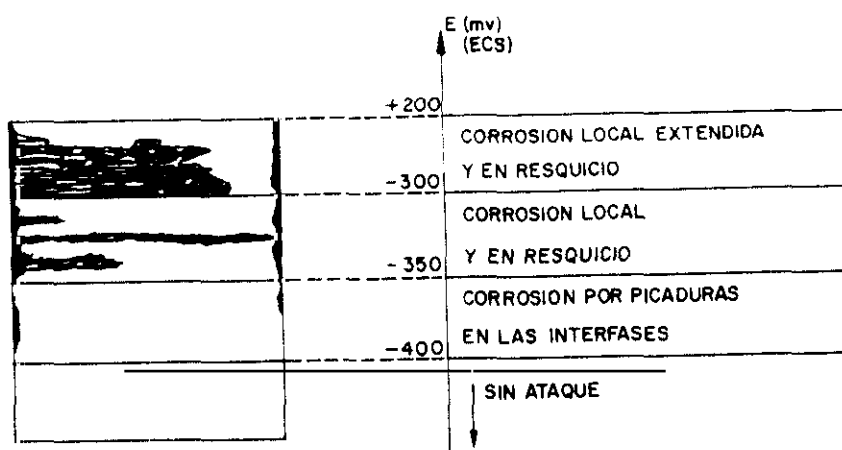


Figura 64.- Representación del tipo de ataque en función del potencial, para los aceros ensayados en las disoluciones aireadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + 0.1 M K_2SO_4 .

d) 0.1 M K_2SO_4 (desaireadas y con convección)

Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
+200	resquicios y picaduras
-100	resquicio en una interfase y ataque local
-300	resquicios
-350	resquicio en una interfase
-400	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados, se observa en la fotografía 12. La representación esquemática de los tipos de ataque encontrado es como el descrito en la figura 65.

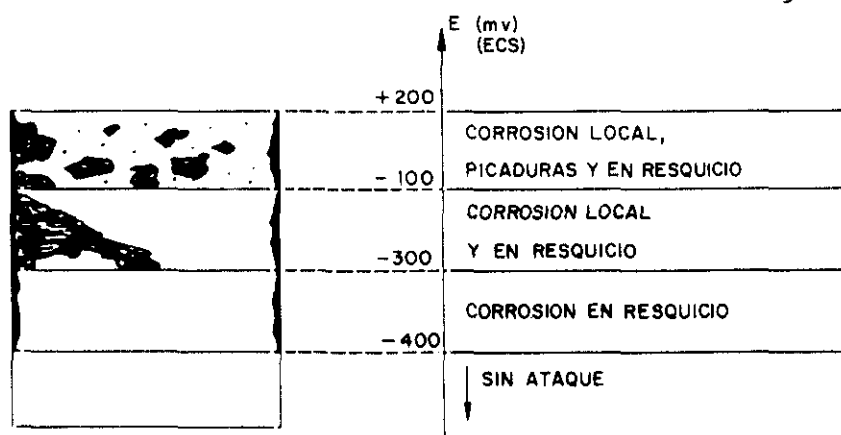


Figura 65.- Representación del tipo de ataque en función del potencial, para los aceros ensayados en las disoluciones desaireadas y con convección de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + 0.1 M K_2SO_4 .

e) 0.05 M K_2SO_4 (aireadas)

	Potencial (mv) (ECS)	Observaciones
	- 300.....	CORROSION LOCAL Y EN RESQUICIO
	- 350.....	CORROSION EN RESQUICIO
	- 400.....	SIN ATAQUE

El aspecto final de los aceros ensayados se aprecia en la fotografía 13.

f) 0.025 M K_2SO_4 (aireadas)

	Potencial (mv) (ECS)	Observaciones
	- 200.....	CORROSION LOCAL Y EN RESQUICIO
	- 250.....	CORROSION LOCAL Y EN RESQUICIO
	- 300.....	SIN ATAQUE

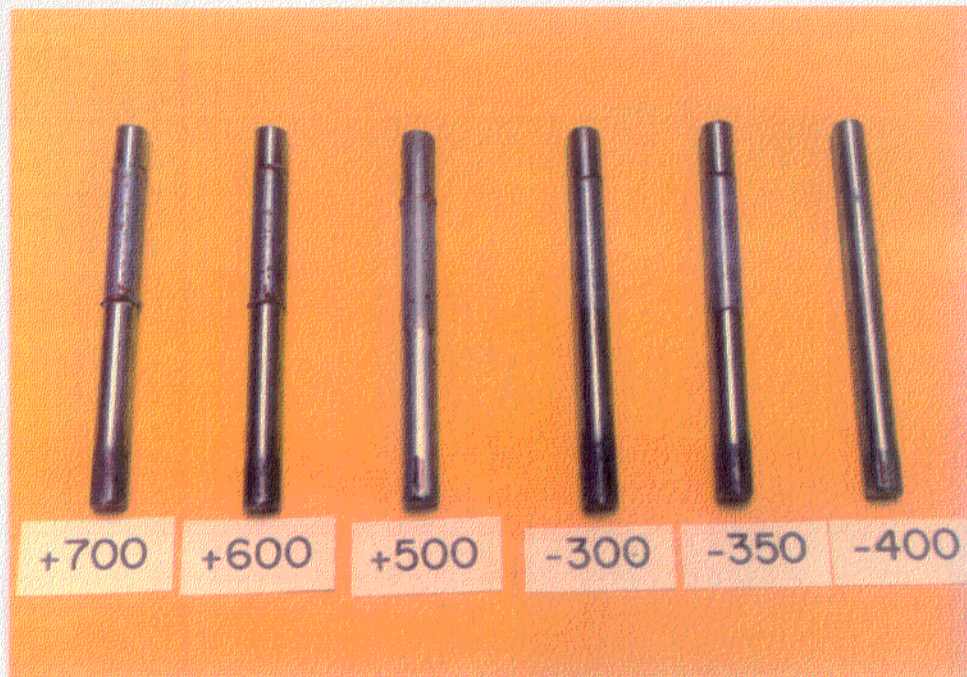
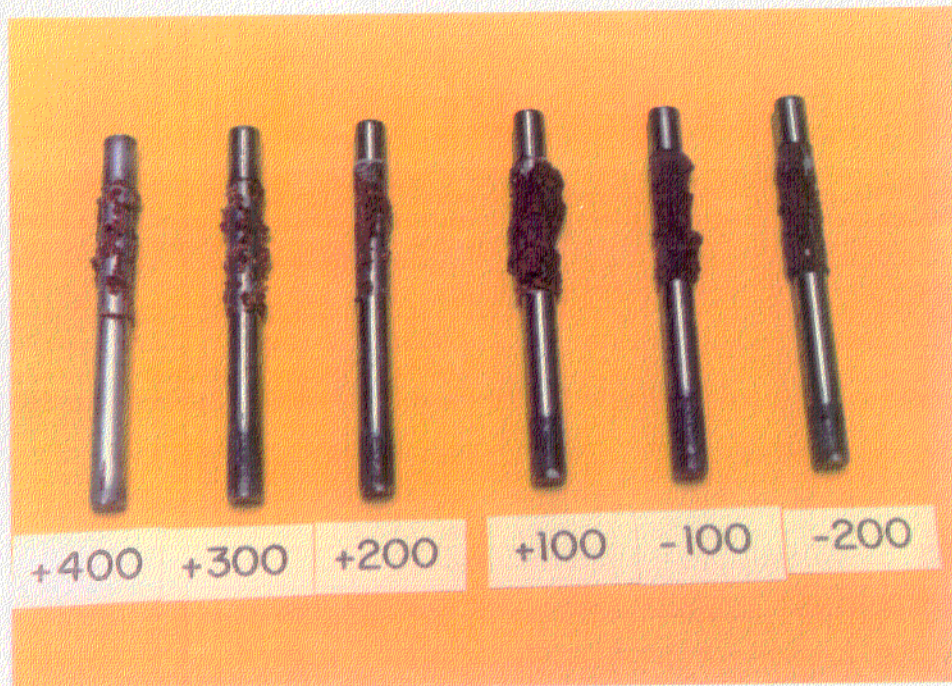
El aspecto final de los aceros ensayados, se aprecia en la fotografía 14.

g) 0.01 M K_2SO_4 (aireadas)

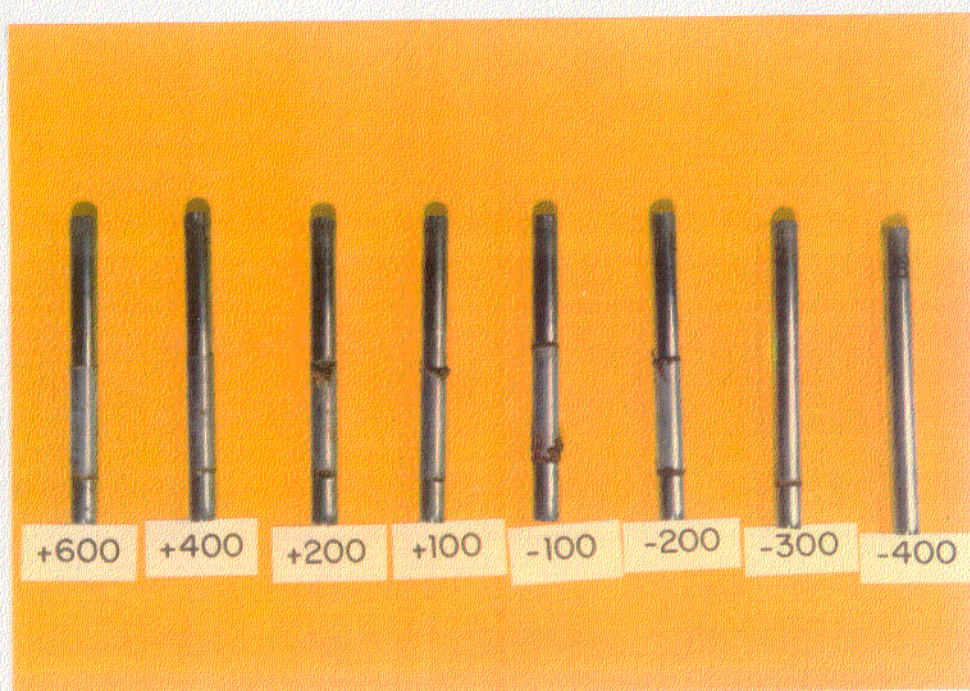
Los aceros ensayados a los potenciales de: +500, +300, +100 y -100 mV (ECS), no sufrieron ataque. El aspecto final de los mismos, se observa en la fotografía 15.

Finalmente decir que siempre que hubo ataque, se apreció un producto de corrosión negro en el fondo y sobre éste, otro de aspecto verde oscuro y algo blanco más superficialmente, que se transforma en uno de color pardo amarillento al estar un tiempo en contacto con la atmósfera.

Es de destacar también, una mayor cantidad de productos de corrosión, así como un ataque local más extendido, en los aceros sumergidos en las disoluciones aireadas respecto a las desaireadas y con el flujo continuo de N_2 .

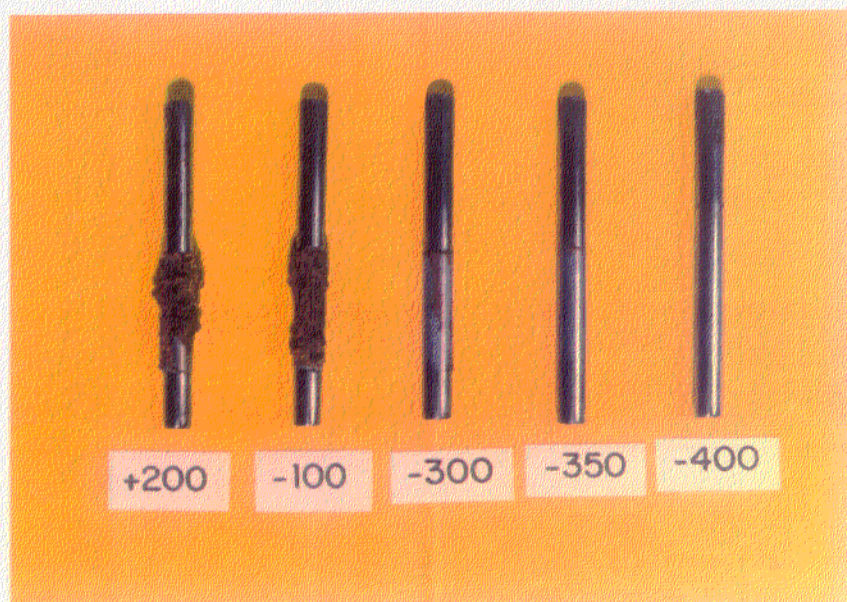


Fotografía 9.- Aspecto final de los aceros ensayados, potenciostáticamente en una disolución aireada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + $0.2 \text{ M K}_2\text{SO}_4$.



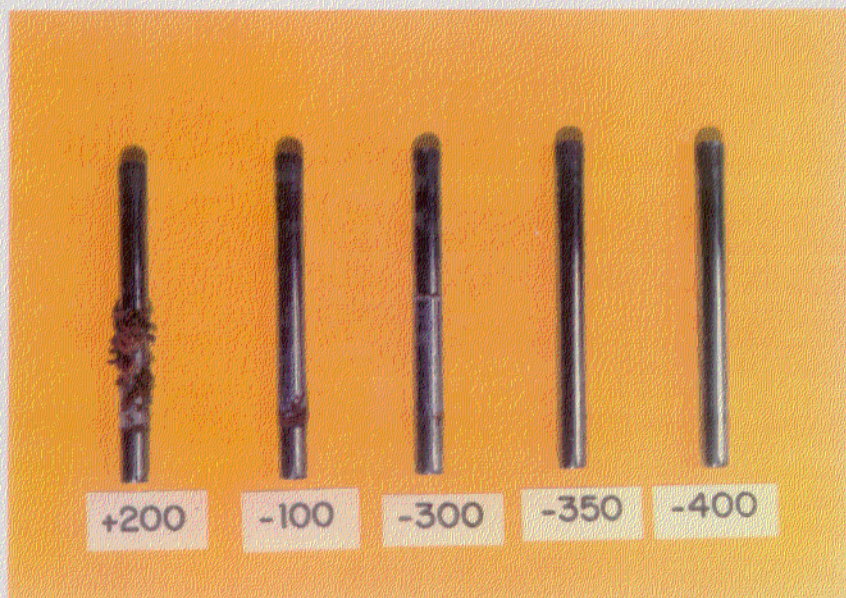
Fotografía 10.-

Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución desaireada y agitada de Ca(OH)_2 sat. + 0.2 K_2SO_4 .



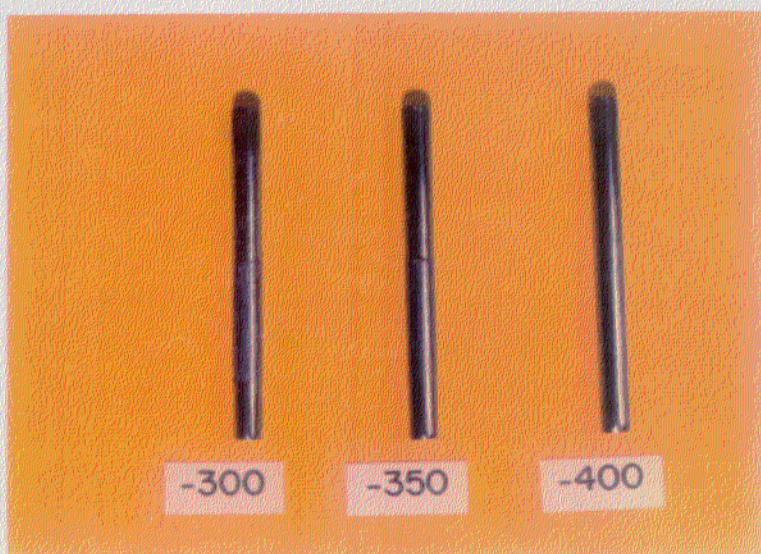
Fotografía 11.-

Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución aireada de Ca(OH)_2 sat. + 0.1 M K_2SO_4 .



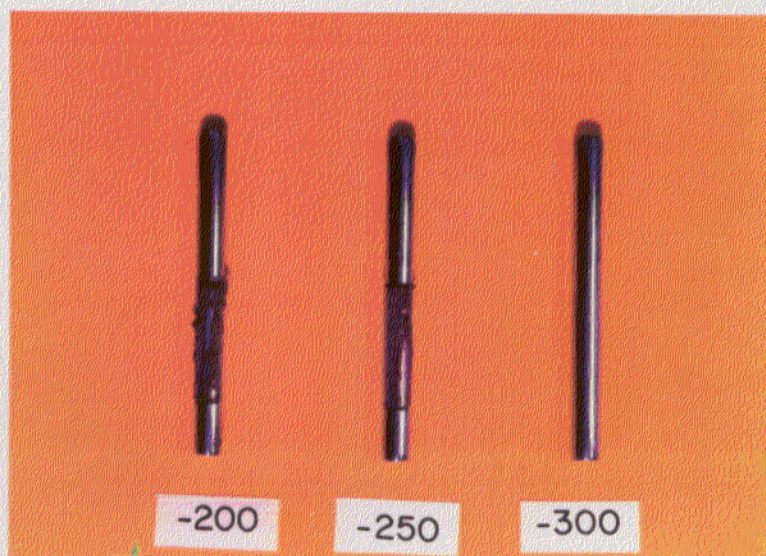
Fotografía 12.-

Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución desaireada y agitada de Ca(OH)_2 sat. + 0.1 M K_2SO_4 .



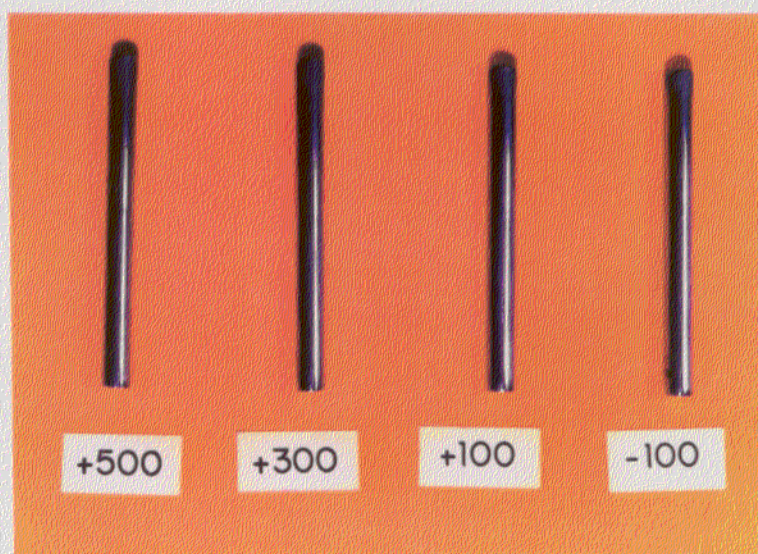
Fotografía 13.-

Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución aireada de Ca(OH)_2 sat. + 0.05 M K_2SO_4 .



Fotografía 14.-

Aspecto final de los aceros ensayados potenciostáticamente, en una disolución aireada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + 0.025 M K_2SO_4 .



Fotografía 15.-

Aspecto final de los aceros ensayados potenciostáticamente, en una disolución aireada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + 0.01 M K_2SO_4 .

IV.3. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS EN PRESENCIA DE NITRITOS (MEDIOS CARBONATADOS Y ALCALINOS CON SULFATOS)

Los estudios realizados en este medio, se hicieron en condiciones aireadas y en algunos casos en condiciones desaireadas.

La composición de las disoluciones ensayadas y el pH de las mismas se da en la tabla XI.

Tabla XI

0.05 M $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ + adición de	[M/L]	pH
Na_2CO_3	0.01	7.7 ± 0.1
NaHCO_3	0.05	6.9 ± 0.1
	0.1	6.9 ± 0.1
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat + K_2SO_4	0.01	—
	0.025	12.0 ± 0.1
	0.05	12.3 ± 0.1
	0.1	12.3 ± 0.1
	0.2	12.8 ± 0.1

IV.3.1. MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CORROSION (E_{corr})

Los ensayos realizados para ambos sistemas se hicieron en condiciones aireadas.

IV.3.1.1. RESULTADOS EN MEDIOS CARBONATADOS

En la figura 66 se representan los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) registrados durante el ensayo (45 días).

Los E_{corr} iniciales obtenidos tanto para las disoluciones con bicarbonatos, como las de carbonatos estaban alrededor de los 0 mV (ECS), indicativo de un estado de corrosión no activa. La tendencia hasta el final del ensayo, es un incremento hacia valores más positivos.

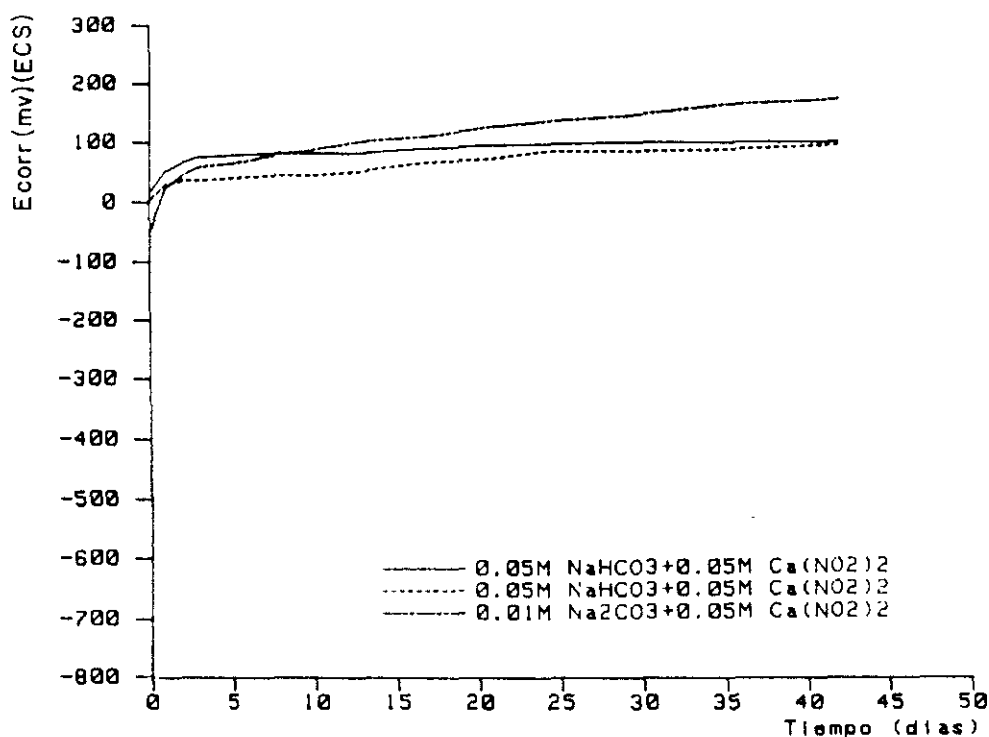


Figura 66.- Evolución del E_{corr} con el tiempo.

IV.3.1.2. RESULTADOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

En la figura 67 se dan valores del E_{corr} registrados para todas las concentraciones de K_2SO_4 .

Al igual que en ausencia de nitritos, aceros que se encontraban en la misma disolución (0.2 M), unos sufrieron ataque localizado y otros no.

Se observa ataque localizado en unos aceros y en otros no en la disolución de 0.2 M K_2SO_4 , siendo sus E_{corr} iniciales respectivos alrededor de unos -300 mV (ECS), cuando el acero se corroe decrece gradualmente hasta un valor de -450 mV, y cuando el acero se pasiva aumenta gradualmente hasta -170 mV, donde se estabilizan en dichos valores para cada caso, hasta el final del ensayo (30 días).

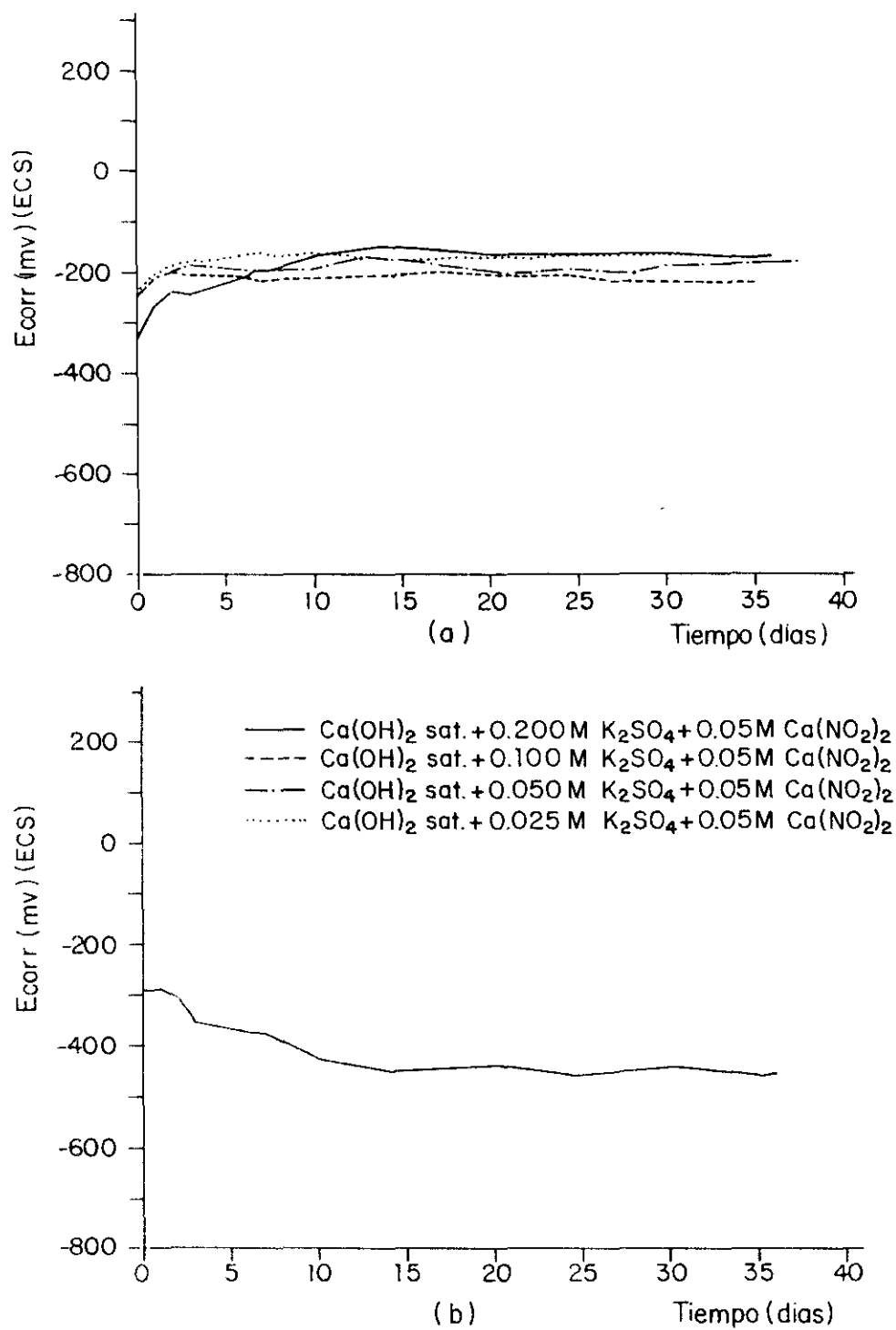


Figura 67.- Evolución del E_{corr} con el tiempo.

IV.3.2. MEDIDAS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION (I_{corr})

Los ensayos realizados en ambos medios, fueron hechos en condiciones aireadas.

IV.3.2.1. RESULTADOS EN MEDIOS CARBONATADOS

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 68, donde se registra la evolución de la velocidad de corrosión (I_{corr} , $\mu A/cm^2$), obtenidas a partir de los datos de R_p medidos durante el transcurso del ensayo.

En todos los casos estudiados, tanto en las disoluciones con carbonatos, como las que tenían bicarbonatos, se obtuvieron desde el comienzo del ensayo velocidades de corrosión por debajo de $0.2 \mu A/cm^2$. Alcanzando al final del ensayo un valor de I_{corr} cercano a $4 \times 10^{-2} \mu A/cm^2$ para los carbonatos y para los bicarbonatos valores cercanos a $0.1 \mu A/cm^2$.

Se aprecia el efecto del nitrito en la reducción de los valores de la velocidad de corrosión, al compararlo con las disoluciones en ausencia de $Ca(NO_2)_2$ (figura 31).

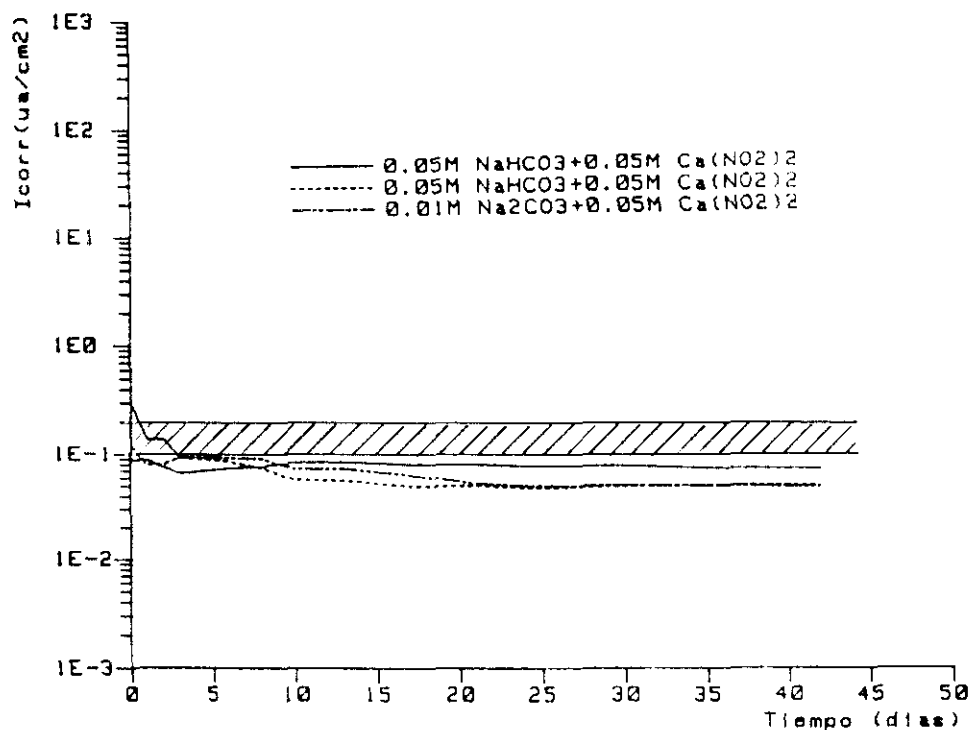


Figura 68.- Evolución de la I_{corr} con el tiempo.

IV.3.2.2. RESULTADOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

En la figura 69 se registran los valores medidos de la velocidad de corriente (I_{corr}), para todas las concentraciones de K_2SO_4 ensayadas.

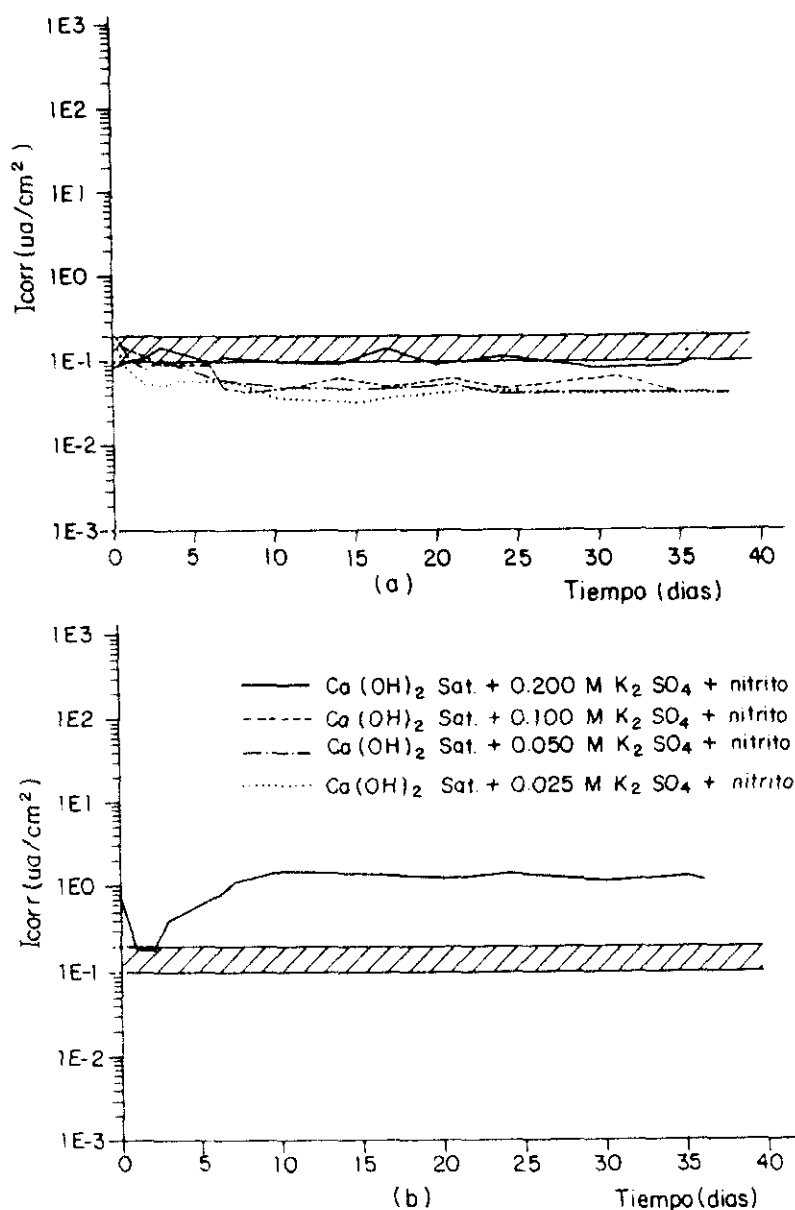


Figura 69.- Evolución de la I_{corr} con el tiempo.

Para todas las concentraciones ensayadas, excepto la de 0.2 M de K_2SO_4 , los valores de la velocidad de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$), medidos a lo largo de todo el tiempo de ensayo, están comprendidos por debajo del límite establecido ($0.2 \mu A/cm^2$), lo cual indica tendencia a la pasivación del acero en dichos medios.

En el caso de 0.2 M el acero se pasiva en unos casos (figura 69a) y en otros se corroe (figura 69b), se aprecia en estos casos que en el primer día tiene lugar un decrecimiento de la I_{corr} hasta valores comprendidos dentro del límite, pero al cabo de los 2 días, sufre un incremento brusco para a los 10 días estabilizarse en valores del orden de los $4 \mu A/cm^2$. La adición de nitrito permite la presencia de concentraciones de sulfatos superiores, sin que se produzca riesgo de corrosión.

IV.3.3. OBSERVACIONES VISUALES Y CORRELACION ENTRE LAS PERDIDAS GRAVIMETRICAS Y LAS CALCULADAS A PARTIR DE MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSION

IV.3.3.1. RESULTADOS EN MEDIOS CARBONATADOS.

Al finalizar el tiempo de ensayo los aceros fueron extraídos de las disoluciones y se apreció que la zona expuesta estaba sin restos de corrosión. Una vez decapados los aceros y pesados, se relacionaron las pérdidas gravimétricas con las electroquímicas, los resultados obtenidos se muestran en la figura 70. Las diferencias encontradas en los casos de 0.1 M $NaHCO_3$ y 0.01 M Na_2CO_3 , son debidas a la formación de productos de corrosión bajo la cinta.

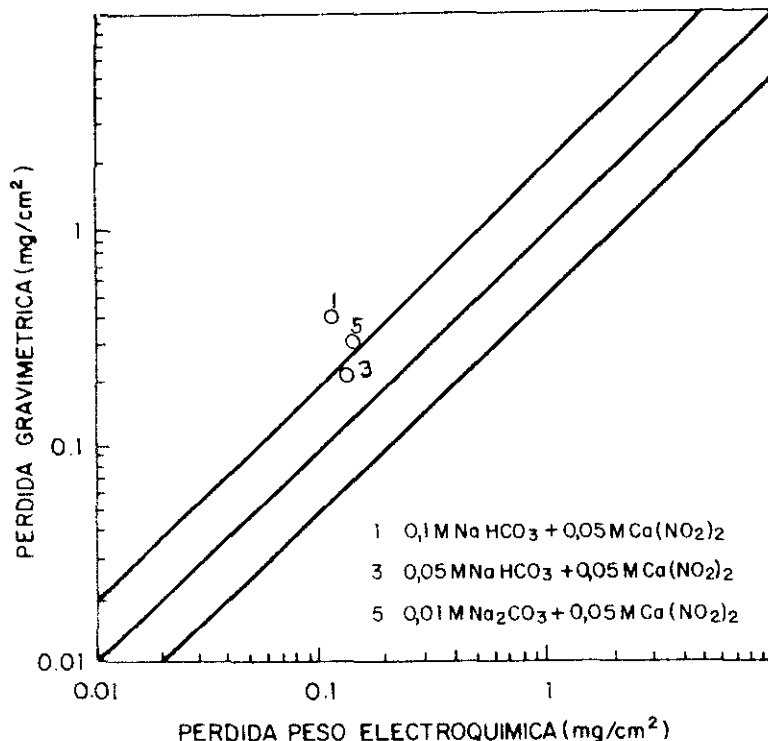


Figura 70.- Comparación entre los resultados gravimétricos y los obtenidos eletroquimicamente.

IV.3.3.2. RESULTADOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

En estas disoluciones se apreció un tipo de ataque localizado (corrosión en resquicio) en algunos casos para la concentración de 0.2 M K_2SO_4 , para las restantes disoluciones los aceros se pasivaron. Los productos de corrosión que se formaron en el acero a 0.2 M, fueron de un color negro verdoso más superficialmente y de color negro en el fondo del área atacada.

Una vez decapados los aceros y pesados, se relacionaron estas pérdidas gravimétricas con las electroquímicas. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 71.

En general, para las disoluciones en presencia de nitrito, cuando los aceros se pasivan, la concordancia obtenida es menor que la registrada en ausencia de éste.

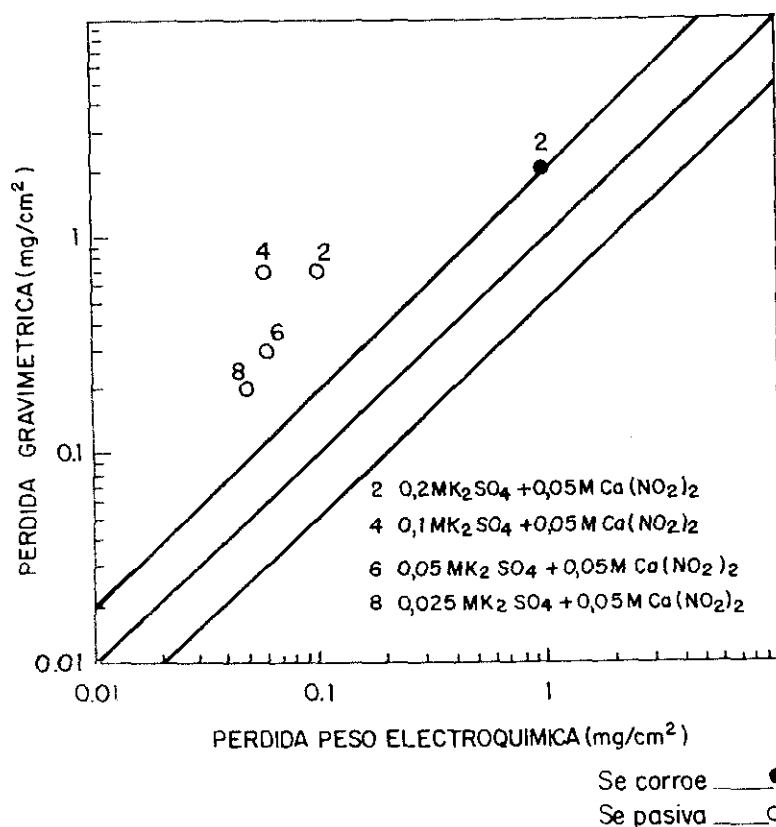


Figura 71.- Comparación entre los resultados gravimétricos y los obtenidos electroquímicamente.

IV.3.4. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIODINAMICAS

Las curvas fueron hechas a 1000 y 10 mV/min. de velocidad de barrido, para los medios estudiados y descritos en la tabla XI.

IV.3.4.1. RESULTADOS EN MEDIOS CARBONATADOS

Los ensayos en estos medios se hicieron en condiciones aireadas. En las figuras 72 a 74 se han representado los valores de intensidad obtenidos en un rango de potenciales que oscila entre -900 y +1300 mV (ECS).

a. Curvas a 1000 mV/min

Considerando el barrido en el sentido anódico para los aceros ensayados en disoluciones 0.1 M de NaHCO_3 , aparece un único pico anódico bien definido en la región entre -400 y 0 mV (figura 73), mientras que para 0.05 M aparece primero un hombro entre -400 y -275 mV y seguido un pico hasta +100 mV (figura 72). Para ambas concentraciones de NaHCO_3 , una vez formados los picos anódicos, las densidades de corriente se hacen muy bajas, lo que podría indicar la formación de un óxido con propiedades pasivantes, el hombro que aparece a 0.05 M puede significar un producto capaz de reducirse a mayores potenciales y convertirse en otro óxido. A potenciales más positivos, las densidades de corriente se mantienen bajas hasta alcanzar los +1200 mV (ECS), donde se observa un aumento brusco de ésta asociado con el desprendimiento de oxígeno, según el diagrama de Pourbaix, a los pH ensayados.

Comparando estos resultados con la ausencia de nitrito, se observa que: para 0.1 M aparecen picos en las mismas regiones de potencial, aunque en presencia de nitrito hay un ligero descenso de la intensidad. En la de 0.05 M se aprecian variaciones más significativas: un desplazamiento hacia valores más negativos del pico anódico, una reducción considerable de la intensidad del pico (de 5040 a 282 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y una mejor definición del hombro.

Para los aceros ensayados en la disolución de 0.01 M Na_2CO_3 (figura 74), se aprecia la aparición de un pico anódico de baja intensidad en la región de -480 mV (ECS). En ausencia de NO_2^- se observa: un desplazamiento del rango de aparición del pico (en unos 100 mV) hacia valores más negativos, un ligero descenso de la intensidad del pico y la desaparición del pico que ocurría a +1100mV, en ausencia de nitrito.

b. Curva a 10 mV/min

En el caso del barrido lento, se observa en presencia de bicarbonatos (figuras 72 y 73), la aparición de un pico anódico, el cual se desplaza hacia valores más negativos y aumenta ligeramente en intensidad, al aumentar la concentración de NaHCO_3 . La intensidad de este pico ha disminuido significativamente aquí, respecto de la ausencia de NO_2^- .

Para las disoluciones de carbonato (figura 74), la densidad de corriente se mantiene siempre en valores muy bajos. En estas disoluciones desaparece el pico que se formaba a +1100 mV.

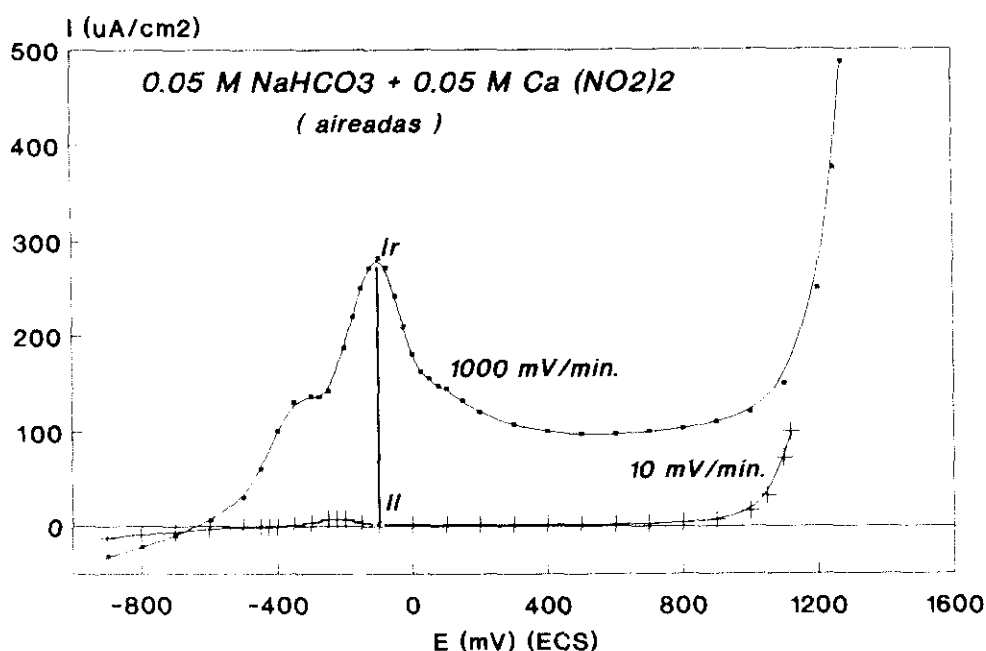


Figura 72.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

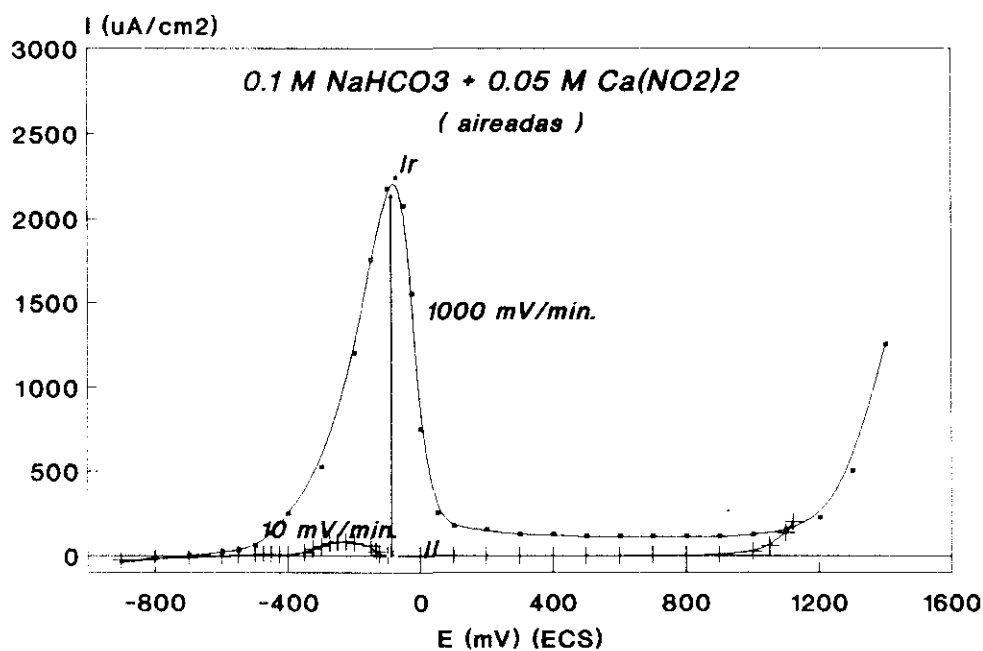


Figura 73.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

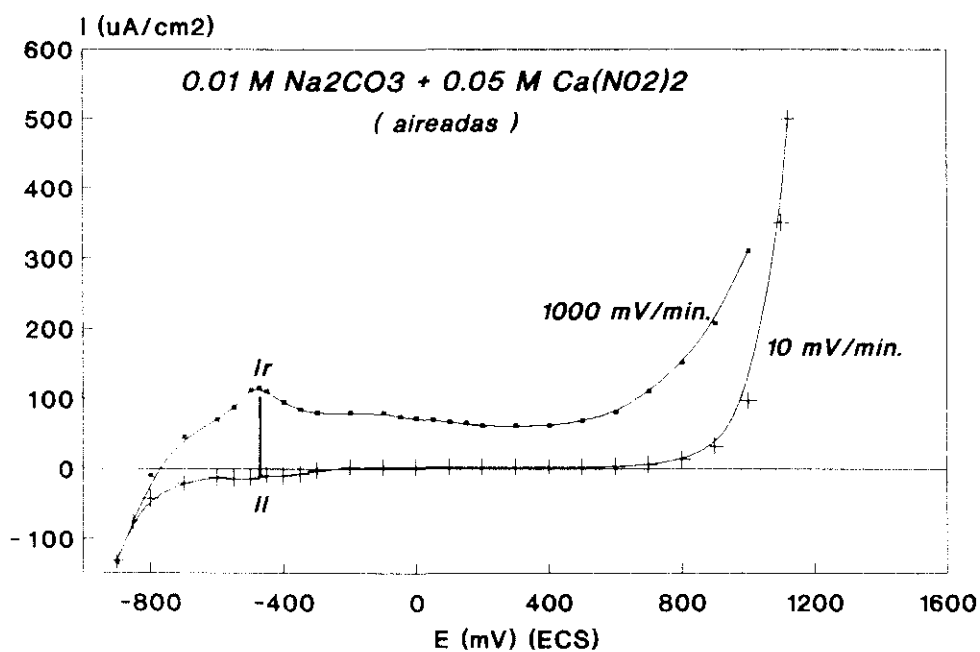


Figura 74.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

c. Comparación entre las curvas de polarización a 1000 y 10 mV/min

En las figuras 72 a 74 se han representando las curvas a 1000 y 10 mV para cada sistema estudiado, para facilitar la comparación de las regiones de potenciales de aparición de los picos y ver si pueden coexistir zonas de elevada actividad, con zonas de pasividad.

En la tabla XII se representan los rangos de potenciales de dichas regiones, así como los valores de intensidad máxima I_R (curva barrido rápido) y lenta I_L (curva barrido lento), también los valores de $\Delta I = I_R - I_L$ y $\Delta I/I_L$, para cada una de las disoluciones ensayadas

Tabla XII

Disolución + 0.05 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	E act/pasi (mV) (ECS)	I_R ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ΔI ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$\Delta I/I_L$
0.5 M NaHCO_3	-150 a -50	282	2	280	140
0.1 M NaHCO_3	-150 a -50	2237	3	2234	745
0.01 M Na_2CO_3	-500 a -450	115	-10	125	13

Se observa que sólo en la disolución de bicarbonato a 0.1 M, se cumple que $I_R > 1\text{mA}/\text{cm}^2$ y que el valor de $\Delta I/I_L$ está cercano al valor de 1000, por lo que según lo propuesto por Parkins (234), es en estas condiciones donde podrían presentarse problemas de CBT.

Es de señalar que si bien en las disoluciones ensayadas sin nitrito (tabla IV), era a la concentración 0.05 M NaHCO_3 la que de forma más aproximada cumplía los requisitos propuestos por Parkins para que aparezca CBT, en éste apartado esto sólo ocurre para la concentración 0.1 M NaHCO_3 .

IV.3.4.2. RESULTADOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

En esta ocasión los ensayos de las disoluciones descritas en la tabla XI, se hicieron en condiciones aireadas y desaireadas. A unas velocidad de barrido de 1000 y 10 mV/min.

a. RESULTADOS OBTENIDOS EN CONDICIONES AIREADAS

- Curvas a 1000 mV/min

Los resultados se dan en las figuras 75-79, para cada concentración de sulfato ensayada.

Para las concentraciones de 0.05, 0.025 y 0.01 se aprecia la aparición de un hombro o pico anódico poco definido a +100 mV, de similar intensidad, seguido de un plató que se extiende hasta + 600 mV. Algo similar ocurre para la disolución 0.1 M, pero con mayores intensidades. Para la disolución 0.2 M aparece un pico de mayor intensidad que los anteriores y mejor definido, hasta -600 mV.

Estos resultados respecto de los obtenidos en ausencia de nitrito, indican un ligero desplazamiento de los potenciales de aparición de los picos hacia valores más positivos, excepto para 0.2 M que se produce el efecto contrario. Las intensidades en general tienden a aumentar en presencia de NO_2^- .

- Curvas a 10 mV/min

En las mismas figuras, se aprecia que no existen diferencias entre las curvas registradas a diferentes concentraciones de K_2SO_4 . En todos los casos se obtienen valores de densidades de corriente muy bajas hasta potenciales de +600 mV (ECS), donde ocurre un aumento brusco de ésta, lo cual está asociado con el desprendimiento de oxígeno. Los resultados son similares a los obtenidos en los ensayos realizados sin adición de nitrito.

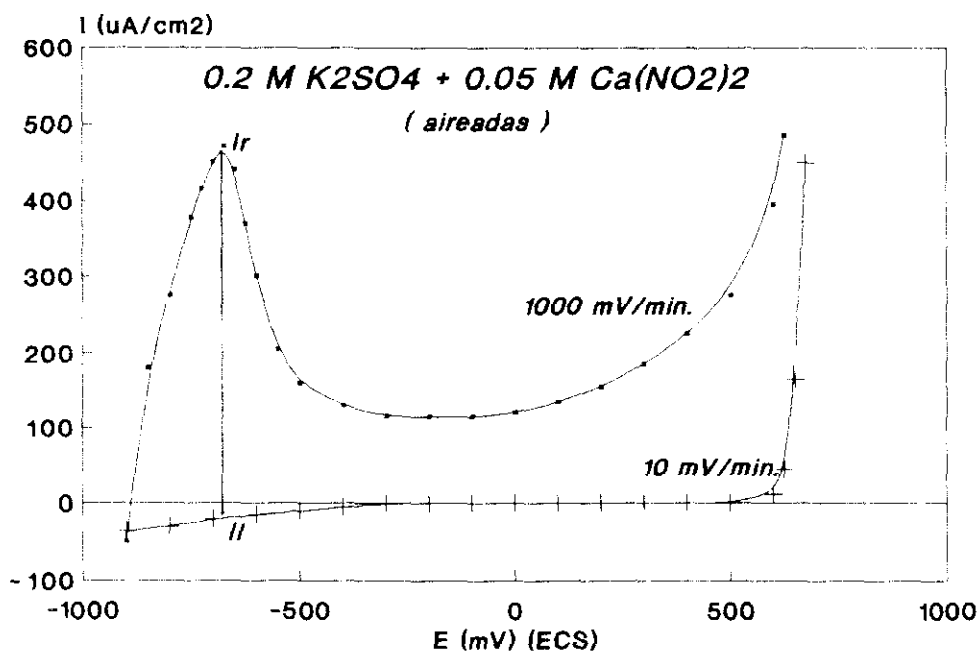


Figura 75.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

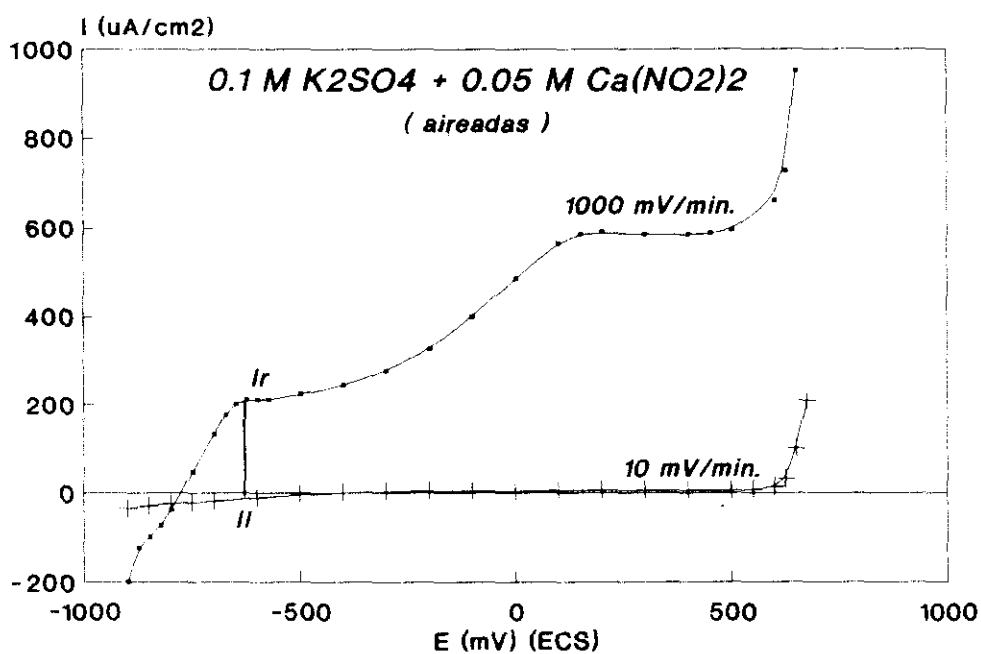


Figura 76.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

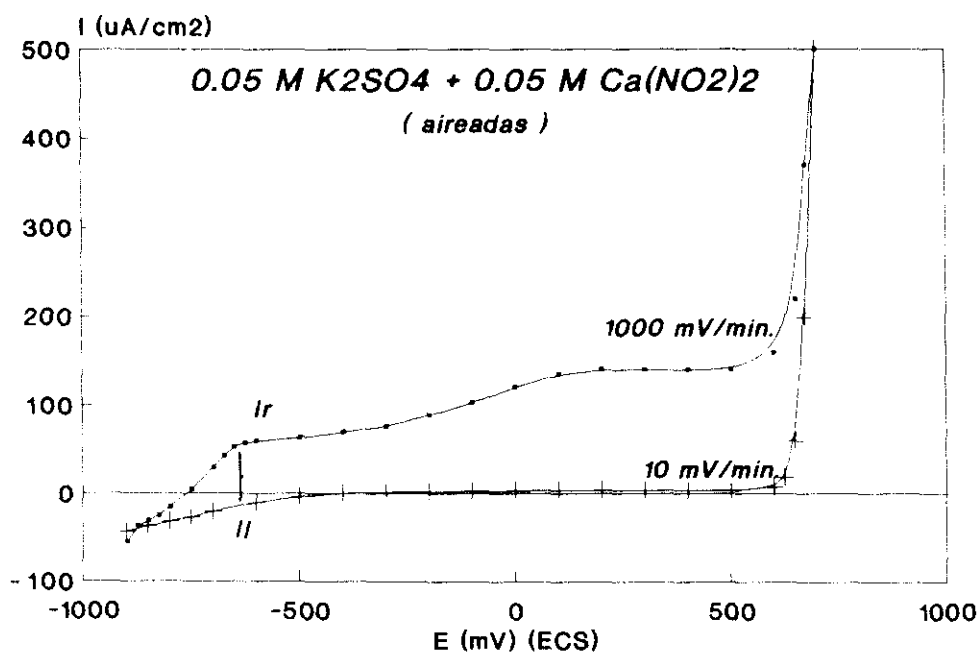


Figura 77.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

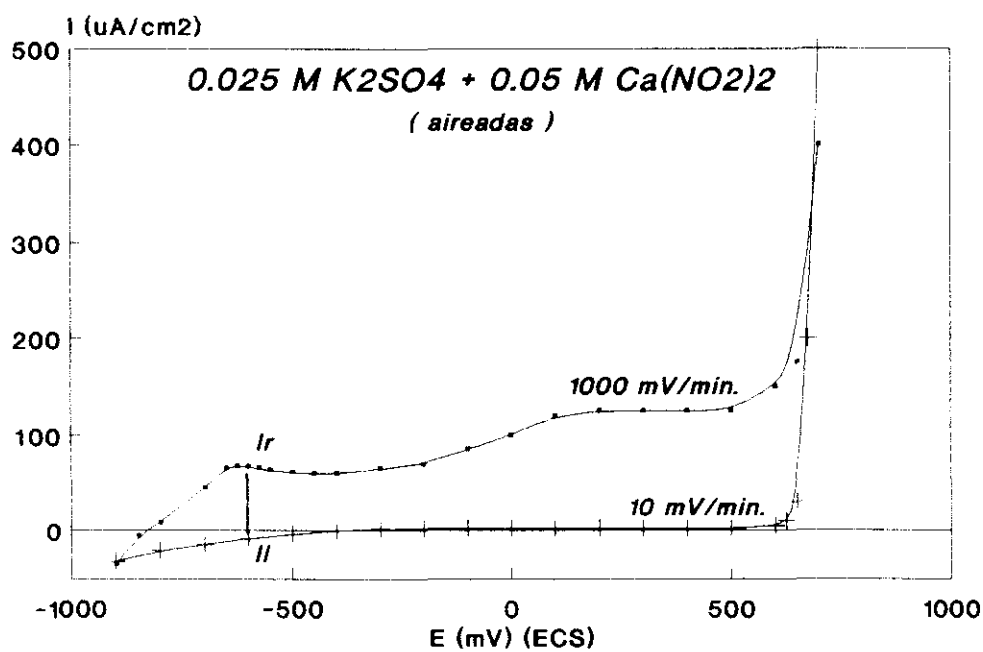


Figura 78.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

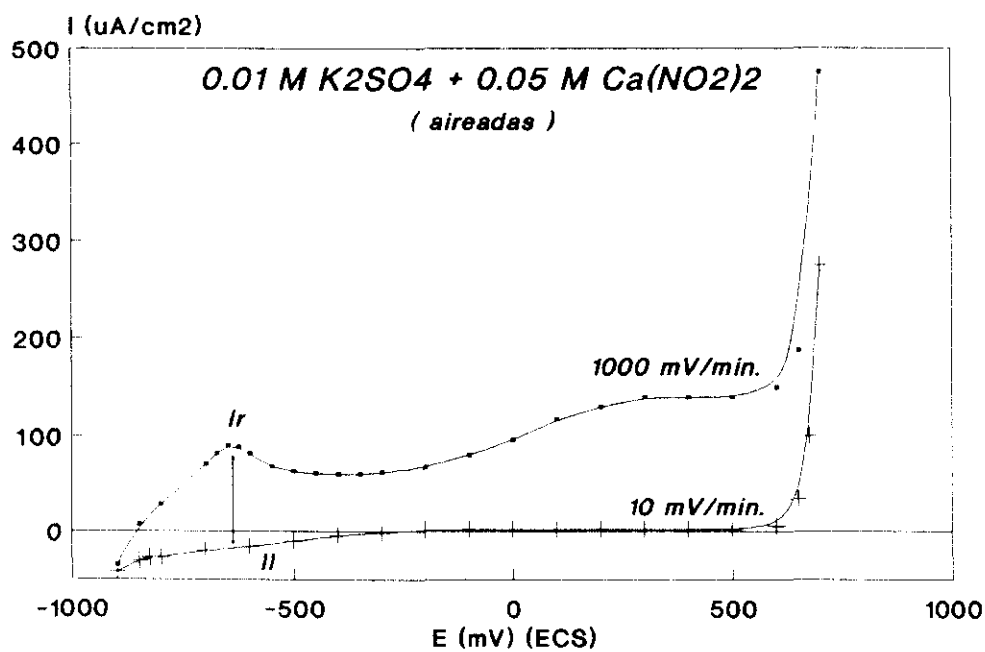


Figura 79.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

- Comparación entre las curvas de polarización a 1000 y 10 mV/min.

Las regiones de potencial donde pudieran coexistir zonas de elevada actividad, con zonas de pasividad, se extraen al comparar las curvas a 1000 y 10 mV/min. En la tabla XIII, se dan las regiones de potencial donde esto ocurre, también los valores de I_r , I_l , $\Delta I = I_r - I_l$ y $\Delta I/I_l$, obtenidos para las disoluciones ensayadas.

Tabla XIII

K_2SO_4 M/L + 0.05 M $Ca(NO_2)_2$	E act/pasi (mV) (ECS)	I_r ($\mu A/cm^2$)	I_l ($\mu A/cm^2$)	ΔI ($\mu A/cm^2$)	$\Delta I/I_l$
0.2	-800 a -600	470	17	487	29
0.1	-700 a -500	210	-15	225	15
0.05	-700 a -500	57	-15	72	5
0.025	-700 a -500	68	-10	78	8
0.01	-700 a -500	90	-17	107	6

Se aprecia en general una disminución de los valores de $\Delta I/I_l$, a medida que decrece la concentración.

En ninguna de las disoluciones ensayadas, se cumplen los requisitos de que $I_r > 1 \text{ mA/cm}^2$ y $\Delta I/I_l > 1000$, para que exista una cierta susceptibilidad a la CBT según Parkins (234). Se aprecian valores de $\Delta I/I_l$ muy parecidos a los obtenidos en las disoluciones en ausencia de nitrito (Tabla VIII).

b. RESULTADOS OBTENIDOS EN CONDICIONES DESAIREADAS.

- Curvas a 1000 mV/min.

Los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 1000 mV/min., se representa en la figuras 80 a 84.

Se observa la aparición de un pico anódico que muestra una ligera tendencia a desplazarse hacia valores más positivos

al decrecer la concentración en SO_4^{2-} , a excepción de 0.01 M que aparece en la misma región de potencial que el de 0.2 M. Los picos están algo mejor definidos que en condiciones aireadas.

En general la intensidad del pico desciende al disminuir la concentración de sulfatos en el medio, excepto para 0.05 M donde da un valor más bajo del que cabría esperar, pero la intensidad es menor que en aireadas, por otro lado la intensidad de picos es a su vez menor respecto de los resultados obtenidos en ausencia de éste, aunque el rango de aparición es parecido.

- **Curvas a 10 mV/min.**

En las mismas figuras, se representan también los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 10 mV/min.

Donde no se aprecian diferencias para las curvas obtenidas a cada concentración, siendo además similares a las realizadas en condiciones aireadas, tanto en presencia como en ausencia de nitrito.

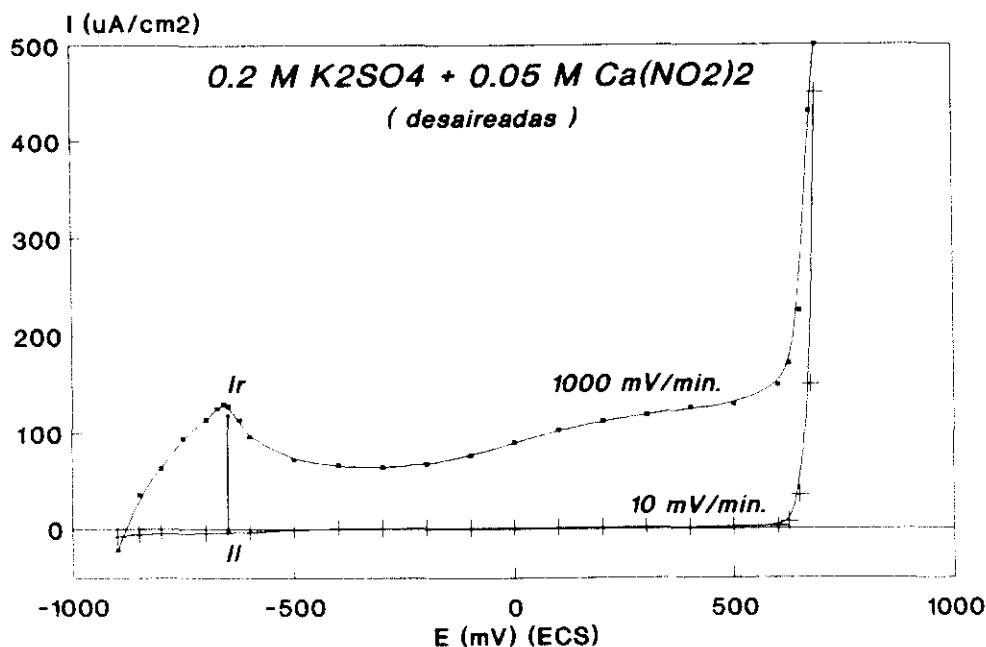


Figura 80.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

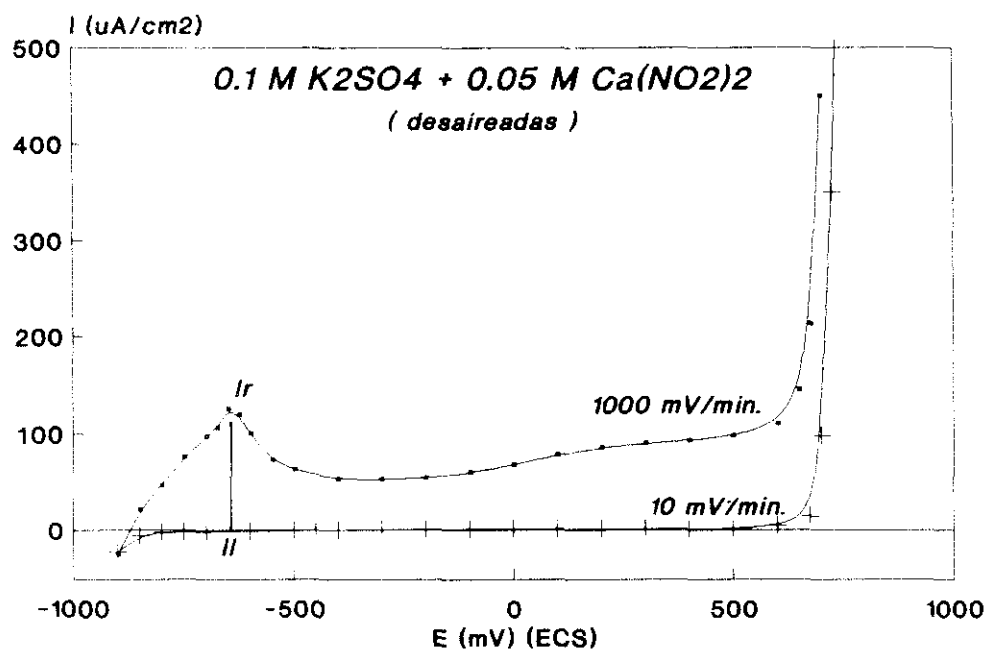


Figura 81.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

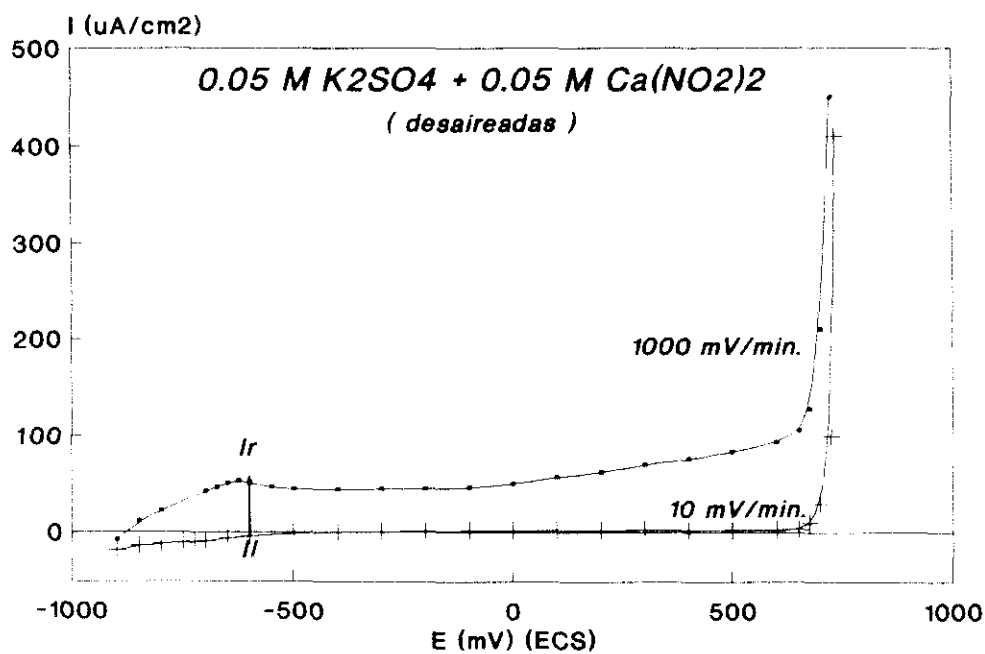


Figura 82.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

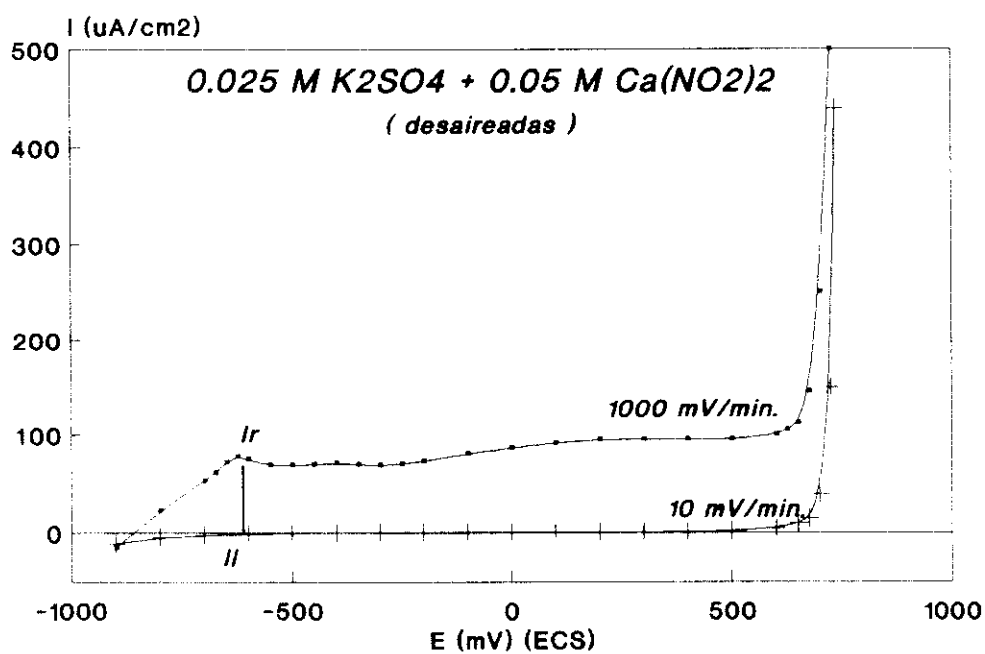


Figura 83.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

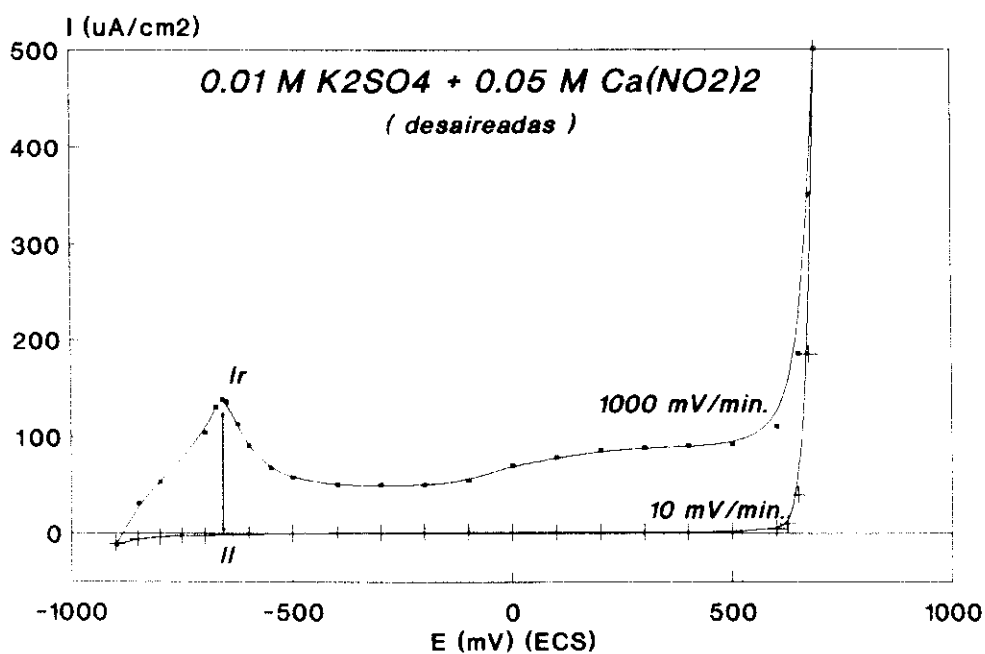


Figura 84.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

- Comparación de las curvas a 1000 y 10 mV/min.

En las figuras 80 a 84, se representan los resultados obtenidos de las curvas a 1000 y 10 mV/min., para facilitar la comparación entre ambas.

Las regiones de potenciales en las cuales coexisten zonas de mayor actividad con zonas de pasividad, se encuentran comprendidas en el rango entre -725 a -575 mV (ECS), para todas las concentraciones estudiadas. Los valores de los rangos de potenciales donde pueden coexistir dichas zonas, así como los valores de I_R , I_L , $\Delta I = I_R - I_L$ y $\Delta I/I_L$, para las disoluciones estudiadas, se dan en la tabla XIV.

Tabla XIV

K_2SO_4 M/L + 0.05 M $Ca(NO_2)_2$	E act/pasi (mV) (ECS)	I_R ($\mu A/cm^2$)	I_L ($\mu A/cm^2$)	ΔI ($\mu A/cm^2$)	$\Delta I/I_L$
0.2	-725 a -575	130	-3	133	44
0.1	-725 a -575	125	-3	128	43
0.05	-725 a -575	53	-5	58	12
0.025	-725 a -575	78	-3	81	27
0.01	-725 a -575	137	-3	140	47

Los valores de ($\Delta I/I_L$) mayores, que cuando se trabajó en condiciones aireadas (Tabla XIII), para todas las concentraciones estudiadas y menores que los obtenidos en las mismas condiciones (desaireadas) pero en ausencia de nitrito (Tabla IX).

Como resumen de los resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas a las diferentes concentraciones de SO_4^{2-} , aireadas y desaireadas, y sin o con nitrito se extrae que: en ninguno de los casos estudiados se cumple fielmente los requisitos propuestos por Parkins (234), para poder predecir una cierta susceptibilidad a la CBT en estos medios.

Sin embargo, de los valores máximos registrados para las intensidades de los picos I_R , sobresale el correspondiente a la concentración de 0.2 M, sin y con adición de nitrito, en las cuales se obtiene valores de I_R de 373 y 470 $\mu A/cm^2$ respectivamente.

Por lo que se plantea realizar los ensayos a dicha concentración, para comprobar la existencia o no del riesgo a la CBT. Eligiendo además entre las otras concentraciones alguna en concreto, para poder estudiar la influencia de la concentración de sulfato.

IV.3.5. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTATICAS Y OBSERVACION VISUAL DE LOS ACEROS ENSAYADOS.

Los ensayos se realiza en disoluciones alcalinas conteniendo sulfatos en concentraciones de 0.2 y 0.1 M, en condiciones aireadas y el tiempo de duración fue de 24 horas.

Los resultados se presentan en las figuras 85 y 86. Se observa cómo a los potenciales ensayados: 0, +100 y +200 los valores registrados de la densidad de corriente decrecen bruscamente en el transcurso de la primera hora, para luego decrecer más gradualmente, y a partir de las 10 primeras horas se estabilizan en valores de 10^{-5} mA/cm², hasta el final del ensayo (24 horas).

Los valores registrados de la densidad de corriente a las 24 horas (cuando se ha estabilizado), en función del potencial de ensayo, se representa en la figura 87. Donde se aprecia que los valores obtenidos de la densidad de corriente son muy bajos, lo cual indica que los aceros estudiados en estos medios, tienden a pasivarse. Siendo a su vez dichos valores muchos menores (en unos 5 ordenes de magnitud) que los resultados obtenidos en las disoluciones en ausencia de nitrito.

OBSERVACIONES VISUALES

En los aceros ensayados, no se observaron productos de corrosión sobre la superficie del metal, en contacto directo con la disolución. Al finalizar el ensayo, los aceros fueron decapados observándose la superficie expuesta de un color gris mate.

a) 0.2 M K₂SO₄ + 0.05 M Ca(NO₂)₂ (aireada)

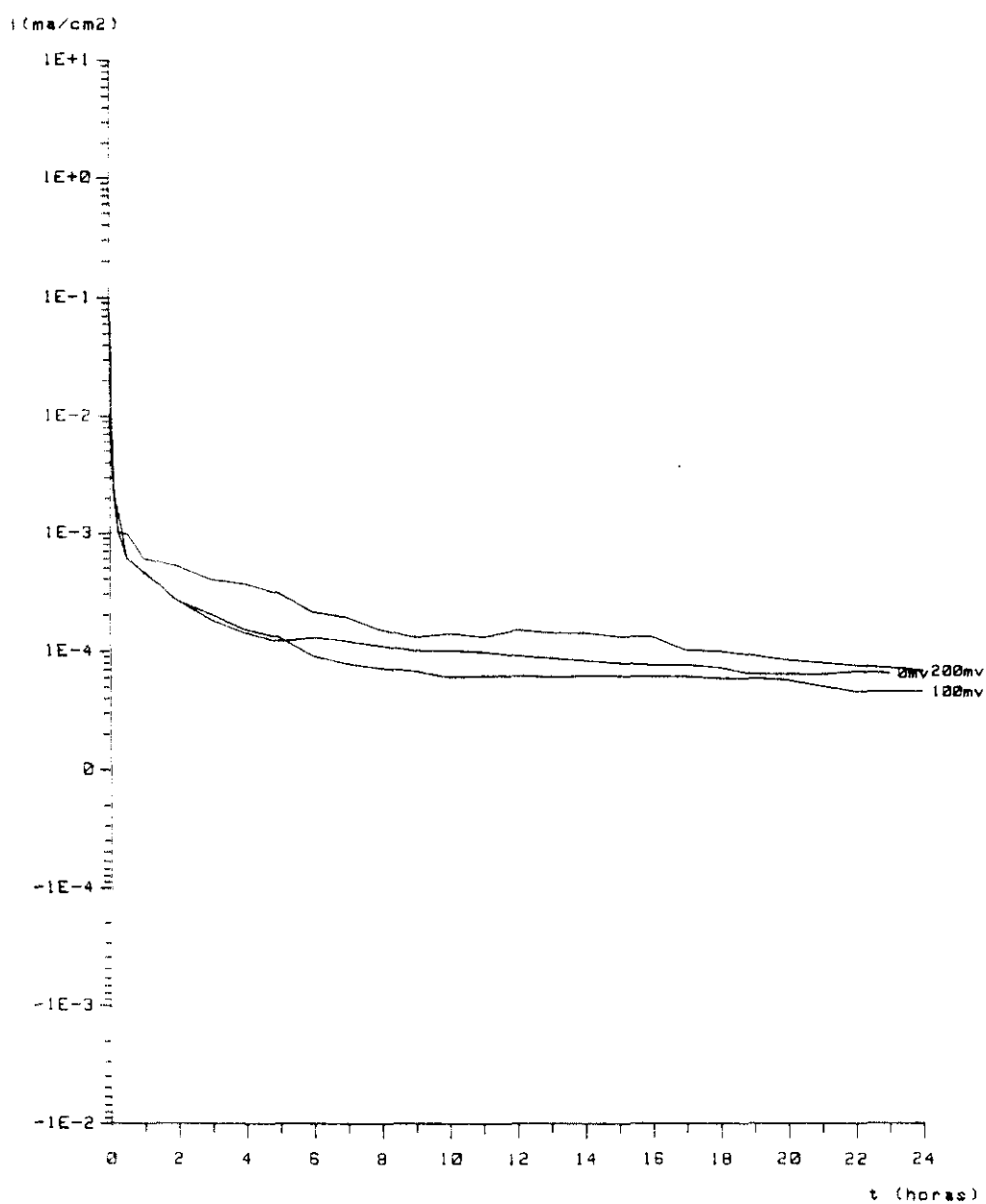
Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
0	sin ataque
+100	sin ataque
+200	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados, se aprecia en la fotografía 16.

b) 0.1 M K₂SO₄ + 0.05 M Ca(NO₂)₂ (aireada)

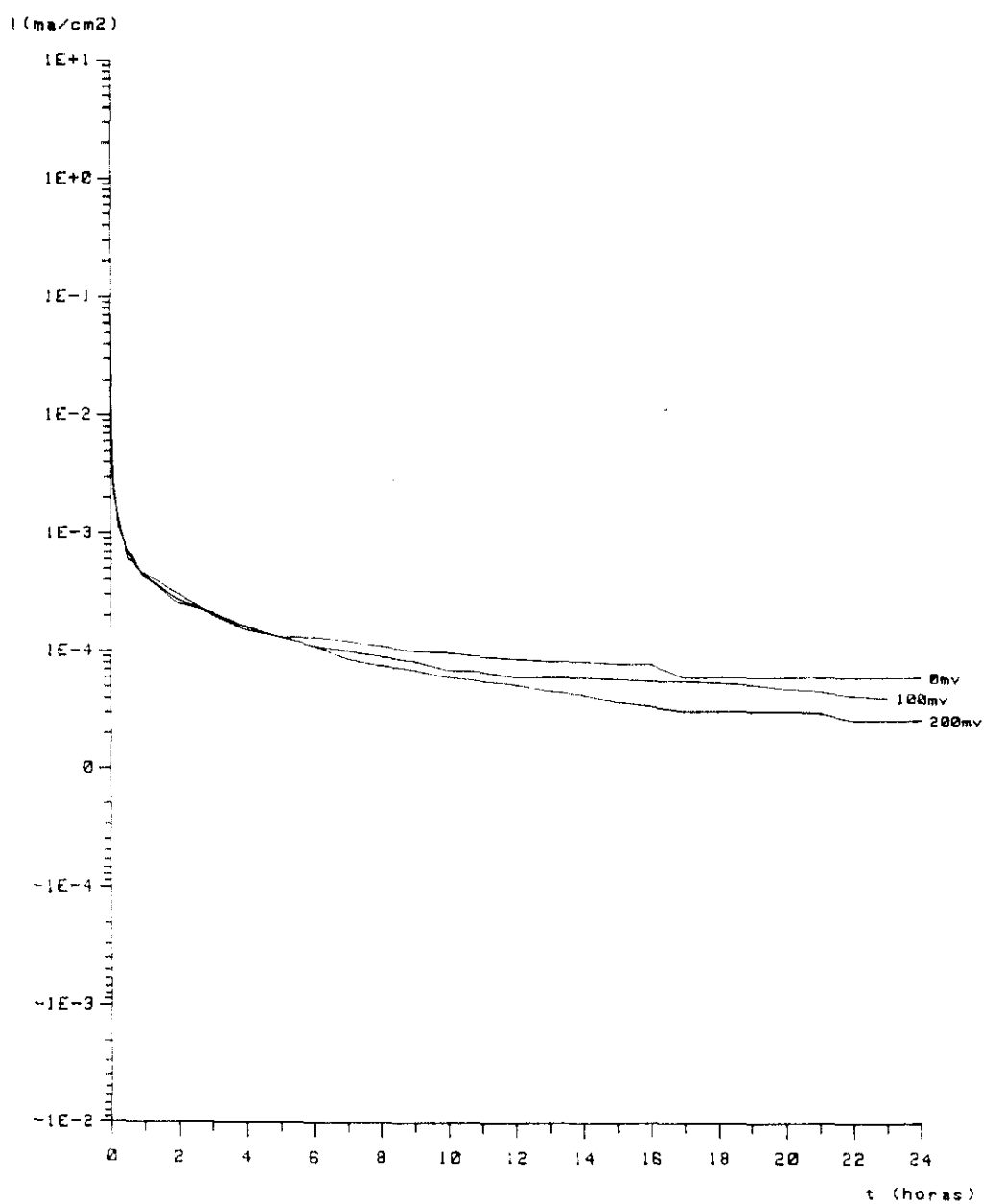
Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
0	sin ataque
+100	sin ataque
+200	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados, se aprecia en la fotografía 17.



Ca(OH)₂ SAT+0.2M K₂SO₄+0.05M Ca(NO₂)₂ AIREADA

Figura 85.- Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.



Ca(OH)_2 SAT+0.1M K_2SO_4 +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$ AIREADA

Figura 86.- Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.

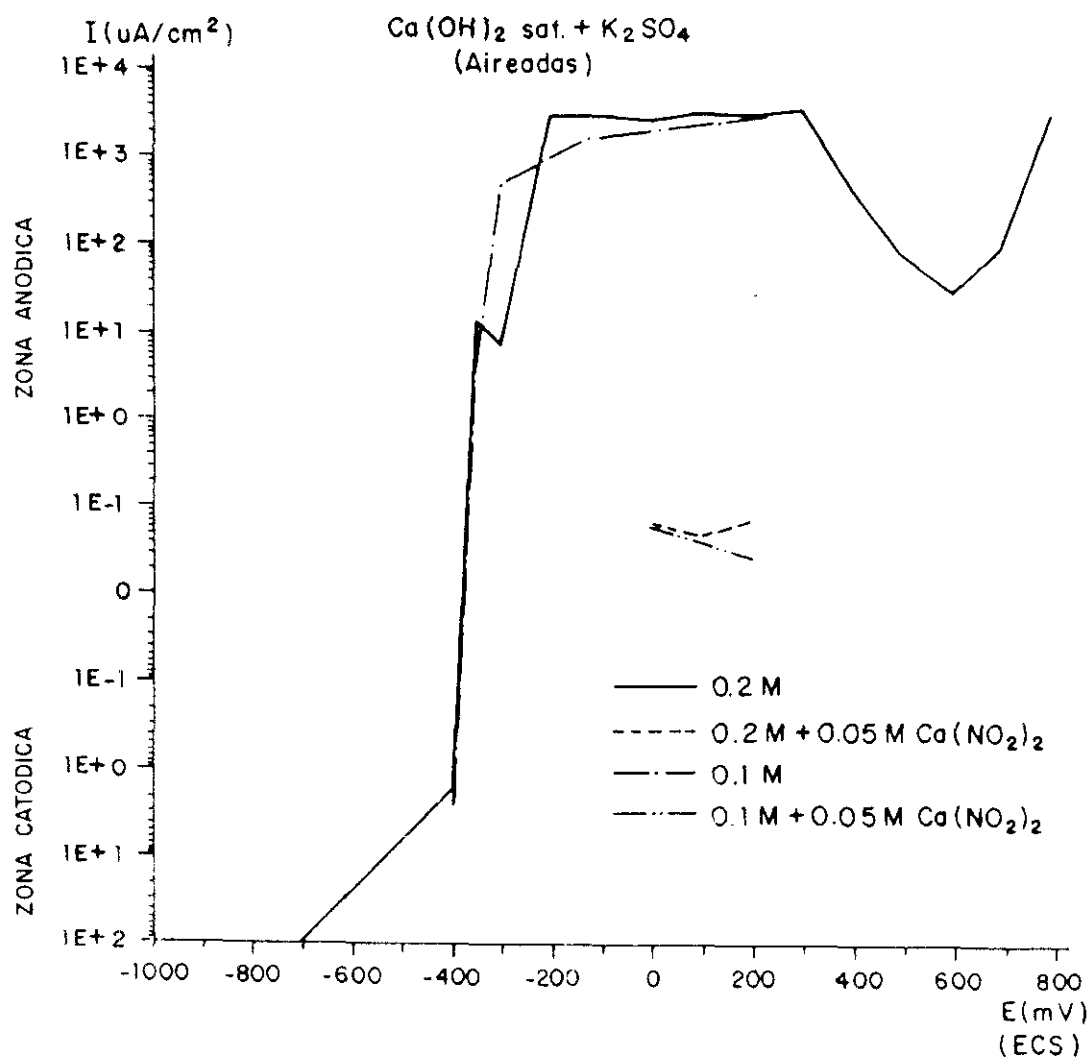
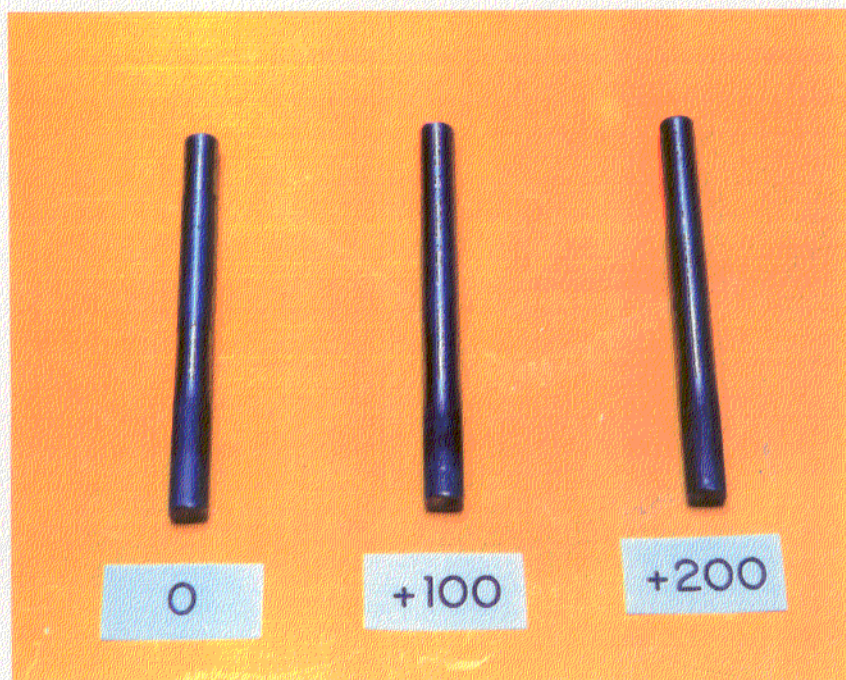
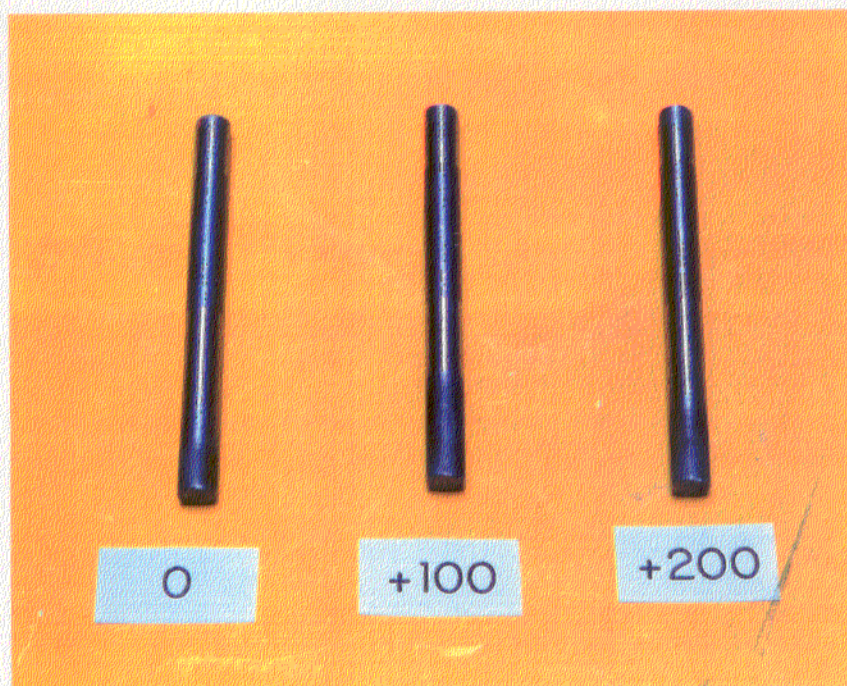


Figura 87.- Registro de la Intensidad de corriente a las 24 horas para cada potencial.



Fotografía 16.-

Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución aireada de Ca(OH)_2 sat. + $0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$ + $0.05\text{M Ca(NO}_2)_2$.



Fotografía 17.-

Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente en una disolución aireada de Ca(OH)_2 sat. + $0.1\text{M K}_2\text{SO}_4$ + $0.05\text{M Ca(NO}_2)_2$.

ABRIR IV.4. Resultados de los...

